

## **Simulation de la filtration frontale de suspensions colloïdales**

BESSIERE Yolaine, BACCHIN Patrice \*

Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex 09

### **Résumé**

Les procédés de filtration par membrane se sont beaucoup développés ces dernières années, notamment dans la production d'eau potable. Leur principale limitation dans ce secteur d'activité réside dans le colmatage, c'est-à-dire l'accumulation de matière à la surface de la membrane. Un des enjeux dans ce domaine est de pouvoir proposer des outils prédictifs de façon à anticiper et adapter la conduite des procédés. Dans ce cadre, une approche théorique est développée de façon à décrire l'accumulation de dispersions colloïdales à la surface d'une membrane lors de filtrations frontales menées à flux constant. La pression osmotique colloïdale est utilisée pour modéliser le comportement spécifique des colloïdes dans toute la gamme de concentration rencontrée au cours de la filtration – depuis une phase dispersée jusqu'à la formation et la croissance d'un dépôt –. Les simulations transitoires de la filtration permettent alors de décrire la formation d'un dépôt comme la conséquence directe d'une polarisation de concentration trop importante. La transition critique entre le mécanisme de polarisation de concentration et de dépôt est analysée et fait apparaître l'existence de conditions opératoires permettant de limiter la formation de dépôt. Les conséquences sur la conduite du procédé notamment par l'utilisation de séquences de rinçage sont brièvement discutées.

**Mots-clés :** simulation, membrane, colmatage, colloïdes

### **1. Introduction**

Les procédés de filtration trouvent leur principale limitation dans l'accumulation de matière dans ou sur la membrane. Dans le cas de l'ultrafiltration ou la microfiltration, les colloïdes prennent une part importante dans le phénomène du colmatage de surface. Le colmatage de la membrane par une fraction colloïdale peut être alors interprété par des mécanismes très différents : par la polarisation de concentration qui permet de décrire l'accumulation de petits composés ou par la formation de dépôt entraînant une résistance supplémentaire qui traduit le comportement des particules. Or il a été montré que ces deux mécanismes peuvent intervenir lors de la filtration de suspensions colloïdales, le dépôt résultant directement d'une polarisation de concentration trop poussée (Chen et al., 1997). Ces deux phénomènes peuvent intervenir de façon concomitante au cours d'une filtration et doivent donc être pris en compte dans les modélisations du phénomène de colmatage utilisées lors des simulations du procédé de filtration. Afin de modéliser ces différents mécanismes de colmatage, il est nécessaire de disposer de données sur les propriétés de la dispersion à la fois en phase dispersée (lors de la polarisation de concentration) mais aussi en phase condensée (lors de la formation d'un dépôt). Le modèle développé dans ce papier repose sur la pression colloïdale (Bacchin et al., 2002) - regroupant les notions de pression osmotique (en phase dispersée) et de pression de compression (en phase condensée) - qui est utilisée pour déterminer la diffusion des colloïdes dans le gradient de concentration au voisinage de la membrane. Ces données caractéristiques du transport des colloïdes à la surface de la membrane sont utilisées dans une équation de continuité permettant de décrire l'accumulation de matière en régime transitoire à la surface de la membrane. La simulation de l'accumulation permet alors d'obtenir des profils de concentration en fonction du temps (ou du volume filtré) mais aussi le volume filtré critique défini comme le volume filtré (ou le temps) conduisant à la formation d'un dépôt à la membrane. La sensibilité de la simulation aux différents paramètres sera analysée et les conséquences sur la gestion de la filtration discutées.

---

\* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : [bacchin@chimie.ups-tlse.fr](mailto:bacchin@chimie.ups-tlse.fr)

## 2. Description des modèles et des simulations

La simulation du transfert de matière à la membrane nécessite une bonne description des propriétés de la suspension dans toute la gamme de concentration mise en jeu lors d'une opération de filtration. Sont ici présentés à la fois le modèle utilisé pour décrire l'évolution des propriétés d'une suspension colloïdale (en l'occurrence dans notre étude, il s'agit d'une dispersion colloïdale de particules de latex PVC de 120 nm de diamètre) et les équations permettant d'établir les bilans en filtration frontale, c'est-à-dire dans un régime transitoire.

### 2.1 Modélisation des propriétés de la suspension

La complexité de la description des propriétés des suspensions colloïdales réside dans leur différence de comportement selon la concentration du milieu. Deux paramètres apparaissent alors pertinents pour décrire de façon continue toute la gamme de fraction volumique rencontrée au cours d'une opération de filtration : la pression colloïdale  $\Pi(\phi)$ , qui permet de décrire les propriétés du milieu à l'équilibre et la diffusion collective  $D(\phi)$ , relative au transport des colloïdes dans un gradient de concentration.

#### 2.1.1 Pression colloïdale

La pression colloïdale peut être mesurée expérimentalement (Espinasse, 2003) sur une large gamme de concentration. De telles mesures font apparaître une fraction volumique critique qui permet de décrire la transition entre des colloïdes sous forme dispersée (pour  $\phi < \phi_{crit}$ ) et sous forme condensée (pour  $\phi > \phi_{crit}$ ). Un lissage de ces résultats expérimentaux a été réalisé sur l'ensemble de la gamme de concentration avec deux fonctions continues au premier ordre :

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

La relation utilisée dans ce travail pour décrire l'évolution de pression osmotique avec la fraction volumique en deçà de sa valeur critique traduit une succession de loi puissance sur la gamme de concentration avec la forme suivante :

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

Cette relation a pour fonction dérivée associée :

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

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

au-delà de la fraction volumique critique, la pression osmotique est exprimée par l'Equation 3 basée sur une loi puissance (Eberl et al., 1995). Cette relation tend vers l'infini pour un empilement compact à savoir  $\phi_{cp} = 0,74$  tout en assurant la continuité avec la Fonction (1) et avec sa dérivée première (Equation 2).

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

et sa fonction dérivée associée :

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

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

### 2.1.2 Diffusion

L'approche utilisée ici pour décrire la diffusion des colloïdes dans un gradient de concentration (diffusion collective) est basée sur la loi généralisée de Stokes Einstein. Cette approche relie l'évolution du coefficient de diffusion avec la fraction volumique à la pression colloïdale exercée par la suspension (Van den Broeck et al., 1981) : la diffusion collective étant proportionnelle à la dérivée de la pression osmotique par la fraction volumique selon

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

où  $V_p$  et  $r_p$  sont respectivement le volume et le rayon des particules,  $\mu_s$  la viscosité du solvant et  $H(\phi)$  est une fonction de correction de la loi de Stokes pour les écoulements concentrés pouvant être estimée par la relation de Happel (Happel, 1958) définie par l'Equation (6) :

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

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

La Figure 1b présente l'évolution du coefficient de diffusion avec la fraction volumique obtenue à l'aide des Equations (5) et (6) et du lissage (— sur la Figure 1a) de la pression colloïdale expérimentale (□ sur la même figure). Ce calcul est réalisé pour un diamètre moyen de particules de 120 nm.

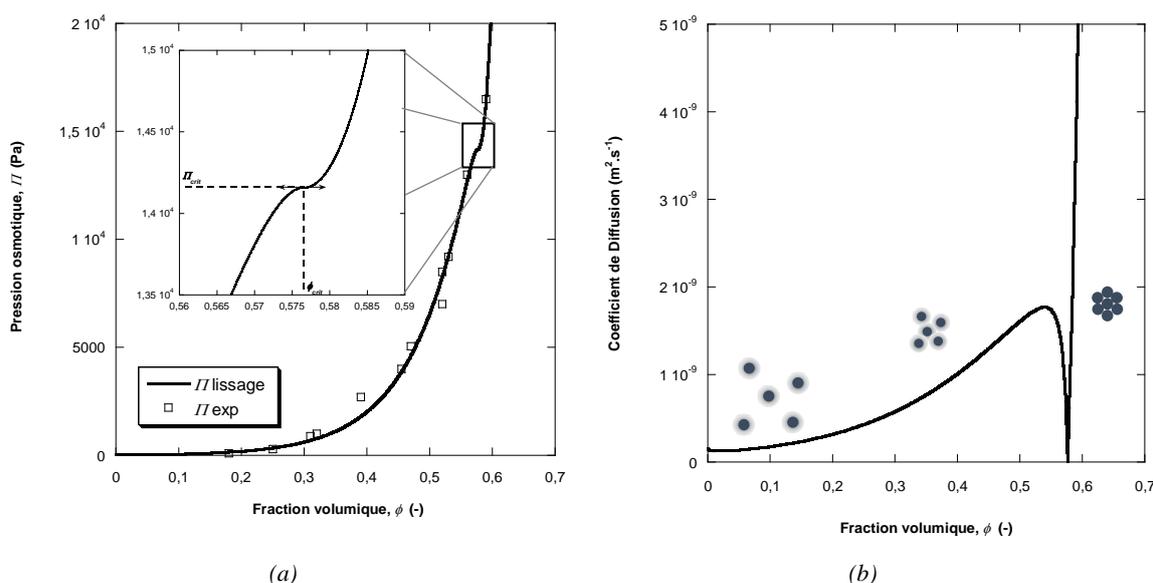


Figure 1. Évolution de la pression osmotique (a) et du coefficient de diffusion (b) avec la fraction volumique

Cette courbe peut se décomposer en plusieurs zones caractéristiques du comportement d'une dispersion colloïdale : en milieu très dilué, le coefficient de diffusion est quasiment constant pour de faibles concentrations (loi de Van't Hoff pour la pression osmotique de dispersion idéale) puis augmente rapidement avec la concentration en particules (traduisant ainsi la non idéalité de la dispersion induite par la présence d'interactions répulsives entre les particules de latex chargées). Puis, quand du fait de la concentration (et donc d'une faible distance inter-particulaire) l'attraction entre les particules devient prédominante, la pression osmotique augmente moins vite avec la fraction volumique ce qui conduit à une diminution du coefficient de diffusion. La transition de phase à la fraction volumique critique correspond à une dérivée nulle de la pression osmotique (Russel et al., 1989) traduisant une diffusion nulle aussi synonyme d'irréversibilité : le dépôt (phase condensée) ne peut pas retourner en solution par

simple diffusion. Au-delà de la fraction volumique critique, l'augmentation de diffusion permet de décrire la compression du dépôt sous l'effet de la filtration à la manière de ce qui a été proposé par Sherwood (Sherwood et Meeten, 1997).

## 2.2 Simulation de filtration frontale

La simulation doit permettre de traduire de façon continue le transfert de matière dans la phase dispersée et dans la phase condensée (le dépôt).

Dans une **phase dispersée**, l'accumulation à la membrane est classiquement décrite en considérant qu'à l'équilibre, la somme du flux diffusif (induit par le gradient de concentration) et du flux convectif (induit par le flux de perméation) est nulle :

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

En exprimant le coefficient de diffusion par la relation de Stokes-Einstein généralisée (Equation. 5), on peut alors établir une relation régissant le profil de concentration dans la couche de polarisation (terme de gauche) à partir de la pression colloïdale :

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

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

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

où  $k(\phi)$  représente la perméabilité du milieu poreux que constitue le dépôt. En considérant l'équilibre entre les forces de traînée et la perte de charge dans le dépôt, comme proposé par (Zick et Homsy, 1982), on peut relier la perméabilité  $k(\phi)$  dans le dépôt au coefficient de sédimentation  $K(\phi)$  (défini par l'éq. 6) selon :

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

Ainsi, en combinant les Equations (9) et (10) et en considérant que, dans le dépôt, la somme de la pression,  $p$ , et de la pression de solide,  $\Pi$ , est constante (cette hypothèse est classiquement effectuée (Sherwood, 1997) pour décrire les phénomènes de compression dans un dépôt), on peut là aussi établir une relation pour décrire le profil de concentration dans le dépôt :

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

En considérant des particules sphériques, les équations obtenues pour décrire le transfert dans la couche de polarisation (Equation 8) et dans le dépôt (Equation 11) sont tout à fait similaires. Une seule et même équation peut alors décrire l'équilibre des flux convectif et diffusif dans la phase dispersée et l'équilibre des forces de traînée et de compression dans la phase condensée en se basant sur la variation de la pression colloïdale  $\Pi$  représentant la pression osmotique (en phase dispersée) et la pression de compression (en phase condensée).

La relation commune (présentée ci-dessus pour un régime stationnaire) conduit à la description du régime transitoire de filtration selon l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -J \cdot \frac{d\phi}{dx} + \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s} \cdot \frac{d \left( K(\phi) \cdot \frac{d\Pi}{dx} \right)}{dx} \quad (12)$$

L'intégration de cette dernière relation permet de déterminer l'évolution du profil de concentration à la membrane en fonction du temps à la fois pour un mécanisme de polarisation de concentration et de dépôt. Il faut noter qu'il est alors possible, à partir de ces développements, de décrire l'évolution des conditions

opérateurs durant la filtration, c'est-à-dire d'évaluer l'augmentation de pression transmembranaire pour une filtration à flux constant (Bessiere, 2005).

### 3. Résultats de simulation

Cette section présente des résultats de simulations réalisées avec les données de la Table 1 et les variations de pression osmotique présentées dans la section 2.1

Table 1. Données communes aux simulations

Particules	Matière agrégée	Milieu
Rayon (m)	$r_p=6 \cdot 10^{-8}$ Eq.1 et 3	Force ionique $I=10^{-3}$ $\mu_s = 10^{-3}$
$\Pi(\phi)$	Fract. vol. emp. $\phi_{cp}=0,7$ comp. 4 Compressibilité $m=5,66$	Viscosité (Pa.s) $\phi_a=1,4431 \cdot 10^{-4}$ Fract. Vol. (-)

#### 3.1 Profils de concentration

Les simulations permettent de décrire l'évolution du profil de concentration au cours de la filtration comme présenté Figure 2.

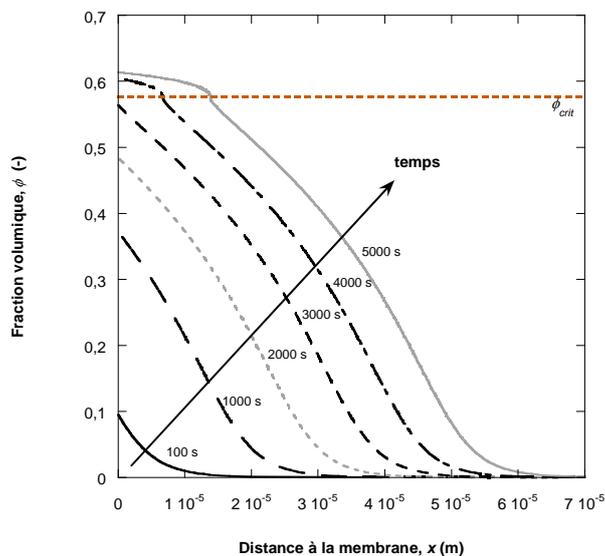


Figure 2. Evolution du profil de concentration au cours du temps –  $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Dans la mesure où il n'y a pas de cisaillement en filtration frontale (contrairement à la filtration tangentielle), on observe d'une part, une augmentation continue de la fraction volumique à la membrane (absence de conditions de fonctionnement stationnaire) et d'autre part, une augmentation de l'épaisseur de la couche dans laquelle se développe le gradient de concentration avec le temps. Il est important de noter que la simulation permet de décrire de façon continue le passage d'un mécanisme de polarisation de concentration (lorsque  $\phi < \phi_{crit}$  c'est à dire pour des temps inférieurs à 51 minutes) à un mécanisme de colmatage par dépôt pour des temps supérieurs.

Afin de mettre en évidence cette transition, la Figure 3 présente l'évolution de la quantité accumulée (en terme de volume de solide) dans chacune des deux phases (dans la couche polarisée  $Vs_{cp}$  et dans la couche déposée  $Vs_d$ ) correspondante.

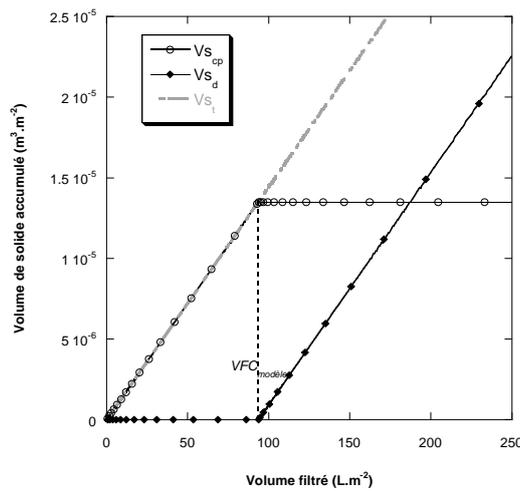


Figure 3. Volume accumulé dans la couche polarisée  $V_{s_{cp}}$  et dans le dépôt  $V_{s_d}$  selon le volume filtré  $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

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

Il est alors intéressant de signaler que la masse constituant le dépôt est inférieure à la masse totale accumulée,  $V_{s_t} : V_{s_d} = J \cdot \phi_a \cdot t - VFC \cdot \phi_a$ . L'approche de filtration sur gâteau couramment utilisée qui considère que lors d'une filtration frontale, toutes les particules participent à la formation du dépôt (— sur la Figure 3) peut donc conduire à surestimer la quantité déposée et par là même entraîner une sous-estimation de la résistance spécifique. Il a été montré théoriquement que cet écart est d'autant plus important que les colloïdes filtrés sont stables (Bacchin et al., 2002).

### 3.2 Effet des paramètres opératoires

De nombreux paramètres sont susceptibles d'avoir un effet sur la façon dont se déroule l'accumulation de matière : les propriétés physico-chimiques de la suspension par l'intermédiaire de la pression osmotique et de la taille des particules ainsi que les conditions opératoires du procédé comme le flux de perméation et la fraction volumique de l'alimentation. Ici, l'effet du flux de perméation est étudié de façon approfondie dans la mesure où c'est le paramètre clef dans la conduite du procédé de filtration (en filtration à flux constant). La Figure 4 présente ainsi les profils de concentration obtenus pour des flux allant de  $50$  à  $140 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  et pour un même volume filtré de  $100 \text{ L.m}^{-2}$ .

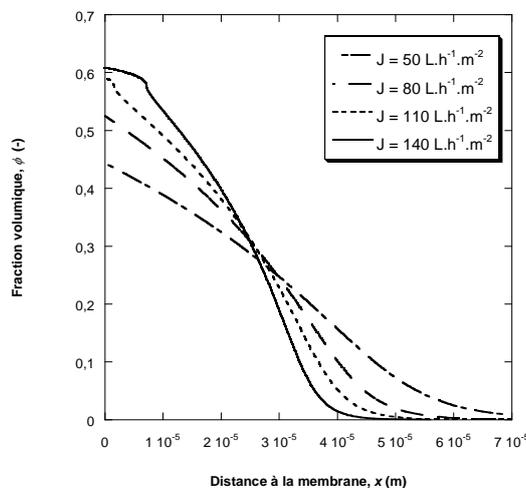


Figure 4. Influence du flux de filtration sur le profil de concentration après une filtration de  $100 \text{ L.m}^{-2}$

Il apparaît clairement que pour un même volume filtré, c'est-à-dire une même quantité de particules de latex amenée à proximité de la membrane, les conséquences en terme de mécanisme d'accumulation sont fortement dépendantes du flux de filtration. Lorsque le flux de filtration appliqué augmente, la concentration en matière près de la membrane est plus importante alors que l'épaisseur des couches accumulées est réduite. Le flux de perméation comprime la couche polarisée. Ainsi, après 100 L.m<sup>-2</sup> de suspension filtrée, les flux de 50 et 80 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> ne conduisent pas à la formation de dépôt, pour 110 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> le dépôt commence juste à se former alors que pour 140 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> la croissance du dépôt est nette et celui-ci atteint 7,2 μm d'épaisseur.

Le volume filtré ou bien le volume de solide accumulé (produit du volume filtré et de la fraction volumique de l'alimentation) critique, à partir duquel apparaît un dépôt dépend directement du flux imposé. Ainsi, la Figure 5 permet de visualiser l'incidence du flux de filtration sur chacun de ces deux paramètres.

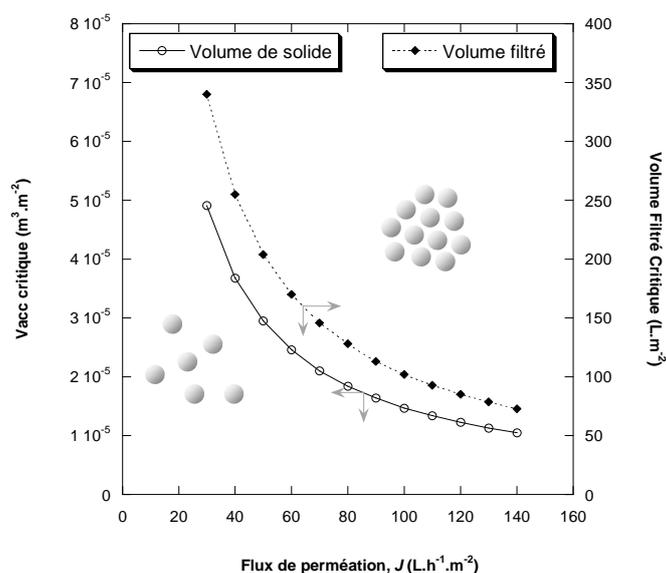


Figure 5. Influence du flux sur le volume filtré et le volume de solide accumulés critiques

Les résultats obtenus par la simulation mettent en évidence que le colmatage de la membrane par dépôt est accentué pour des flux élevés, et plus précisément elle propose une évolution en 1/J du volume filtré critique. Le modèle permet d'expliquer au moins qualitativement les variations expérimentales du VFC avec le flux.

Les conséquences en terme de conduite de procédé sont importantes puisqu'en dessous de ces courbes, le colmatage est attendu comme étant réversible (un rinçage de l'unité de filtration par de l'eau brute peut permettre d'éliminer les couches accumulées) alors qu'au-delà, les colloïdes sont agrégés à la surface de la membrane par l'effet combiné du flux de perméation et du volume filtré. Dans ce dernier cas, les conditions opératoires mènent à la formation d'un dépôt nécessitant un rétrolavage, opération de décolmatage qui réduit la productivité (en consommant une partie du perméat produit par le cycle de filtration) et augmente la consommation énergétique globale de l'installation. Des procédures alternant des filtrations et des rinçages (pour des valeurs de volume filtré inférieur au volume filtré critique) peuvent améliorer de façon significative le fonctionnement d'une unité de filtration.

#### 4. Conclusions

Des simulations ont été réalisées pour décrire l'accumulation d'une dispersion colloïdale à la surface d'une membrane en filtration frontale à flux constant. Ces simulations permettent de traduire de façon continue l'accumulation de matière par un mécanisme de polarisation de concentration (accumulation d'une phase dispersée) et un mécanisme de dépôt (accumulation d'une phase de particules colloïdales

condensée ou agrégée). Un volume filtré critique, VFC, caractérisant la transition entre ces deux mécanismes d'accumulation peut ainsi être déterminé et sa sensibilité aux paramètres opératoires (volume filtré, flux de perméation, stabilité colloïdale) peut être analysée par le biais des simulations. Ce nouveau paramètre pour le procédé est d'un intérêt certain dans la mesure où il va permettre d'adapter les conditions opératoires de filtration afin d'améliorer la gestion des moyens de décolmatage à mettre en oeuvre en regard du type de colmatage attendu.

### **Références**

- Bacchin, P., Meireles, M., Aimar, P., 2002. Modelling of filtration: from the polarised layer to deposit formation and compaction; *Desalination* 145(1-3), 139-146.
- Bessiere, Y. 2005. Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage; Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Chen, V., Fane, A. G., Madaeni, S., Wenten, I. G., 1997. Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *Journal of Membrane Science* 125(1), 109-122.
- Eberl, M., Landman, K. A., & Scales, P. J., 1995. Scale-up procedures and test methods in filtration: a test case on kaolin plant data. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 103(1-2), 1-10.
- Espinasse, B., 2003. Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Happel, J. 1958. Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal* 4(2), 197-201.
- Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R. 1989. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 0-521-42600-6
- Sherwood, J. D. 1997. Initial and final stages of compressible filtercake compaction. *AIChE Journal* 43(6), 1488-1493.
- Sherwood, J. D., Meeten, G. H. 1997. The filtration properties of compressible mud filtercakes. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 18(1-2), 73-81.
- Van den Broeck, C., Lostak, F., Lekkerkerker, H. N. W. 1981. The effect of direct interactions on Brownian diffusion. *The Journal of Chemical Physics* 74(3), 2006-2010.
- Zick, A. A., Homsy, G. M. 1982. Stokes flow through periodic arrays of spheres., *Journal of Fluid Mechanics* 115, 13-26.