



N° d'ordre : 02/2006-M/C.I

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B

Faculté de Génie mécanique & Génie des procédés

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : Procédés Chimiques et Environnement

Par : **M^{elle} AMERAOUI Nassima**

Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHENOMENE DE
POLARISATION DE LA CONCENTRATION
EN NANOFILTRATION
- Aspect expérimental et numérique -**

Soutenu publiquement le 15 mars 2006, devant le jury composé de :

Mme G. NEZZAL	Professeur	USTHB	Présidente
Mme R. MAACHI	Professeur	USTHB	Directrice de la thèse
Mme Z. BELMEDANI	Maître de conférence	USTHB	Examinatrice
Mr. M. BELKACEM	Maître de conférence	USTHB	Examineur
Mr. A. LOUNIS	Maître de conférence	USTHB	Examineur
Mr. T. CHAABANE	Chargé de Cours	USTHB	Examineur

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Génie de la Réaction Chimique (L.G.R), du département Génie des Procédés, Faculté Génie Mécanique & Génie des Procédés (USTHB).

Je remercie, avant tout, *ALLAH*, le tout *Puissant*, qui m'a toujours protégé et guidé vers la bonne voie des sciences et de la connaissance. Je le remercie infiniment pour la force qu'Il m'a donné pour pouvoir mener à bien ce travail.

Mes remerciements les plus respectueux vont à Mme le Professeur R. MAACHI qui m'a grand ouvert les portes de son laboratoire. Je la remercie pour son accueil très chaleureux, pour la confiance qu'elle m'a témoigné en me proposant ce sujet, pour son soutien moral et matériel, pour ces conseils et orientations qui m'ont permis de réaliser ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Mme G. NEZZAL, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à remercier sincèrement Mme Z. BELMEDANI, Mr. M. BELKACEM et Mr. A. LOUNIS, Maîtres de Conférences à l'USTHB, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à Mr. T. CHAABANE, Chargé de Cours à l'USTHB, pour ses orientations et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Cette étude est une contribution à la modélisation du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences avec différents sels binaires ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 et MgCl_2) en solutions synthétiques, qui nous ont permis de mettre en évidence l'influence des différents paramètres opératoires sur le phénomène de polarisation. La membrane utilisée (la NanoMax50) est une membrane organique possédant une charge surfacique négative.

Un modèle, combinant entre l'équation de Nernst-Planck et la théorie du film, a été établi. Il est caractérisé par deux paramètres : le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s . Ce modèle nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation δ et d'évaluer les concentrations au niveau de la membrane C_m , les rétentions réelles R_r , ainsi que les profils de la concentration dans la couche limite $C(x)$.

La résolution du modèle a nécessité l'élaboration d'un programme informatique, en langage FAORTRAN Power Station. L'application du modèle a montré une bonne concordance entre les valeurs estimées et expérimentales.

Mots clés : Nanofiltration, polarisation de la concentration, modélisation, Nernst-Planck, théorie du film.

Abstract

This study is a contribution to the modelling of concentration polarisation phenomenon in nanofiltration. For this aim, we have realised some experiments with different binary salts ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 et MgCl_2) in synthetic solutions which allowed us to well understand the influence of the different operational parameters on polarisation phenomenon. The used membrane (NanoMax50) is organic having a negative surface charge.

A model, combining between the Nernst-Planck equation and the film theory, has been elaborated. It is characterised by two parameters : reflection coefficient σ and solute permeability P_s . This model allowed us to estimate the thickness of the polarisation layer δ and to evaluate concentrations at the membrane surface C_m , true retentions R_r and the concentration profiles in the boundary layer $C(x)$.

The resolution of the model required the elaboration of a programme in FAORTRAN Power Station language. The application of the model shows a good agreement between estimated and experimental data.

Key words : Nanofiltration, concentration polarisation, modelling, Nernst-Planck, film theory.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I : MEMBRANES ET PROCÉDES MEMBRANAIRES

I. LES MEMBRANES	1
I.1. Définition	1
I.2. Classification des membranes	1
I.2.1. Structure	1
I.2.1.1. Les membranes isotropes	1
I.2.1.2. Les membranes anisotropes	2
I.2.2. Matériaux de fabrication	2
I.2.2.1. Les membranes organiques	2
I.2.2.2. Les membranes minérales	3
I.2.3. Mécanisme de séparation	4
I.2.3.1. Les membranes poreuses	4
I.2.3.2. Les membranes denses	4
I.2.3.3. Les membranes échangeuses d'ions	4
I.3. Performances des membranes	4
I.3.1. La perméabilité	4
I.3.2. La sélectivité	5
I.3.3. La résistance	5
II. LES MODULES	6
II. 1. Fonctionnement des modules	6
II. 2. Types de modules	6
II.2.1. Les modules plans	6
II.2.2. Les modules spiraux	7
II.2.3. Les modules tubulaires	7
II.2.4. Les modules fibres creuses	8
III. PROCÉDES DE SEPARATION MEMBRANAIRES	9
III.1. Classification des procédés de séparation membranaires	10
III.2. Procédés membranaires à gradient de pression	11
III.2.1. La microfiltration	11
III.2.2. L'ultrafiltration	11
III.2.3. La nanofiltration	11
III.2.4. L'osmose inverse	11

Chapitre II : LA NANOFILTRATION

INTRODUCTION	13
I. TECHNIQUE	13
II. STRUCTURE DES MEMBRANES DE NANOFILTRATION	14
II.1. Caractéristiques des membranes organiques	15
II.2. Caractéristiques des membranes minérales	15
III. MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE	16
III.1. Modules de nanofiltration	16
III.2. Insertion et alimentation des modules dans une installation	16
IV. SECTEURS D'APPLICATION DE LA NANOFILTRATION	17
IV.1. Production d'eau potable	17
IV.2. Industrie alimentaire	18
IV.3. Traitement des effluents	18
V. CONFRONTATION AVEC LES TECHNOLOGIES ALTERNATIVES	20
VI. LIMITATION DE LA TECHNOLOGIE	20
VI.1. La polarisation de la concentration	20
VI.2. Dépôt d'une couche de gel	21
VI.3. Le colmatage	22

Chapitre III : LA POLARISATION DE LA CONCENTRATION

I. DESCRIPTION DU PHÉNOMÈNE	24
II. MODELISATION DU PHENOMENE DE POLARISATION	25
II.1. La théorie du film	25
II.2. L'approche hydrodynamique	26
II.3. L'approche thermodynamique / hydrodynamique	28

Chapitre IV : ETUDE EXPERIMENTALE

I. MATERIELS ET METHODES	33
I.1. Dispositif expérimental	33
I.1.1. Pilote	33
I.1.2. Membrane	33
I.2. Mode opératoire	34
I.2.1. Préparation des solutions	34
I.2.2. Procédure	34
I.3. Méthodes d'analyses	34
I.4. Exploitation des résultats	34

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS	35
II.1. Nanofiltration des sels binaires	35
II.1.1. Perméabilité de la membrane	35
II.1.2. Influence de la pression	36
II.1.3. Influence de la concentration	37
II.1.4. Influence de la nature des ions associés	41
II.2. Etude du phénomène de polarisation en nanofiltration	43
II.2.1. Perméabilité de la membrane	43
II.2.2. Influence de la pression	43
II.2.3. Influence de la concentration	45
II.2.4. Influence du débit de recirculation	48
III. CONCLUSION	53

Chapitre V : MODELISATION DU PHENOMENE DE POLARISATION

I. ASPECT THEORIQUE	55
I.1. En négligeant le phénomène de polarisation de la concentration	57
I.2. En considérant le phénomène de polarisation de la concentration	57
II. RESOLUTION NUMERIQUE	59
II.1. Calcul de σ et P_s sans polarisation de la concentration	60
II.2. Calcul de σ , P_s et δ avec polarisation de la concentration	61
III. VALIDATION DES MODELES	62
III.1. Etude comparative avec et sans polarisation	62
III.2. Concentrations au niveau de la membrane	70
III.3. Rétentions réelles	75
III.4. Profils de la concentration dans la couche de polarisation	78
IV. CONCLUSION	82

<i>Conclusion générale</i>	83
----------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis leur création à la fin des années 1950, les technologies membranaires sont devenues des procédés de séparation ayant un grand impact aussi bien en production d'eau potable qu'en traitement d'effluents industriels. Ces techniques ont vu leur importance croître ces vingt dernières années du fait des nombreux avantages qu'elles offrent par rapport aux autres procédés de séparation conventionnels (séparation physique sélective, obtention d'un perméat de haute qualité, pas d'adjuvants de filtration...).

Parmi ces procédés membranaires, la nanofiltration est la technique la plus récente. Elle couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse dans la famille des procédés à membranes sous pression. Les propriétés de ses membranes combinent entre celles des membranes denses (d'osmose inverse) et poreuses (d'ultrafiltration), ce qui offre à la nanofiltration la possibilité de séparer les solutés organiques de faible poids moléculaire (neutres ou chargés) et les sels.

Cette nouvelle technologie souffre cependant de certains phénomènes qui peuvent limiter ses performances de séparation et dont la polarisation de la concentration constitue un problème majeur. En effet, la formation d'une couche limite, appelée couche de polarisation, par les molécules rejetées par la membrane conduit à une diminution du flux de perméat et de la sélectivité de la membrane. Ce problème de polarisation a souvent limité l'utilisation de la nanofiltration aux fluides peu chargés et de faible viscosité.

Le travail réalisé a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du phénomène de polarisation de la concentration lors de la séparation des sels binaires par nanofiltration. Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres dont les trois premiers sont bibliographiques :

- Le premier est une présentation générale des procédés de séparation membranaires dans laquelle nous avons abordé l'essentiel des connaissances sur leurs caractéristiques, principes de fonctionnement et les différents types de membranes et modules utilisés actuellement.

- Le deuxième est consacré à la nanofiltration où nous avons présenté la mise en œuvre du procédé, les différents domaines possibles d'applications ainsi que les facteurs limitant les performances de la technologie (polarisation de la concentration, formation du gel et le colmatage).
- Le troisième est une étude plus détaillée du phénomène de polarisation en nanofiltration dans laquelle nous avons présenté le principe et les différentes approches théoriques utilisées pour la modélisation du phénomène.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude expérimentale réalisée en utilisant une membrane organique (la Nanomax-50) et qui s'est portée sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires (pression transmembranaire, concentration, débit de recirculation) sur la séparation des sels binaires par nanofiltration et sur le phénomène de polarisation en particulier.
- Le dernier chapitre est une contribution à la modélisation du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration. Dans ce but, nous avons développé un modèle qui nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation et d'évaluer la rétention réelle, la concentration au niveau de la membrane ainsi que les profils de la concentration dans la couche de polarisation.

Chapitre I :
**MEMBRANES & PROCEDES
MEMBRANAIRES**

I. LES MEMBRANES

I.1. Définition

Une membrane est une barrière mince semi-perméable sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux. Le flux passant à travers la membrane est appelé *perméat*, et le flux retenu par celle-ci est appelé *rétentat* ou *concentrat* [1, 2] (figure 1):

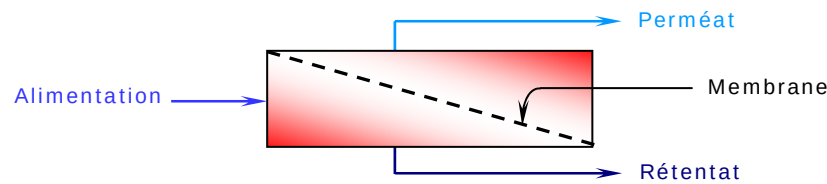


Figure 1: Principe de la séparation membranaire.

Le transfert de matière d'une phase à l'autre dépend de l'intensité de la contrainte (la force motrice) appliquée de part et d'autre de la membrane. Elle peut être un gradient de pression (ΔP), de concentration (ΔC), de potentiel électrique ($\Delta \Psi$) ou encore de température (ΔT) [3]. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

I.2. Classification des membranes

Elles sont classées selon trois paramètres :

I.2.1. Structure

La structure des matériaux permet de distinguer deux types de membranes:

I.2.1.1. Les membranes isotropes: Elles sont dites 'homogènes' et présentent des propriétés structurales qui restent constantes tout le long de leur épaisseur (figure 2-a). Elles sont appelées aussi *membranes de première génération* [2].

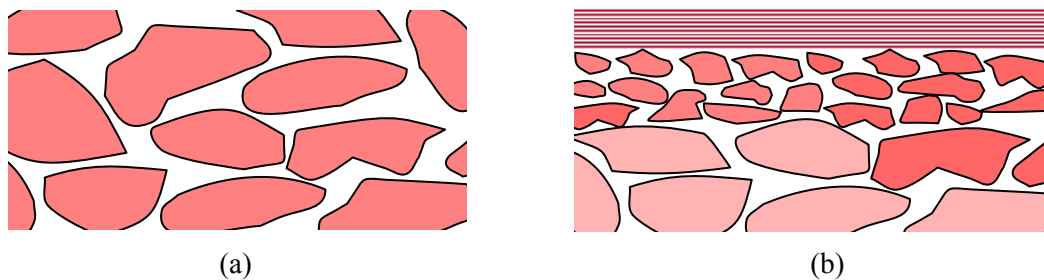


Figure 2: Schéma d'une membrane isotrope (a) et anisotrope (b).

I.2.1.2. Les membranes anisotropes: Elles sont dites ‘hétérogènes’ et présentent une structure qui varie de la surface vers l'intérieur (figure 2-b). Elles sont appelées aussi *membranes de deuxième génération*. Les membranes anisotropes sont constituées d'une couche active superficielle très mince (0,1 à 0,5 μm d'épaisseur), de très fine porosité et d'une ou deux sous-couches plus épaisses, de porosité beaucoup plus large. La séparation a lieu dans la couche active (appelée aussi *peau*) tandis que les sous-couches confèrent une résistance mécanique à la membrane [2, 3]. Deux types de membranes anisotropes peuvent être distinguées :

- *Les membranes asymétriques*, pour lesquelles la couche active et les différentes sous-couches sont fabriquées à partir du même matériau.
- *Les membranes composites*, pour lesquelles la couche active et le support poreux sont de natures différentes. Ce dernier est généralement une membrane asymétrique [3]. Les membranes composites sont, à l'heure actuelle, les membranes les plus répandues sur le marché. Elles sont chimiquement et biologiquement stables. Soumises à des pressions modérées, leur flux et leur taux de rétention des sels restent élevés. Elles peuvent être continuellement soumises à une grande variété de pH (de 2 à 11) et des températures allant jusqu'à 45°C. Cependant, leur résistance aux oxydants est en général faible, à l'exception du polysulfone sulfoné [3, 4].

I.2.2. Matériaux de fabrication

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes, on distingue :

I.2.2.1. Les membranes organiques

Les qualités des polymères organiques utilisés pour la fabrication de ces membranes leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Le tableau ci-dessous regroupe les avantages et les inconvénients des membranes organiques les plus connues :

Tableau I. 1: Avantages et inconvénients des membranes organiques les plus utilisées [2, 3, 5].

MEMBRANE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Acétate de cellulose	■ Perméabilité élevée. ■ Sélectivité élevée. ■ Mise en œuvre assez aisée. ■ Adsorption des protéines faible. ⇒ colmatage moindre	■ Sensible à la température ($T < 35^{\circ}\text{C}$). ■ Sensible au pH (de 4 à 6,5). ■ Sensible au chlore. ■ Sensible au compactage. ■ Sensible aux microorganismes.
Polyamide	■ Bonne stabilité chimique: ↳ $4 < \text{pH} < 9$. ↳ Température jusqu'à 40°C. ■ Bonne stabilité mécanique. ■ Insensible aux attaques biologiques.	■ Grande sensibilité au chlore. ■ Faible perméabilité. ■ Phénomènes d'adsorption.
Polysulfone	■ Bonne stabilité thermique et au pH. ■ Bonne résistance mécanique. ■ Résistance au chlore.	■ Sensible au compactage. ■ Phénomènes d'adsorption.

Les figures 3, 4 et 5 [3] montrent quelques structures des membranes organiques :

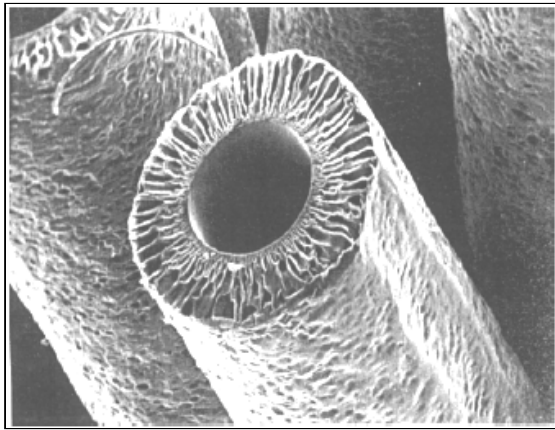


Figure 3: Membrane fibres creuses en polysulfone ($\varnothing \approx 1\text{mm}$) pour UF (MEB, échelle 20 μm).

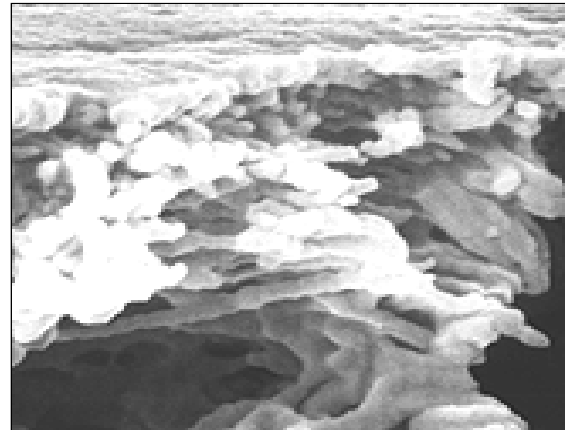


Figure 4: Membrane asymétrique en polysulfone (MEB, échelle 2 μm).

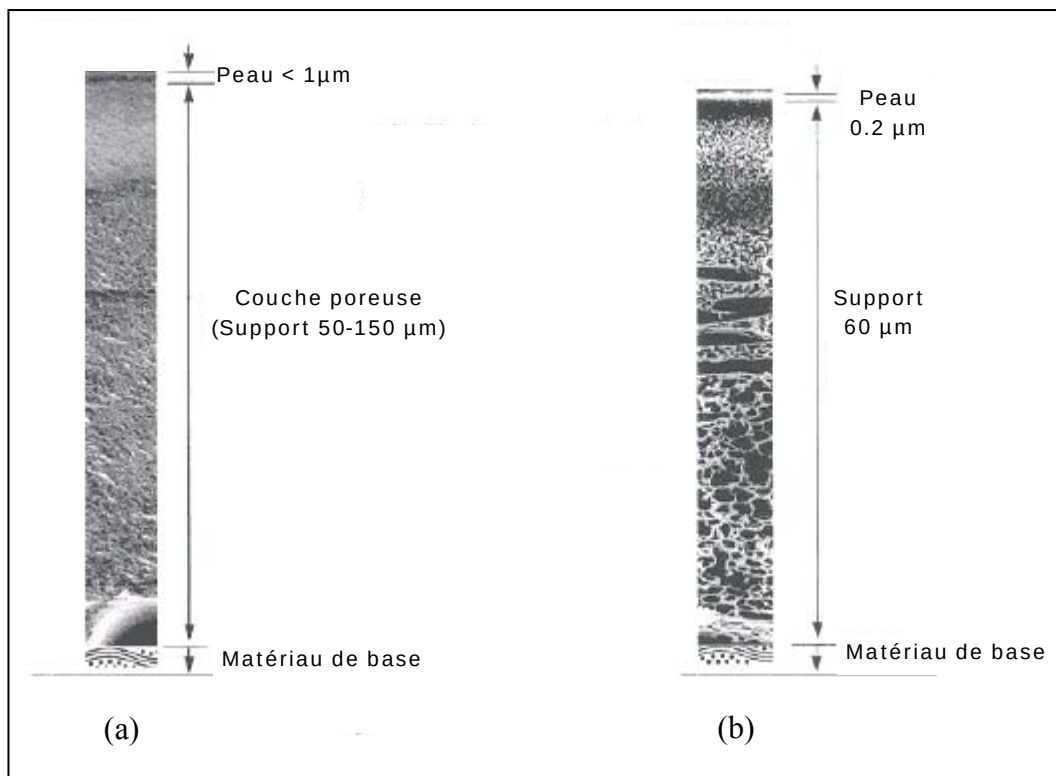


Figure 5: Membranes composites d'osmose inverse : (a) Acétate de cellulose (b) polyamide (MEB, échelle 2 μm).

I.2.2.2. Les membranes minérales ou inorganiques

Ces membranes ont été diffusées plus tardivement que les membranes organiques et sont composées de corps entièrement minéraux. Le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est en général composé de carbone, d'alumine, de métal, de silico-aluminate, et la couche active est faite à partir d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone. Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et d'agression chimique (résistance à la corrosion, aux solvant et supportant une large gamme de pH allant de 1 à 14), ce qui a ouvert de nouvelles voies pour la séparation par membrane [5].

1.2.3. Mécanisme de séparation

La classification des membranes en fonction des mécanismes de séparation conduit à la distinction de trois catégories :

1.2.3.1. Les membranes poreuses

L'effet tamis est le mécanisme prédominant pour ce type de membranes. Les pores sont classés, selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), en fonction de leur rayon comme suit [3, 6]:

- Macropores : $r > 50 \text{ nm}$.
- Mésopores : $2 \text{ nm} < r < 50 \text{ nm}$
- Micropores : $r < 2 \text{ nm}$

1.2.3.2. Les membranes denses

Ce sont des membranes exemptes de pores. Le transfert des composés présents dans la solution se fait par solubilisation – diffusion : les espèces se dissolvent dans la membrane, diffusent au travers de celle-ci et émergent du côté opposé [3, 4].

1.2.3.3. Les membranes échangeuses d'ions

Ces membranes possèdent des groupes ioniques fixés à la surface. Une membrane avec une charge positive (par exemple le $-NR_3^+$) est dite anionique, tandis qu'une membrane cationique possède une charge négative ($-SO_3^-$). La séparation s'effectue par effet électrochimique [3].

1.3. LA PERFORMANCE DES MEMBRANES

Une bonne membrane est à la fois perméable, sélective et résistante :

1.3.1. La perméabilité

La perméabilité hydraulique (L_p) exprime la performance de la membrane en terme de pénétration de l'eau, et permet de déterminer et de suivre l'état de colmatage des membranes. Elle doit être évaluée dans des conditions standard puisque le flux membranaire dépend de nombreux facteurs. Le moyen le plus simple consiste à tester la membrane avec de l'eau déminéralisée, à pression variable et à température constante. En pratique, la perméabilité représente la pente de la droite J_w en fonction de ΔP donnée par la loi de Darcy [3] :

$$J_w = L_p \cdot \Delta P \quad (1)$$

Où J_w et ΔP représentent respectivement le flux de solvant pur et la pression transmembranaire.

D'autre part, on définit la *résistance hydraulique* d'une membrane, R_m , en fonction de l'inverse de sa perméabilité (équation 2). Elle exprime la résistance de la membrane à l'écoulement du fluide à filtrer.

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot L_p} \quad (2)$$

Où μ représente la viscosité du solvant pur (eau).

1.3.2. La sélectivité

Toute membrane est caractérisée par son *seuil de coupure*, défini comme étant la masse molaire minimale des molécules totalement arrêtées (retenues à 90 %). [5, 7]. Le seuil de coupure, mesuré en Dalton (1 Da = 1 g/mole), 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 la force ionique de la solution à filtrer, la pression de travail et le flux de perméat, l'élasticité et la charge de la membrane [8]. Même si le caractère du seuil de coupure reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

Pour les molécules retenues par la membrane, on définit *le taux de rejet* ou *le taux de rétention*, R , donné par [2, 4]:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (3)$$

Où C_p et C_0 représentent, respectivement, la concentration du soluté dans le perméat et dans l'alimentation.

Souvent exprimée en pourcentage, le taux de rejet représente la quantité du soluté retenue par la membrane. Il est nécessairement compris entre 0 et 1 :

- ✓ *Rétention nulle* : $C_p = C_0$ (signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane);
- ✓ *Rétention totale* : $C_p = 0$ (signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane).

Si la solution d'alimentation est faiblement agitée, la concentration en soluté à la surface de la membrane peut être différente de celle dans le cœur de l'écoulement. Pour étudier la performance de la membrane indépendamment du degré d'agitation de l'alimentation, il serait plus intéressant de définir une autre rétention appelée "*Rétention réelle*" qui rapporte la concentration du soluté dans le perméat à celle mesurée à la surface de la membrane C_m [5, 9]:

$$R_{réelle} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (4)$$

En pratique, la concentration au niveau de la membrane, C_m , ne peut pas être déterminée directement, et ce n'est qu'une rétention observée, R_{obs} , relative à la concentration dans l'alimentation, qui peut l'être. L'équation (1) devient alors [9]:

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (5)$$

1.3.3. La résistance

Outre l'opération de séparation, la membrane doit être capable de supporter les opérations de nettoyage et de stérilisation. En particulier, la membrane doit être neutre vis-à-vis des solvants usuels et supporter une zone étendue de pH (*Résistance chimique*).

D'autre part, les zones de température et de pression de travail sont généralement limitées par *la résistance thermique* et *mécanique* des membranes qui se dégradent à la chaleur ou qui ne supportent pas les hautes pressions [10].

II. LES MODULES

En vue de leur utilisation, les membranes sont disposées dans des *modules* qui constituent l'élément de base d'un procédé de séparation membranaire. Plusieurs modules associés selon divers arrangements constituent un *étage*. Plusieurs étages constituent une *cascade* [4].

II. 1. Fonctionnement des modules

Tous les modules se composent d'un carter rigide contenant la membrane, d'une entrée et de deux sorties. Le fluide à traiter est admis sous pression à l'entrée du module. Le débit d'entrée se partage en deux débits de sortie (figure 6): le *perméat* et le *rétentat* [11]:

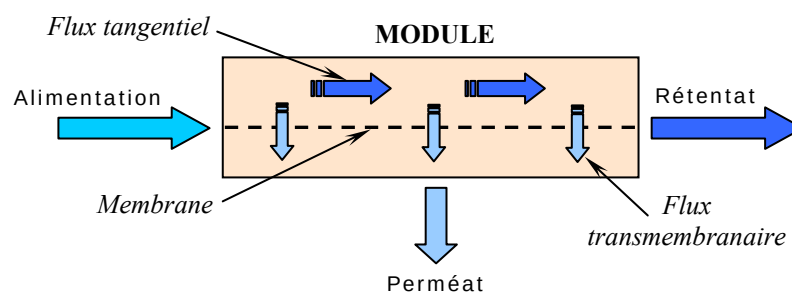


Figure 6: Répartition des débits dans un module membranaire.

II. 2. Types de modules

Actuellement, quatre grands types de modules sont commercialisés :

II.2.1. Les modules plans

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des espaceurs et des supports. La structure cannelée ou grillagée des espaceurs autorise un maximum de turbulence au plan de l'écoulement, tandis que les supports, indispensables dans les procédés utilisant la pression, sont généralement poreux et de surface unie, pour éviter le cisaillement de la membrane [1-3].

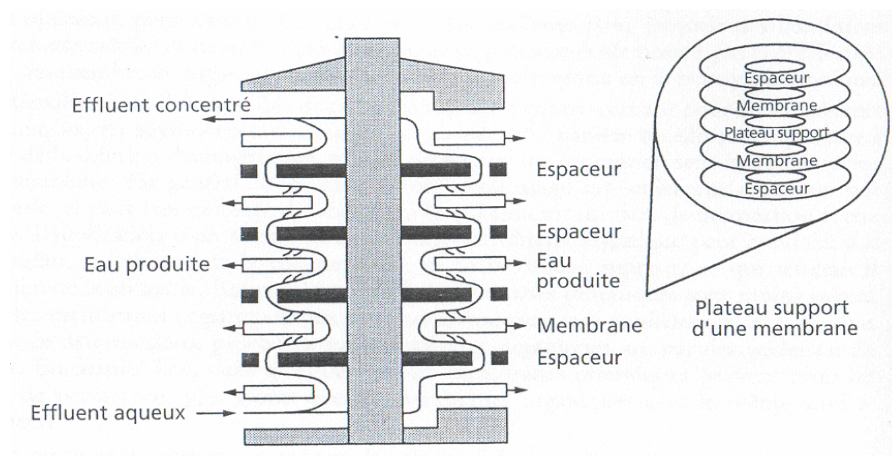


Figure 7: Schéma d'un module plan.

II.2.2. Les modules spiraux

Le module spiralé est réalisé à partir d'un espaceur poreux de 0.8 à 1.2 mm, placé entre deux membranes planes. L'enveloppe obtenue est scellée sur trois bords, le côté ouvert étant scellé à un tube cylindrique poreux et enroulé sous forme spiralée autour de celui-ci (figure 8). Un second espaceur est enroulé autour du rouleau ainsi formé. Cette surface libre devient le canal pour le débit d'alimentation et du rétentat. Alors que la surface libre à l'intérieur de l'enveloppe devient le canal pour le débit du perméat qui aboutit dans le tube de collecte central [1, 2, 4].

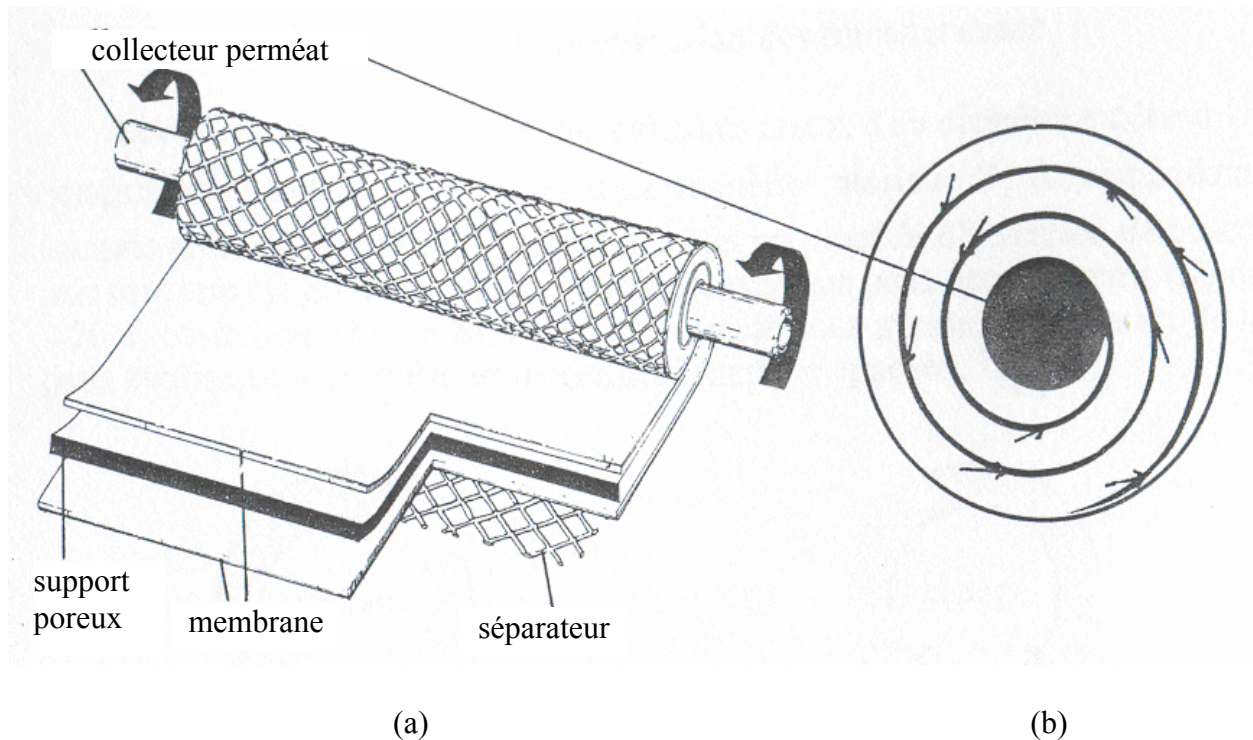


Figure 8: Schéma d'un module spiralé.

a) Principe de construction ; b) Schéma en coupe montrant la collecte du perméat.

Le diamètre d'un rouleau de membranes (cartouche) peut atteindre 30 cm et 1,5 m de longueur. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique pressurisée, dont les sections permettent l'entrée de la charge et la sortie du rétentat [4]. Actuellement, les modules spiraux sont utilisés plus que n'importe quel autre type de module pour l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la séparation des gaz [2].

II.2.3. Les modules tubulaires

Dans un module tubulaire, la membrane est placée ou formée à l'intérieur d'un tube support, poreux ou percé de trous de drainage, et de diamètre variant de 6 à 40 mm. Ces tubes, dont la longueur varie de 1.5 à 6 m, sont ensuite placés en parallèle ou en série dans une enveloppe cylindrique pour constituer le module unitaire (figure 9).

L'alimentation circule à l'intérieur des tubes tandis que le perméat est recueilli à la périphérie, et est collecté à l'une des extrémités [1, 4].

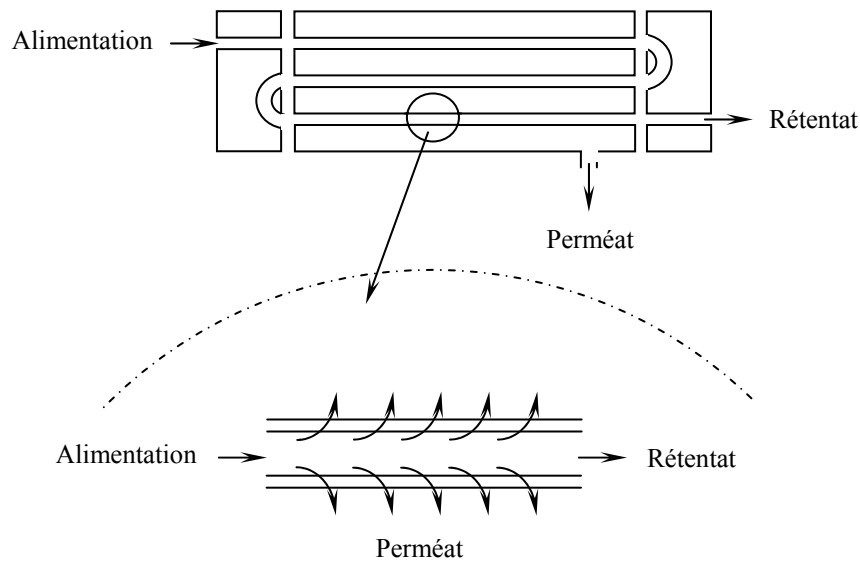


Figure 9: Schéma d'un module tubulaire.

II.2.4. Les modules fibres creuses

Les fibres creuses jouent le rôle de membrane et de support. Ce sont des tubes autoporteurs, dont le diamètre varie de 0.2 à 1.25 mm, et qui sont regroupés en un faisceau de plusieurs milliers, voire de millions. L'écoulement du liquide à traiter s'effectue soit à l'intérieur des fibres soit à l'extérieur. Chaque module est doté d'une entrée d'alimentation et de deux sorties : une pour le rétentat et l'autre pour le perméat. En raison de la structure autoportante des membranes, la pression de service ne doit pas, généralement, dépasser 2 à 4 bars, ce qui limite le champ d'application des fibres creuses à l'ultrafiltration et à la microfiltration [2,4].

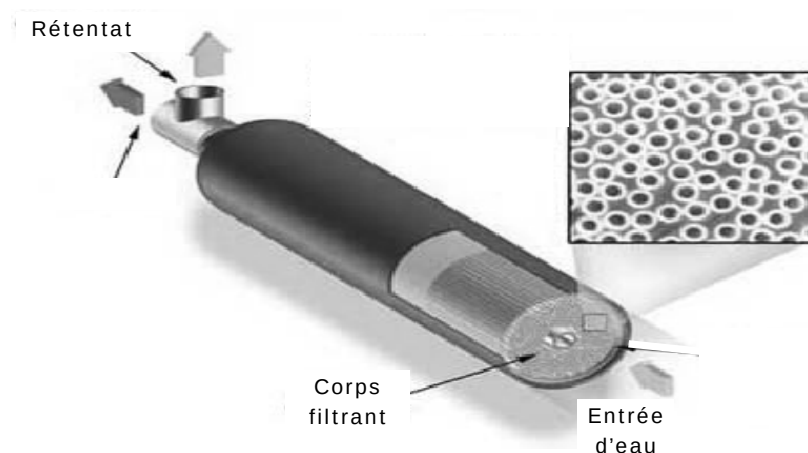


Figure 10: Schéma d'un module à fibres creuses.

Le tableau suivant regroupe les principaux avantages et inconvénients des différents types de modules existant sur le marché :

Tableau I. 2 : Avantages et inconvénients des différents modules [1-4].

MODULES	AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
Plan	■ Travail à hautes pressions. ■ Parallèle ou en série. ■ Faible consommation d'énergie. ■ Facilité de nettoyage. ■ Faible coût des membranes.	■ Faible ratio surface membrane/ volume d'encombrement (100 - 400 m²/m³). ■ Coût d'investissement élevé. ■ Colmatage.
Spirale	■ Ratio surface membrane / volume d'encombrement important (300 - 1000 m²/m³). ■ Travail à hautes pressions. ■ Parallèle ou en série. ■ Faible consommation d'énergie. ■ Grande turbulence (minimise la polarisation de la concentration). ■ Prix.	■ Nettoyage difficile. ■ Membranes collées. ■ Risque élevé de colmatage. ■ Perte de charge élevée. ■ Traitement difficile des produits visqueux.
Tubulaire	■ Travail à hautes pressions. ■ Bonne distribution du débit. ■ Parallèle ou en série. ■ Facilité de nettoyage. ■ Faible colmatage. ■ Traitement facile des produits visqueux. ■ Grande vitesse de balayage (minimise la polarisation de la concentration).	■ Faible ratio surface membrane/ volume d'encombrement (inférieur à 300 m²/m³). ■ Forte consommation d'énergie. ■ Prix de revient élevé par m² installé. ■ Entreposage de longues membranes.
Fibres creuses	■ Ratio surface membrane/volume d'encombrement important (600-1200 m²/m³). ■ Faible consommation d'énergie. ■ Résistance aux rétrolavages.	■ Basse pression obligatoire. ■ Faibles débits obligatoires. ■ Seulement en parallèle. ■ Très sensible au colmatage. ■ Vitesse de balayage très faible. ■ Traitement difficile des produits visqueux.

III. PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRES

Les technologies à membranes font partie de l'ensemble des techniques de séparation qui permettent de réaliser les opérations d'extraction, de purification et de concentration en milieu liquide mais aussi en phase gazeuse. Leur intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques [1-3]:

- elles sont parfaitement modulables (pas de taille critique pour les installation), automatisables et permettent de travailler dans des procédés en continu ;

- les opérations d'extraction, de séparation ou de purification s'effectuent par voie purement physique qui ne dégradent pas les produits traités (température ambiante dans la plus part des cas, aucun changement de phase, pas d'oxydation) ;
- elles permettent d'accéder à des seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies (possibilité d'arrêt absolu de bactéries, de virus, de molécules organiques ou ions minéraux) ;
- il existe un large éventail de seuils de filtration (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) ;
- elles fonctionnent en systèmes fermés, minimisant ainsi les risques de contamination ;
- enfin, elles ne nécessitent pas d'adjuvants de filtration.

III. 1. Classification des procédés de séparation membranaire

Les techniques de séparation membranaire se rangent en plusieurs classes. La *microfiltration*, l'*ultrafiltration*, la *nanofiltration* et l'*osmose inverse* sont des techniques de séparation de deux liquides sous l'effet d'un gradient de pression. La *pervaporation* et la *perméation en phase gazeuse* utilisent des membranes denses non poreuses; elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation. En dernier lieu, les *techniques électromembranaires* reposent sur le principe d'échange d'ions et utilisent le courant électrique comme force motrice de séparation [3,5]. Le tableau suivant donne les principales caractéristiques des procédés de séparation membranaires.

Tableau I. 3 : Caractéristiques des procédés de séparation membranaires [3].

PROCEDE	FORCE MOTRICE	MECANISME DE SEPARATION	MEMBRANE	PHASE	
				1*	2
Microfiltration	Pression	Effet tamis	Macroporeuse	L	L
Ultrafiltration	Pression	Effet tamis	Mésoporeuse	L	L
Nanofiltration	Pression	Effet tamis + Solubilisation/Diffusion + Effet de charge	Microporeuse	L	L
Osmose inverse	Pression	Solubilisation/Diffusion	Dense	L	L
Pervaporation	Pression partielle	Solubilisation/Diffusion	Dense	L	G
Dialyse	Concentration	Diffusion	Mésoporeuse	L	L
Electrodialyse	Potentiel électrique	Echange d'ion	Microporeuse	L	L

* Phase 1 : alimentation

III.2. Procédés membranaires à gradient de pression

Les techniques membranaires à gradient de pression sont des procédés de clarification, de dépollution ou de dessalement des eaux. Actuellement, quatre techniques sont utilisées :

III.2.1. La microfiltration

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries, des fragments de cellules biologiques et indirectement, des colloïdes et certains ions, lors du passage tangentiel du fluide à traiter à travers la membrane et ce, grâce à une différence de pression de part et d'autre de la membrane [1, 2, 5].

III.2.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène et utilise des membranes mésoporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical [2, 5, 11].

III.2.3. La nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration et offre la capacité, très intéressante, de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles, voire moyennes. Elle arrête les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques de masse molaire inférieur à 300 daltons et produit ainsi une eau qui n'est pas totalement déminéralisée contrairement à l'osmose inverse. Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration [2, 10, 11].

III.2.4. L'osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels, à l'exception de quelques molécules organiques très voisines de l'eau (faible masse molaire, polarité forte) [12]. Le transfert ne s'effectue plus au travers de pores (certains chercheurs pensent néanmoins qu'il existerait des nanopores) mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci. L'osmose inverse ne peut être pratiquée qu'à des pressions plus élevées que les pressions osmotiques de l'eau d'alimentation [5, 13].

Les principales caractéristiques de ces procédés à gradient de pression sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I. 4: Les principales caractéristiques des procédés membranaires à gradient de pression [2, 3, 5, 11].

PROCEDES	MEMBRANES	Ø PORES	MODULES	ΔP (bars)	RETENTAT	PROCEDES CONCURRENTS
MF	Macroporeuse Isotrope	0.1 – 10 μm	■ Tubulaire ■ Fibres creuses ■ Plan	< 3	■ Matière en suspension ■ Bactéries	■ Centrifugation. ■ Filtration.
UF	Mésoporeuse Anisotrope	1 – 100 nm	■ Tubulaire ■ Fibres creuses ■ Spirale ■ Plan	< 5	■ Macromolécules ■ Colloïdes ■ Protéines ■ Silicates ■ Bactéries ■ Virus	■ Évaporation. ■ Distillation. ■ Échange d'ion.
NF	Microporeuse Anisotrope	< 2 nm	■ Tubulaire ■ Spirale ■ Plan	< 20	■ Sels divalents ■ Sucres ■ Virus	■ Évaporation. ■ Chromatographie. ■ Échange d'ion.
OI	Dense Anisotrope	< 0.5 nm	■ Tubulaire ■ Spirale ■ Plan	> 30	■ Sels monovalents	■ Évaporation. ■ Electrodialyse. ■ Échange d'ions.

Chapitre II :
LA NANOFILTRATION

INTRODUCTION

L'amélioration des connaissances sur les phénomènes de transfert de masse à travers les membranes ainsi que les progrès accomplis dans la synthèse de nouveaux matériaux membranaires ont fait évoluer les procédés de séparation actuels vers de meilleures performances et ont conduit à des procédés nouveaux dont la nanofiltration en est un exemple type.

Il s'agit d'une technologie innovante et bien établie sur le plan industriel. Elle est susceptible d'intéresser un grand nombre d'utilisateurs dans tous les secteurs industriels confrontés à des problèmes de séparation de petites molécules et d'ions aussi bien en production qu'en traitement d'effluents et en recyclage d'eau résiduaires ou de solvants industriels.

I. TECHNIQUE

La nanofiltration est une technique de séparation par membrane dont le principe se situe entre ceux de l'osmose inverse et l'ultrafiltration (figure 11). Elle a été décrite dans les années quatre-vingt sous le nom d'*hyperfiltration* et se trouvait englobée avec l'osmose inverse. Ces membranes d'hyperfiltration étaient alors vues comme des membranes d'osmose inverse qui présenteraient des fuites en soluté [10].

La nanofiltration est aujourd'hui considérée comme une technique à part entière car les membranes mises en oeuvre ont leurs caractéristiques propres qui les différencient radicalement des membranes d'osmose inverse et d'ultrafiltration : une structure microporeuse avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm et un matériau membranaire qui, dans la plupart des cas, porte des charges ioniques superficielles [2, 14].

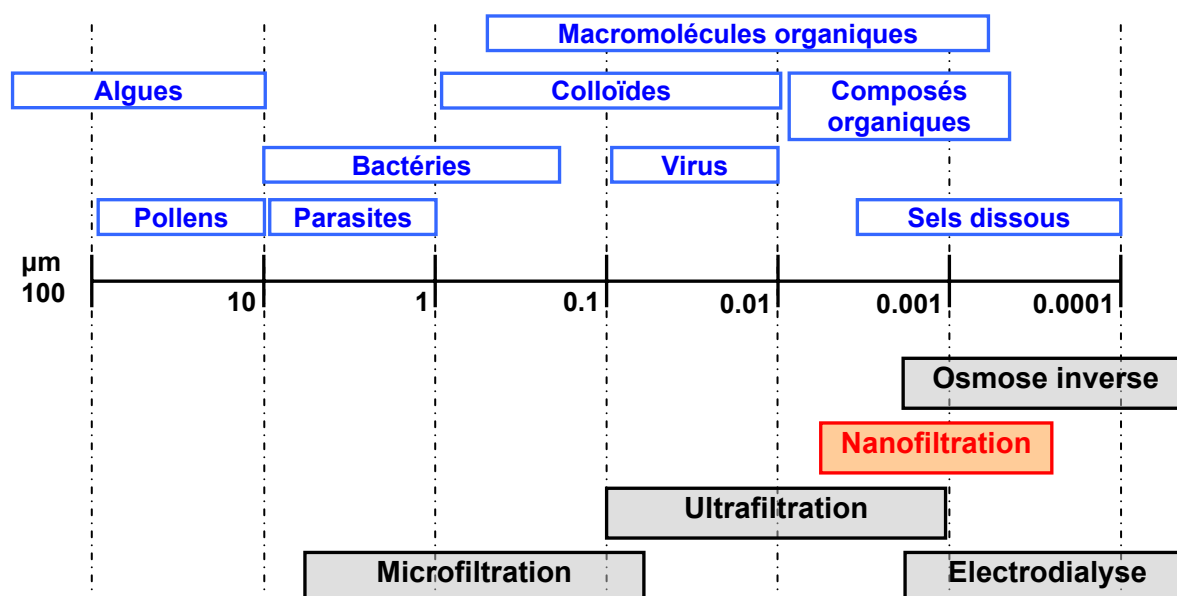


Figure 11: Place de la nanofiltration dans les techniques de séparation membranaire.

La nanofiltration présente des propriétés de séparation spécifiques par rapport aux autres techniques de séparation. Ces possibilités résident en particulier dans sa capacité à séparer sélectivement, dans une solution des espèces de petites tailles électriquement chargées (ions minéraux, molécules organiques ionisés) et/ou des espèces moléculaires neutres. Les principales caractéristiques de la nanofiltration sont les suivantes [13, 10]:

- les masses moléculaires des solutés retenus se situent entre 300 et 1000 Daltons ;
- la séparation de solutés électriquement chargés ne se fait pas sur le seul critère de taille mais aussi en fonction de leur charge ;
- les pressions de travail sont plus basses que celles utilisées en osmose inverse et les flux de solvants supérieurs à ceux obtenus avec cette technique ;
- enfin, les flux de matière à travers les membranes sont analysés sur les bases théoriques de la diffusion et de la convection.

II. STRUCTURE DES MEMBRANES DE NANOFILTRATION

Les membranes utilisées en nanofiltration, suivant leur nature organique ou minérale, sont constituées de polymères ou d'oxydes métalliques et ont une structure anisotrope. Elles sont constituées de trois parties (figure 12) ayant chacune un rôle particulier [10, 14]:

- un support macroporeux offrant une bonne résistance mécanique et autorisant des flux de liquides élevés ;
- une ou plusieurs couches intermédiaires, méso ou macroporeuses, qui assurent la liaison entre le support et la couche active ;
- une couche active dans laquelle se produit la séparation par nanofiltration. L'épaisseur de cette couche est faible, souvent inférieure au micron avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre.

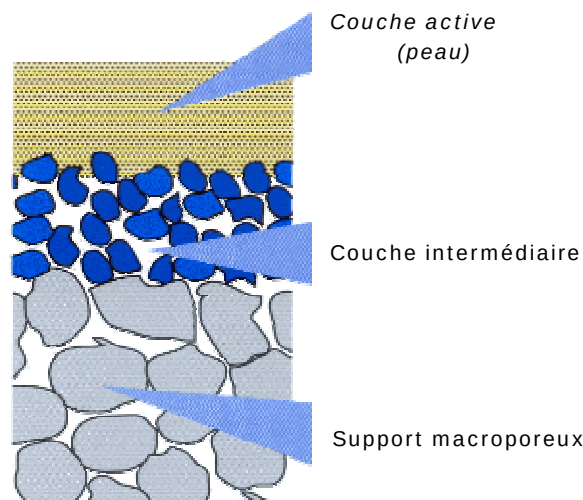


Figure 12: Schéma d'une membrane de nanofiltration.

Au delà de cette morphologie commune, les membranes de nanofiltration possèdent des caractéristiques physiques et chimiques spécifiques liées à leur nature organique ou minérale.

II.1. Caractéristiques des membranes organiques

Les membranes organiques de nanofiltration présentent une structure composite. La couche intermédiaire, souvent à base de polysulfone, présente une perméabilité très élevée. La couche active doit présenter à la fois des propriétés de rétention spécifique alliées à une bonne résistance mécanique et une bonne inertie chimique.

Le pouvoir de séparation de la couche active peut être considéré à première vue comme la conséquence d'un effet de barrière sélective qui dépend de la taille des solutés. Cette propriété de séparation introduit la notion de *seuil de coupure* défini comme étant le poids moléculaire des composés totalement retenus (90 %).

Ce pouvoir séparatif est aussi lié à des effets de charges électriques (effet DONNAN) découlant de la nature chimique des polymères utilisés. En effet, dans les matériaux constituant la couche active des membranes de nanofiltration se trouvent des groupements amide ou carboxyle ou encore sulfone (figure 13) susceptibles de porter ou non des charges électriques permanentes ou apparaissant suivant la valeur du pH des solutions au contact de la membrane [3, 10].

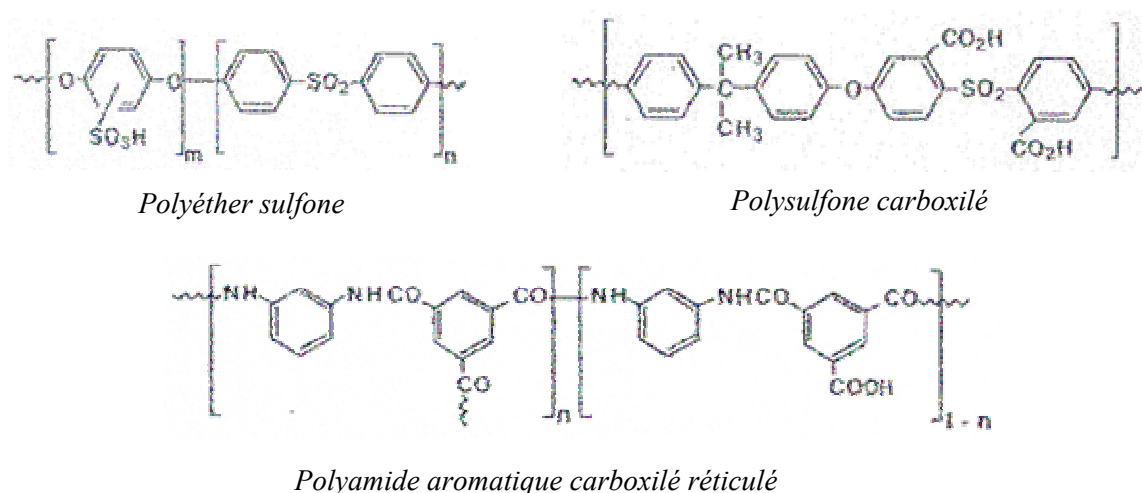


Figure 13 : Exemples de polymères entrant dans la composition des membranes organiques de nanofiltration.

II.2. Caractéristiques des membranes minérales

Dans son principe, la structure des membranes céramiques est identique à celle des membranes polymères. La couche active est formée de nanoparticules d'oxydes minéraux de diamètre moyen inférieur à 100 nm. Une des propriétés importantes de ces oxydes est leur caractère amphotère : le phénomène d'hydratation à la surface de la membrane et sur les parois des pores entraîne la formation de charges électriques de surface qui sont fonction de la composition du milieu aqueux avec lequel la membrane se trouve en contact [3, 15].

III. MISE EN ŒUVRE DU PROCÉDE

III.1. Modules de nanofiltration

Dans une installation de nanofiltration, le module constitue l'élément de base du procédé. On distingue les modules contenant les membranes polymères et ceux contenant les membranes céramiques. Dans le premier cas, il s'agit essentiellement de modules spiraux et tubulaires issus des technologies déjà maîtrisées dans la fabrication des modules d'osmose inverse résistant à la pression. Dans le cas des membranes céramiques, le design des modules est similaire à celui des modules de microfiltration et d'ultrafiltration mais des systèmes d'étanchéité améliorés permettent d'atteindre des pressions de travail plus élevées.

En dehors de ces particularités, les modules de nanofiltration ne se distinguent pas des autres modules et obéissent aux normes usuelles de raccordement dans les installations [10].

III.2. Insertion et alimentation des modules dans une installation

Une installation industrielle se limite rarement à l'utilisation d'un seul module. Des combinaisons de modules sont nécessaires pour répondre aux exigences en termes de volume de liquide à traiter et de qualité du produit final.

Il existe deux méthodes principales pour assembler les modules dans une installation à un ou plusieurs étages. Il s'agit de systèmes à *simple passage* ou à *recirculation* tels que schématisés sur les figures (14- a) et (14- b) [10].

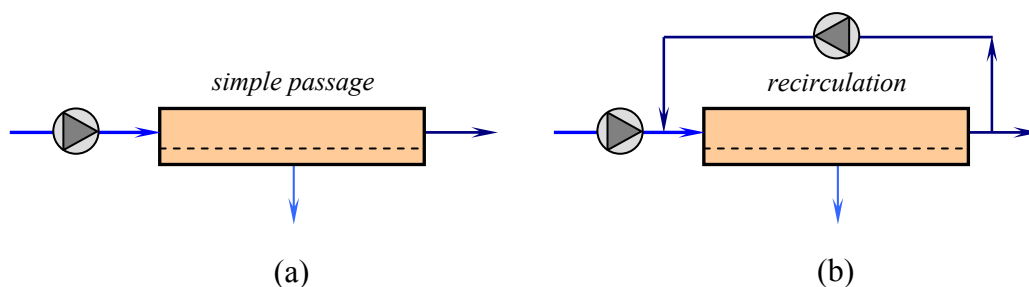


Figure 14: Les différentes configurations des modules dans une installation de séparation par membrane.

L'étape suivante consiste à déposer successivement plusieurs étages de modules afin d'atteindre la surface de membrane requise pour une installation :

Dans un système à simple passage, la solution d'alimentation passe une seule fois dans chaque module sans recirculation. Ainsi le volume de solution à traiter diminue d'une fraction correspondant au perméat éliminé dans chaque module. De ce fait, les étages successifs présentent des surfaces de membrane de plus en plus faibles comme sur la figure (15). Dans cette configuration, la vitesse de recirculation du fluide à travers chaque étage reste constante. Par contre, il se produit une importante chute de pression entre chaque étage [2, 10].

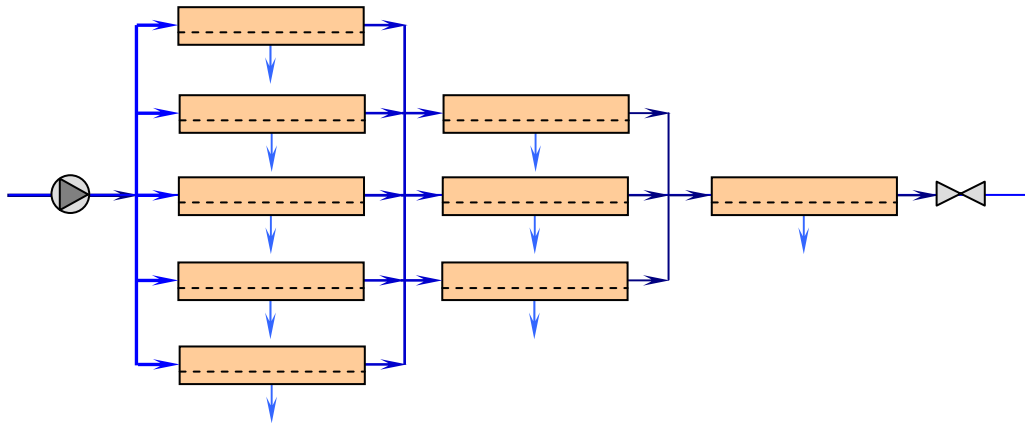


Figure 15: Schéma d'une installation à simple passage.

Une autre façon de disposer les modules consiste à pressuriser et à faire recirculer le fluide au niveau de chaque étage tel que schématisé sur la figure (16). Dans ces conditions, les paramètres hydrodynamiques (pression transmembranaire et vitesse de recirculation) peuvent être optimisés sur chaque étage.

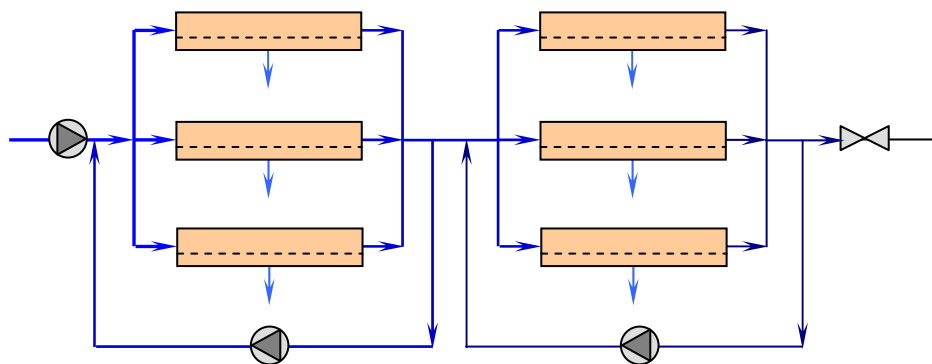


Figure 16: Schéma d'une installation avec système de recirculation.

Ce type d'installation offre donc plus de souplesse que le précédent et lui sera préféré dans le cas où les risques de *polarisation de concentration* et de *colmatage* sont importants. Cependant, cette configuration implique des coûts d'investissement (pompes supplémentaires) et de fonctionnement (consommation énergétique des pompes) plus importants [3, 10].

IV. SECTEURS D'APPLICATION DE LA NANOFILTRATION

IV. 1. Production d'eau potable

Dans la chaîne de production d'eau potable, la nanofiltration est considérée comme une technique de finition positionnée à la suite d'une filtration classique (figure 17). Par sa capacité de rétention des microorganismes, elle assure d'abord la stérilité de l'eau produite et évite des traitements lourds de désinfection au chlore. De plus, sa sélectivité de rétention vis-à-vis des ions multivalents permet d'abaisser la dureté de l'eau produite : elle joue ainsi le rôle d'adoucisseur directement sur le réseau. Contrairement à l'osmose inverse, la

nanofiltration affecte peu la minéralisation de l'eau, qui est un élément indispensable à la consommation humaine. Enfin, la nanofiltration est capable de retenir des éléments dangereux pour la santé humaine : les pesticides, les molécules halogénées, des parasites ou des virus provenant d'une pollution latente ou soudaine des eaux à traiter [10, 16].

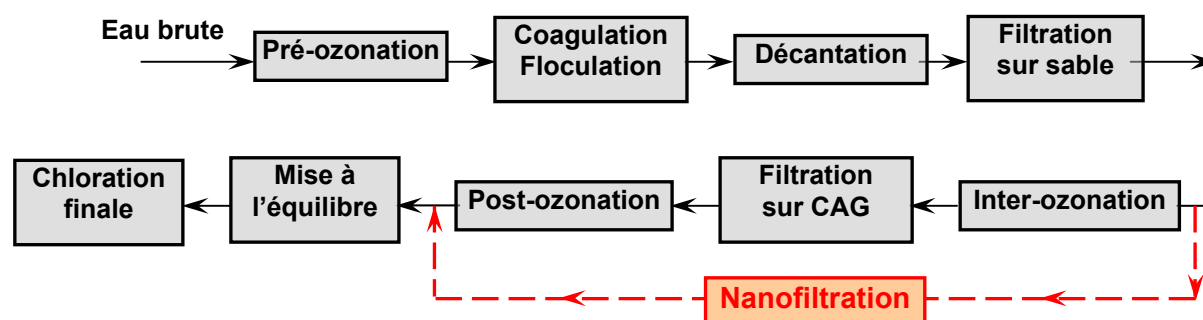


Figure 17: Place de la nanofiltration dans la chaîne de potabilisation.

Il existe pour la nanofiltration d'autres domaines d'application dans le traitement des eaux, hors production d'eau potable, dans tous les cas où on cherche une eau stérile, adoucie et sans turbidité. On envisage par exemple d'utiliser la nanofiltration comme technique de prétraitement d'eau saumâtre ou d'eau de mer [17], notamment avant l'osmose inverse pour réduire la turbidité, les microorganismes et certains ions multivalents comme le calcium, le magnésium, les sulfates et les carbonates. Ce prétraitement permet d'augmenter d'une façon significative le rendement et la durée de vie des membranes d'osmose inverse.

IV. 2. Industrie alimentaire

L'industrie alimentaire est un autre domaine d'application de la nanofiltration. L'application la plus importante se situe actuellement dans *l'industrie laitière* et concerne la concentration du lactosérum. Couplé à l'ultrafiltration, la nanofiltration permet de valoriser ce sous-produit de la fabrication des fromages. On sépare successivement les protéines par UF et le lactose par NF, alors que les sels monovalents sont éliminés dans le perméat de la nanofiltration.

En dehors de l'industrie laitière qui possède une bonne culture des technologies à membranes, l'industrie alimentaire, dans son ensemble, constitue un marché potentiel important. La nanofiltration intervient notamment dans *l'industrie des boissons* car elle est capable de fournir une eau aux qualités requises (stérilité, dureté, minéralisation) pour leur préparation.

Dans *l'industrie sucrière*, des études de faisabilité ont été effectuées sur la décoloration directe de sirops de sucres par nanofiltration sans passage sur des résines. La viscosité très importante de ces sirops nécessite des températures de travail élevées allant jusqu'à 80-90 °C, ce qui place les nanofiltres en céramique en bonne position pour ce type d'application [10].

IV. 3. Traitement des effluents

Il s'agit d'un marché potentiel très important pour la nanofiltration mais difficile à cerner. On connaît déjà certaines applications en développement (traitement d'effluents de résines échangeuses d'ions, de teintureries, de papeterie..) mais de nombreux domaines d'application potentiels restent à explorer avec, chaque fois, des études complexes à réaliser qui ralentissent considérablement la diffusion de cette technologie [10, 11].

Le tableau suivant regroupe certaines études récentes sur les différentes applications industrielles possibles de la nanofiltration :

Tableau II. 1 : Les différentes applications industrielles possibles de la nanofiltration.

DOMAINE	APPLICATIONS
Production d'eau potable	▪ Opérations de dessalement [18, 19]. ▪ Élimination des pesticides [20-22]. ▪ Élimination des composés volatiles [23]. ▪ Élimination de la dureté et des sulfates [24, 25]. ▪ Élimination des nitrates [16], de l'arsenic [26, 27] et du fluore [28].
Traitement des effluents	▪ Élimination de la couleur [29]. ▪ Élimination de la dureté d'une eau de tannerie [30].
Traitement du sol	▪ Élimination des métaux lourds [31].
Alimentaire	▪ Concentration des jus [32]. ▪ Déminéralisation du lactosérum [33]. ▪ Réutilisation des solutions de lavage (industrie laitière) [34, 35]. ▪ Séparation des produits non sucrose (industrie sucrière) [36].
Textile	▪ Récupération des colorants [37]. ▪ Réutilisation des eaux de process [38-41].
Papetier	▪ Traitement des eaux de process [42].
Câbles	▪ Traitement des émulsions [43].
Pétrolier	▪ Traitement des effluents [44].
Nucléaire	▪ Élimination d'uranium [45]. ▪ Élimination du strontium [46].
Détergents	▪ Séparation des surfactants [47, 48].
Pharmaceutique	▪ Élimination des hormones [49, 50].

V. CONFRONTATION AVEC LES TECHNOLOGIES ALTERNATIVES

La nanofiltration présente des propriétés de séparation spécifiques par rapport aux autres techniques de séparation. Bien qu'il ne soit pas possible d'établir des règles générales permettant la sélection à priori d'une technologie plutôt qu'une autre, c'est principalement pour des opérations de purification et de concentration que la nanofiltration présente souvent des performances plus avantageuses. En revanche, il est plus facile d'identifier, en fonction du milieu à traiter et des espèces à séparer, les technologies vis-à-vis desquelles la nanofiltration représente une solution alternative attrayante sur les plans techniques et économiques.

Lorsque seul *un effet de purification* est recherché, et pour la séparation d'espèces ioniques, les performances technico-économiques de la nanofiltration doivent être comparées à celles d'autres techniques telles que l'électrodialyse, la chromatographie ionique, l'évaporation, la précipitation, la recristallisation ou encore l'échange d'ions sur résine.

Dans un procédé de purification concernant des solutions très concentrées en sels, la nanofiltration sera difficilement applicable si la valeur de la pression osmotique est trop élevée. Dans ce cas, la recristallisation ou l'électrodialyse seront des techniques mieux adaptées. D'autre part, l'échange d'ions sur résine constitue une technologie éprouvée pour la purification des solutions peu concentrées même si, contrairement à la nanofiltration, elle génère des effluents liquides en quantités importantes.

Dans le cas où c'est *l'effet de concentration* qui est recherché, la nanofiltration sera bien adaptée dans une large plage de concentrations qui ne génèrent pas de pressions osmotiques supérieures à 40 ou 50 bars. A des concentrations supérieures, une solution technique devra être recherchée du côté de l'évaporation et/ou de la précipitation.

En ce qui concerne *la séparation des espèces moléculaires neutres*, la nanofiltration se positionnera aux côtés de techniques telles que la chromatographie liquide, l'évaporation, l'extraction liquide-liquide ou l'adsorption. Le choix de la technologie prendra en compte les contraintes imposées par la nature du fluide à traiter (fragilité du produit) et du résultat recherché (purification et/ou concentration) [10].

Il convient enfin de signaler que, dans un certain nombre de cas, les différentes techniques de séparation n'entrent pas en compétition directe entre elles mais qu'elles peuvent être utilisées de manière complémentaire afin de répondre aux besoins qu'une seule technique ne peut pas satisfaire entièrement. Face à des problèmes complexes, le couplage de procédé s'impose.

VI. LIMITATION DE LA TECHNOLOGIE

Comme tous les procédés membranaires, la nanofiltration peut être gênée par certains phénomènes qui peuvent limiter ses performances en terme de diminution du flux de perméat et de la sélectivité des membranes. Les facteurs limitant cette technologie se résument comme suit:

VI.1. La polarisation de la concentration

Lors d'une opération de nanofiltration, il se produit toujours une accumulation massive des molécules retenues au voisinage de la membrane, engendrant ainsi une concentration de soluté, C_m nettement supérieure à la concentration C_0 dans l'alimentation (figure 18).

Il s'agit de molécules entraînées vers la surface de la membrane par le flux de perméat, et piégées par la couche limite établie au voisinage de la membrane, se trouvant prises dans un régime d'écoulement laminaire, ces molécules ne peuvent en effet quitter la couche limite que par diffusion, donc très lentement [5].

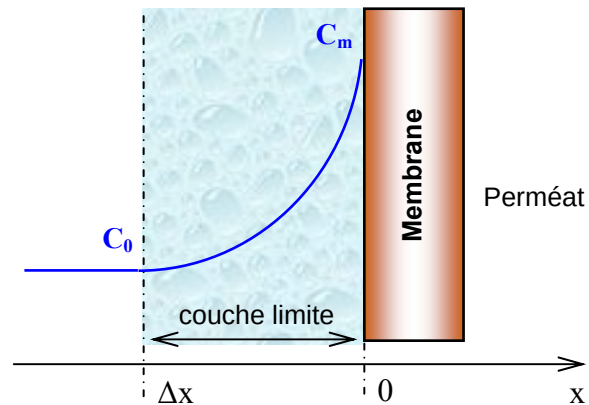


Figure 18: Phénomène de polarisation de la concentration.

Ce phénomène, appelé *polarisation de la concentration*, n'a que des effets défavorables:

- ✓ l'accumulation de soluté au voisinage de la membrane entraîne une surconcentration qui se traduit par une augmentation de la viscosité, donc une diminution du flux membranaire ;
- ✓ cette surconcentration tend à diminuer le gradient d'activité de l'espèce rapide, et à augmenter celui de l'espèce lente, effets qui tous deux contribuent à diminuer la sélectivité du transport [1, 5];
- ✓ la concentration en soluté peut devenir telle qu'il se produit des précipitations de sels susceptibles de colmater la membrane, ou pour certaines macromolécules, des formations de gel constituant un film susceptible de doubler la résistance de la membrane [51].

La polarisation de la concentration est un phénomène réversible, qui disparaît par simple rinçage de la membrane avec le solvant. L'effet nuisible de ce phénomène peut être minimisé par le bon choix des conditions opératoires, ainsi par exemple, une augmentation du débit d'alimentation se traduit par une augmentation de la vitesse de passage de la solution vers la membrane, et donc une réduction de l'effet de polarisation [2].

VI.2. Dépôt d'une couche de gel

La surconcentration du soluté au voisinage de la membrane peut conduire à un autre phénomène plus nuisible que la polarisation, qui se traduit par la formation d'une couche de gel à la surface de la membrane. En effet, à partir d'une certaine concentration critique, certains types de macromolécules se prennent en gel et forment un film dont la résistance hydraulique peut être nettement supérieure à celle de la membrane [5, 51].

La concentration, au niveau de la membrane, est considérée comme constante et est égale à la concentration dans la couche de gel, C_g (figure 19). Cette concentration est indépendante de la concentration de l'alimentation, de la pression de travail, des conditions d'écoulement ou

des caractéristiques de la membrane. Elle dépend uniquement des propriétés chimiques et morphologiques du soluté [5].

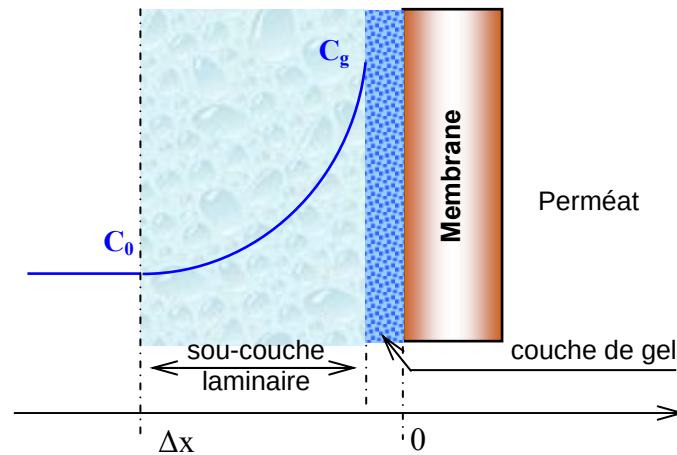


Figure 19: Formation de la couche de gel.

La formation de gel est un phénomène réversible et peut être éliminé, comme pour la polarisation, par simple rinçage et par le bon choix des conditions opératoires. Théoriquement, ce phénomène a lieu lorsque le coefficient de polarisation, Γ dépasse 14 [51, 52]. Ce coefficient est donné par l'expression suivante :

$$\Gamma = \frac{C_m}{C_0} - 1 \quad (6)$$

Où C_m et C_0 représentent respectivement la concentration du soluté au niveau de la membrane et dans l'alimentation.

VI.3. Le colmatage

Le colmatage est le phénomène le plus fréquemment rencontré lors de la mise en œuvre des procédés membranaires, et plus spécialement, dans les procédés qui traitent des liquides. Le colmatage est le recouvrement de la surface de la membrane ou l'obstruction des pores avec un matériau solide ou gélatineux qui crée une barrière à travers laquelle les espèces perméantes doivent passer [2, 53].

Trois mécanismes de colmatage sont rencontrés : le rétrécissement des pores résultant d'une adsorption en profondeur des espèces colmatantes sur les parois des pores (figure 20-a), le blocage total des pores (figure 20-b) et la formation d'un gâteau à la surface de la membrane (figure 20-c) [11, 54].

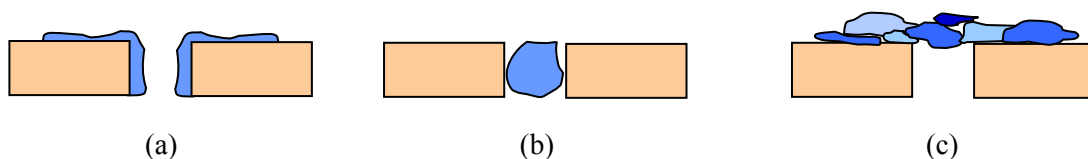


Figure 20: Les différentes formes de colmatage.

(a) Rétrécissement des pores, (b) Blocage des pores, (c) Formation du gâteau.

Le colmatage a pour effet de réduire le flux passant à travers la membrane [53]. Il peut prendre la forme d'une seconde résistance non sélective et ainsi diminuer la sélectivité globale de la membrane [2].

Contrairement à la polarisation de concentration et la formation de gel, le colmatage est un phénomène irréversible, qui nécessite l'emploi de techniques spécifiques, chimiques ou mécaniques, pour l'éliminer : le nettoyage chimique utilise des solutions de lavage (acides ou basiques), capables de dissoudre les solides ou de réduire leur liens avec la membrane, tandis que le nettoyage mécanique consiste à un décolmatage à contre-courant (le back washing) en inversant le sens du perméat [12].

Chapitre III :

**LA POLARISATION
DE LA CONCENTRATION**

I. DESCRIPTION DU PHÉNOMÈNE

Lors de l'écoulement turbulent à travers une membrane, la solution à traiter est bien agitée en tout point de l'alimentation sauf au voisinage de la membrane où la vitesse d'écoulement est réduite sous l'effet de la paroi (figure 21-a). Les molécules du soluté ont tendance à s'accumuler à la surface de la membrane, engendrant ainsi une concentration locale, C_m , nettement supérieure à celle de l'alimentation, C_0 .

En conséquence, une couche limite se forme au voisinage de la membrane (figure 21-b), au sein de laquelle l'écoulement est laminaire et le transport du soluté se fait par diffusion. Ce phénomène est connu sous le nom de '*Polarisation de la concentration*' [51].

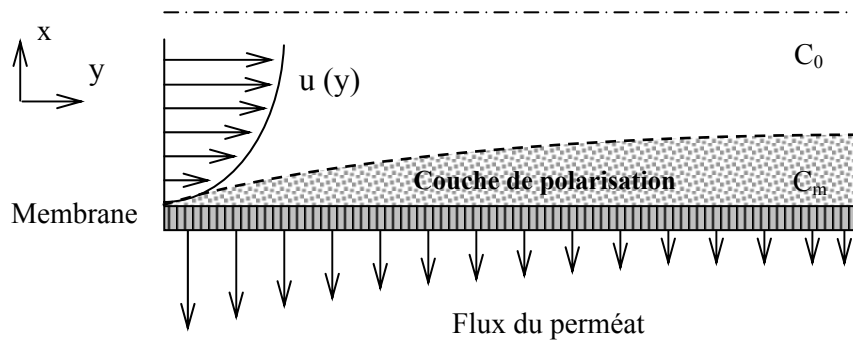


Figure 21-a : Profil de la vitesse d'écoulement en présence du phénomène de polarisation de la concentration.

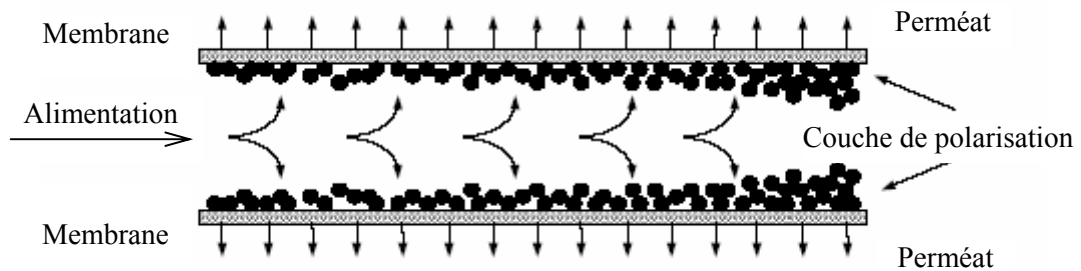


Figure 21-b : Formation de la couche de polarisation.

Lorsque le degré d'agitation de la solution est suffisamment élevé, les molécules retenues par la membrane sont transportées rapidement vers le milieu d'alimentation. Ainsi, leur accumulation à la surface de la membrane peut être limitée. Pour un faible degré d'agitation, le transport diffusif des molécules se fait lentement et leur accumulation au niveau de la membrane peut atteindre des niveaux inacceptables affectant le flux du perméat ainsi que la performance de la membrane [9].

II. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE POLARISATION

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de polarisation, il est nécessaire d'avoir une idée plus précise des mécanismes à l'origine des capacités de séparation des membranes. Cette partie présente les trois approches théoriques les plus utilisées dans la description du transport de matière dans la couche de polarisation.

II.1. La théorie du film

Proposée au départ par **MICHAELS** [55], cette théorie décrit le phénomène de polarisation en s'appuyant sur une analogie avec le transfert de matière par diffusion et suppose que le transfert se localise dans une sous-couche laminaire d'épaisseur δ au voisinage de la membrane. Actuellement, cette théorie est utilisée par beaucoup d'auteurs (**NGHIEM et al.** [56], **CHEN et al.** [57], **HOEK et al.** [58], **LEE et al.** [59], **VAN DE LISDONK et al.** [60], **BIAN et al.** [61] et autres...).

En régime stationnaire (figure 22), la différence entre le flux convectif du soluté à travers la couche de polarisation et le flux du soluté à travers la membrane est compensée par le flux diffusif induit par le gradient de concentration entre la surface de la membrane et la solution d'alimentation [1, 3, 5].

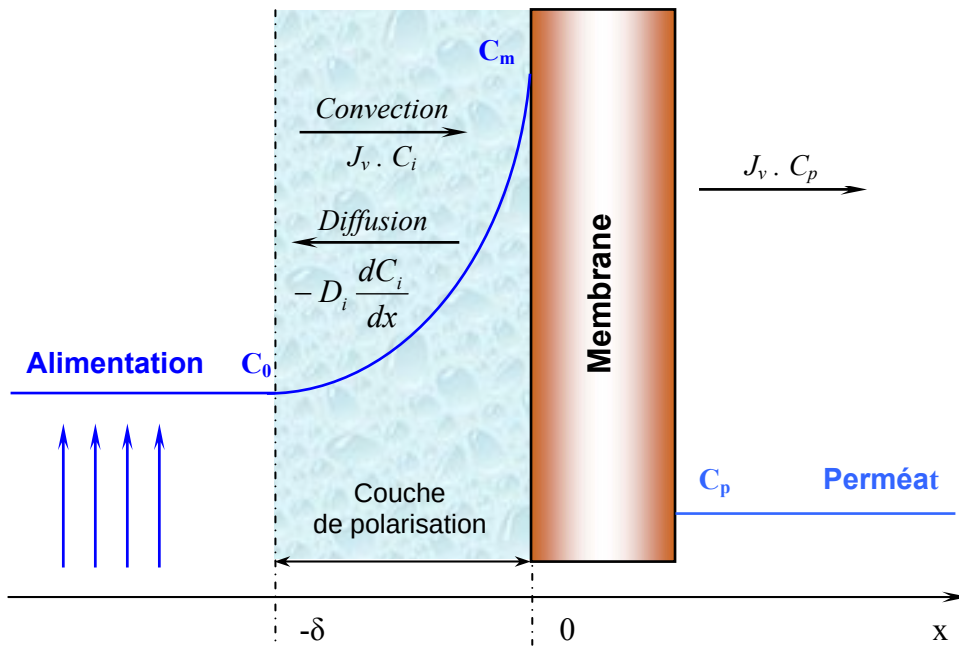


Figure 22 : Phénomène de polarisation de la concentration selon la théorie du film.

Le bilan de matière s'écrit : $J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + C_i \cdot J_v$ (7) avec : $J_i = C_{p_i} \cdot J_v$

Où : J_v , C_i , C_p , D_i et x représentent respectivement la densité de flux du solvant, les concentrations du soluté dans la couche de polarisation et dans le perméat, le coefficient de diffusion du soluté et la distance.

En supposant que le coefficient de diffusion est constant sur toute l'épaisseur δ , l'équation (7) peut être intégrée avec les conditions aux limites suivantes :

$$x = 0 \quad C = C_m \quad (8)$$

$$x = -\delta \quad C = C_0 \quad (9)$$

On obtient alors :

$$\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = \text{Exp} \left(J_v \cdot \frac{\delta}{D_i} \right) \quad (10)$$

Où $k_t = D_i / \delta$ est le coefficient de transfert de matière du soluté. Le flux du perméat peut donc être exprimé par :

$$J_v = k_t \cdot \text{Ln} \left(\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \right) \quad (11)$$

Le profil de la concentration dans la couche de polarisation est obtenu en intégrant l'équation (7) entre $-\delta$ et x :

$$C_i(x) = C_{p_i} + (C_0 - C_{p_i}) \text{Exp} \left(J_v \frac{(x + \delta)}{D_i} \right) \quad (12)$$

II.2. L'approche hydrodynamique

Dans cette approche, développée par **PINHO** [62] et **GERALDES** [63, 64], la polarisation de la concentration au sein d'un module spiralé de nanofiltration est décrite par les équations de la dynamique des fluides (conservation de masse, du moment et du soluté).

Le système étudié (figure 23) consiste en un canal rectangulaire, de hauteur h , formé d'une paroi imperméable (partie supérieure) et une membrane semi-perméable de nanofiltration (partie inférieure). La solution d'alimentation circule tangentielle à la membrane en un régime d'écoulement laminaire.

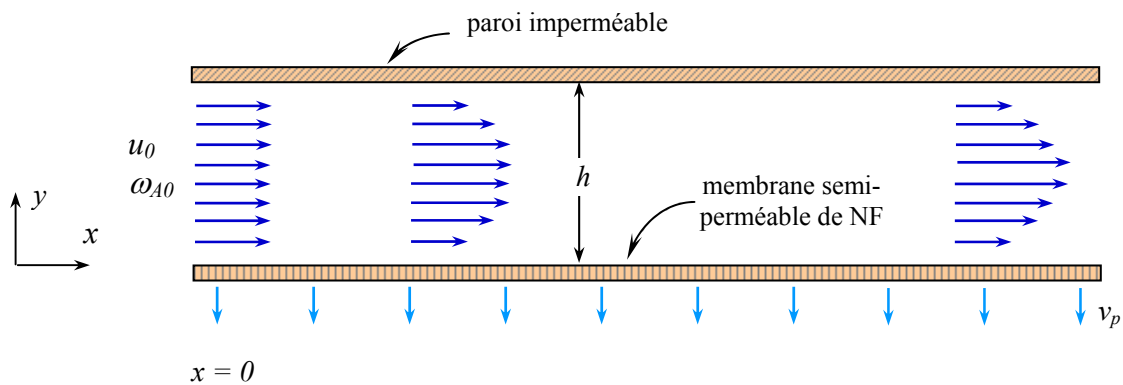


Figure 23 : Phénomène de polarisation de la concentration selon l'approche hydrodynamique.

Pour un régime d'écoulement stationnaire bidimensionnel, les équations de transport sont données par :

1. Conservation de masse :

$$\frac{\partial(\rho.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.v)}{\partial y} = 0 \quad (13)$$

2. Conservation du moment / axe x :

$$\frac{\partial(\rho.u.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.u.v)}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + 2\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\right] - \frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right)\right] \quad (14)$$

3. Conservation du moment / axe y :

$$\frac{\partial(\rho.u.v)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.v.v)}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + 2\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left[\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\right] - \frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right)\right] \quad (15)$$

4. Conservation du soluté A:

$$\frac{\partial(\rho.u.\omega_A)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.v.\omega_A)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\rho.D_{AB}\left(\frac{\partial\omega_A}{\partial x}\right)\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[\rho.D_{AB}\left(\frac{\partial\omega_A}{\partial y}\right)\right] \quad (16)$$

où :

u : vitesse axiale du soluté.

v : vitesse longitudinale du soluté.

ρ : densité du fluide.

μ : viscosité cinématique du fluide.

ω_A : fraction massique du soluté.

P : pression.

D_{AB} : coefficient de diffusion du binaire à dilution infinie.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} x = 0 \\ 0 < y < h \end{cases} \quad u = u_0 \quad v = 0 \quad \omega_A = \omega_{A0} \quad (17)$$

$$\begin{cases} x = l \\ 0 < y < h \end{cases} \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial \omega_A}{\partial x} = 0 \quad (18)$$

$$\begin{cases} y = 0 \\ 0 < x < l \end{cases} \quad u = u_0 \quad v = v_p \quad D_{AB}\left(\frac{\partial\omega_A}{\partial x}\right) + v_p \cdot \omega_A = v_p \cdot \omega_{Ap} \quad (19)$$

$$\begin{cases} y = h \\ 0 < x < l \end{cases} \quad u = 0 \quad v = 0 \quad \frac{\partial \omega_A}{\partial y} = 0 \quad (20)$$

où u_0 , v_p et l représentent respectivement la vitesse à l'entrée du canal, la vitesse de perméat et la longueur du canal.

Le système d'équations de (13) à (16) peut être écrit sous la forme généralisée suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \cdot u \cdot \varphi)}{\partial x}}_{\text{terme convectif}} + \underbrace{\frac{\partial(\rho \cdot u \cdot \varphi)}{\partial y}}_{\text{terme convectif}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left[\Gamma_{\varphi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right]}_{\text{terme diffusif}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial y} \left[\Gamma_{\varphi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right]}_{\text{terme diffusif}} - S_{\varphi} = 0 \quad (21)$$

Avec : Γ_{φ} : diffusivité de φ .
 S_{φ} : terme source.

La détermination des profils de pression, des vitesses et de la fraction massique se fait par la résolution numérique de l'équation (21) par la méthode des volumes finis, développée par PATANKAR [65].

Le calcul de la fraction massique à la surface de la membrane, $\omega_{Am}(x)$, permet de calculer la fraction moyenne $\bar{\omega}_{Am}$ donnée par :

$$\bar{\omega}_{Am} = \frac{1}{l} \int_0^l \omega_{Am}(x) dx \quad (22)$$

Le coefficient de rétention intrinsèque (la rétention réelle) ainsi que le facteur moyen de polarisation sont donnés par : $f' = \frac{\bar{\omega}_{Am} - \omega_{Ap}}{\bar{\omega}_{Am}}$ et $\bar{\Gamma} = \frac{\bar{\omega}_{Am} - \omega_{A0}}{\omega_{A0}}$.

II.3. L'approche thermodynamique / hydrodynamique

Cette approche, développée par BHATTACHARJEE et ELIMELICH [66, 67, 68], combine la théorie de filtration et le modèle de la pression osmotique et suppose que le profil de variation de la vitesse axiale u est linéaire. A l'état stationnaire, le processus de la filtration est donné par la figure (24).

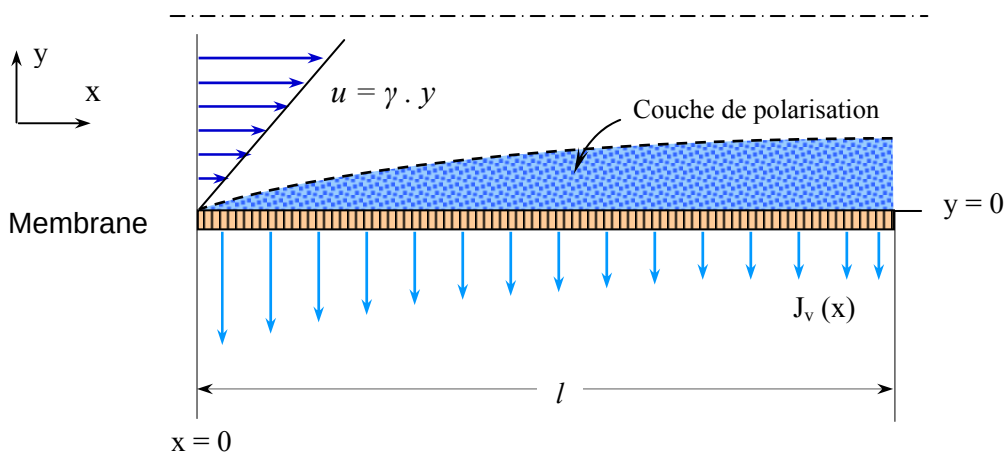


Figure 24 : Phénomène de polarisation de la concentration selon l'approche thermodynamique / hydrodynamique.

■ Modèle de la pression osmotique

Lors du transfert du soluté de l'alimentation vers la surface de la membrane, le perméat rencontre la résistance de la couche de polarisation, R_{PC} , suivie de celle de la membrane R_m . De ce fait, le flux du perméat est donné par [66] :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \Pi_0}{\mu \cdot (R_m + R_{PC})} \quad (23)$$

Avec :

J_v : flux du perméat.

ΔP : pression transmembranaire.

$\Delta \Pi_0$: différence des pressions osmotiques ($\Delta \Pi_0 = \Pi_0 - \Pi_p$)

Π_0 : pression osmotique dans la solution d'alimentation

Π_p : pression osmotique dans le perméat.

μ : viscosité cinématique du solvant.

R_m : résistance de la membrane.

R_{PC} : résistance dans la couche de polarisation de la concentration.

Le flux du perméat peut aussi être exprimé en fonction de la différence des pressions osmotiques dans la couche de polarisation, $\Delta \Pi_{PC}$ [66] :

$$J_v = - \frac{\Delta \Pi_{PC}}{\mu \cdot R_{PC}} \quad (24)$$

où $\Delta \Pi_{PC}$ représente la différence entre la pression osmotique dans l'alimentation, Π_0 et celle au niveau de la membrane, Π_m .

La combinaison des équations (23) et (24) résulte en : $\Delta P - \Delta \Pi_0 = \mu \cdot R_m \cdot J_v - \Delta \Pi_{PC}$ (25)

■ Théorie de filtration

D'après la théorie de filtration [66], la somme des forces agissant sur les molécules du soluté dans la couche de polarisation est donnée par:

$$\frac{k \cdot T}{D} \cdot \Gamma_s \cdot J_v (C - C_0) + \Delta \Pi = 0 \quad (26)$$

Avec :

k : constante de Boltzman.

T : température absolue.

D : coefficient de diffusion du soluté.

Γ_s : facteur tenant compte de la non idéalité de la solution.

J_v : flux du perméat.

C : concentration du soluté.

C_0 : concentration du soluté dans l'alimentation.

$\Delta \Pi$: gradient de pression osmotique.

L'équation (26) est intégrée sur la couche de polarisation, CP, et injectée dans l'équation (25), le résultat est le suivant :

$$\Delta P - \Delta \Pi_0 = \mu.R_m.J_v + \frac{k.T}{D} \int_{CP} \Gamma_s.J_v.(C - C_0)dy \quad (27)$$

■ Bilans de matière dan la couche de polarisation

A l'état stationnaire, et en négligeant le gradient de la vitesse axiale dans la couche de polarisation, le bilan de matière décrivant l'accumulation des solutés suivant la direction des y est donné par [66] :

$$-D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + J_v \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad (28)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes : $C = C_m$ à $y = 0$ (29)

$C = C_0$ à $y = \infty$ (30)

La solution de l'équation (28) donne le profil de la concentration :

$$C - C_0 = (C_m - C_0) \exp \left(- \frac{J_v(x).y}{D} \right) \quad (31)$$

■ Un autre bilan de matière prenant en considération la convection axiale et transversale du soluté est :

$$\int_0^\infty u(C - C_0)dy = \int_0^x J_v(x)dx \quad (32)$$

Avec :

$J_v(x)$: flux local du perméat.

u : vitesse axiale dans le canal.

En supposant un profil linéaire de la vitesse axiale ($u = \gamma.y$), la combinaison des équations (31) et (32) donne :

$$C_m - C_0 = \frac{C_0}{\gamma.D^2} . J_v(x)^2 \int_0^x J_v(x)dx \quad (33)$$

L'intégration de l'équation (28) aboutit à :

$$D \frac{\partial C}{\partial y} = -J_v(x).(C - C_0) \quad (34)$$

L'équation (34) est injectée dans l'équation (27) et le résultat est intégré en utilisant le théorème de la valeur moyenne :

$$\Delta P - \Delta \Pi_0 = \mu.R_m.J_v(x) + \frac{k.T}{D} . \Gamma_s(\bar{C}).(C_m - C_0) \quad (35)$$

Avec : $C_0 < \bar{C} < C_m$

La combinaison des équations (25) et (35) résulte en :

$$\Gamma_s(\bar{C}) = -\frac{\Delta\Pi_{PC}}{k.T.(C_m - C_0)} = \frac{\Pi_m - \Pi_0}{k.T.(C_m - C_0)} \quad (36)$$

Les équations (33), (35) et (36) constituent un système d'équations qui lie implicitement le flux de perméat à la concentration à la surface de la membrane. La résolution de ce système se fait numériquement par la méthode des différences finies.

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les trois approches théoriques les plus utilisées pour la description du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration: *la théorie du film*, qui propose la modélisation la plus simple du phénomène et qui est basée sur la loi de Fick, *l'approche hydrodynamique*, basée sur les équations de la mécanique des fluides et l'approche combinant la *thermodynamique* et *l'hydrodynamique*, basée sur les équations de la théorie de filtration et de la pression osmotique.

Ces différentes approches constituent une base théorique minimum pour la compréhension du phénomène de polarisation en nanofiltration. Elles ne sont pas figées et font encore l'objet de nouvelles études et publications qu'il est possible de consulter dans la littérature scientifique.

Chapitre IV :
ETUDE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude suivante a été réalisée afin de mieux comprendre la séparation des sels binaires par nanofiltration et d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur ce procédé membranaire. Le travail effectué se divise en deux parties :

- La nanofiltration de trois sels différents, le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et le chlorure du cuivre CuCl_2 , dans laquelle nous avons étudié l'influence de la pression transmembranaire, la concentration et la nature des ions associés sur la rétention des cations bivalents Ca^{2+} et Cu^{2+} .
- L'étude du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration. Cette partie s'est portée sur l'influence des paramètres opératoires (pression, concentration et débit de recirculation) sur ce phénomène lors de la nanofiltration des sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et MgCl_2 . Nous avons suivi la rétention des ions nitrates et chlorures à différentes concentrations et vitesses d'écoulement tangentiel.

La membrane utilisée au cours des expériences est une membrane composite organique, commercialisée sous la forme spiralée et possédant une charge surfacique négative. La perméabilité de la membrane a été déterminée avant chaque série d'expériences.

I. MATERIELS ET METHODES

I.1. Dispositif expérimental

I.1.1. Pilote

Le dispositif utilisé est un pilote de type Millipore Proscale (figure 25). Il est équipé d'un bac d'alimentation de capacité 10 litres environ, d'une pompe volumétrique, d'un module spiralé de nanofiltration, de deux capteurs de pression placés avant et après le module permettant de mesurer la pression transmembranaire et de deux vannes l'une de régulation de la pression et l'autre d'évacuation.

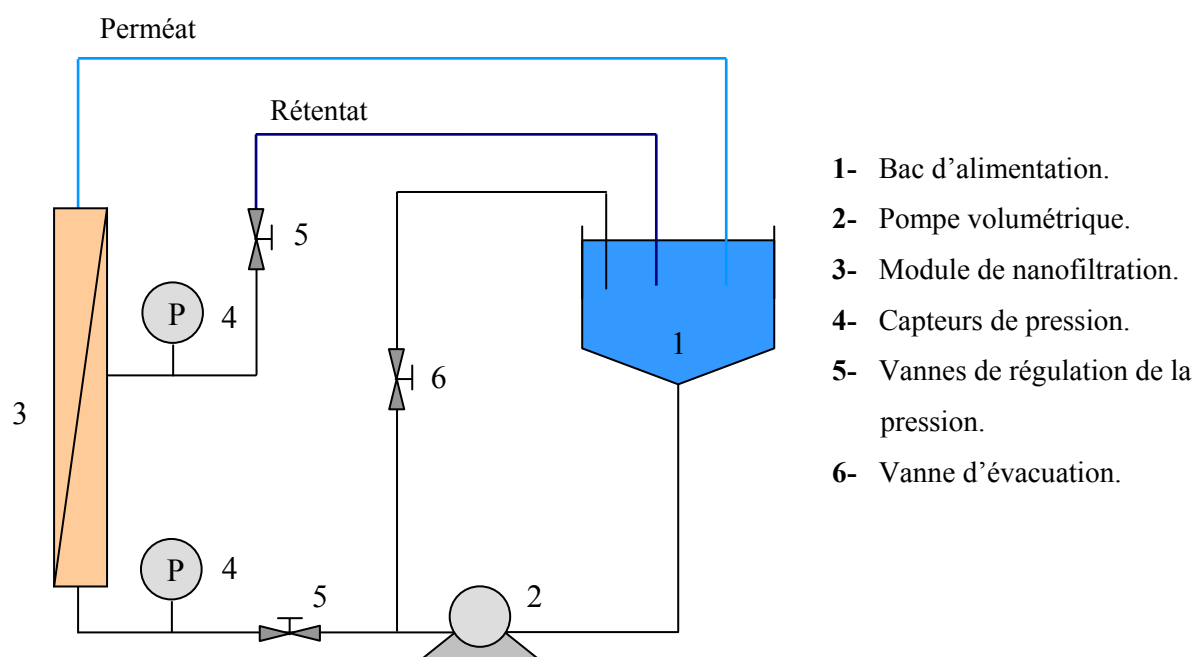


Figure 25 : Schéma du pilote de nanofiltration.

I.1.2. Membrane

La membrane utilisée est une membrane spiralée de type Millipore Nanomax-50. Ses caractéristiques physico-chimiques, données par le fabricant, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la membrane Nanomax-50

Ø des pores : 1 nm	pH : de 2 à 11
Surface filtrante : 0.37 m ²	T _{maximale} : 40 °C
Seuil de coupure : 300 Dalton	Pression : jusqu'à 28 bars

La Nanomax-50 est une membrane organique possédant une structure asymétrique. Elle est constituée d'une couche active (peau) en polybenzamide d'épaisseur comprise entre 0.1 et 0.5 µm, d'un support microporeux en polysulfone de 40 µm d'épaisseur et d'un support macroporeux en polyester de 120 µm d'épaisseur. Ces deux dernières couches confèrent une résistance mécanique à la membrane.

I.2. Mode opératoire

I.2.1. Préparation des solutions

Les expériences ont été effectuées sur un volume initial de 6 litres de solutions synthétiques de différents sels (le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, le chlorure de cuivre CuCl_2 et le chlorure de magnésium MgCl_2) à des concentrations variant de 5 à 75 mM en cation. Le pH des solutions n'a pas été modifié. Il est d'environ 6 pour les solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de MgCl_2 , d'environ 5 pour les solutions de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et d'environ 4 pour les solutions de CuCl_2 .

I.2.2. Procédure

- Toutes les expériences ont été réalisées en mode discontinu avec retour total du rétentat et du perméat vers le bac d'alimentation, afin de maintenir constante la concentration de la solution à traiter.
- Les prises d'échantillons ont été effectuées après 20 minutes de filtration, période au delà de laquelle le régime établi est atteint. Le débit volumique du perméat a été mesuré pour chaque prélèvement.
- Après chaque expérience, la membrane est lavée à l'eau distillée jusqu'à obtention de la conductivité de l'eau pure. Un lavage acide est effectué après chaque série d'expériences afin de rétablir la perméabilité initiale de la membrane.

I.3. Méthodes d'analyses

— L'analyse de la concentration des cations Ca^{2+} et Cu^{2+} a été effectuée par conductimétrie à l'aide d'un conductimètre de type HANNA EC 214. Les courbes d'étalonnage des trois sels sont données en annexe 1.

— Les anions NO_3^- et Cl^- ont été dosés par chromatographie ionique.

— Le pH des solutions a été mesuré en utilisant un pH-mètre de type HANNA HI 8519 N.

I.4. Exploitation des résultats

Les paramètres pris en compte sont :

1- *Flux de perméat* : Calculé en rapportant le débit volumique du perméat Q_p (mesuré expérimentalement en m^3/s) à la surface active de la membrane S (m^2) :

$$J_v (\text{m/s}) = Q_p/S \quad (37)$$

2- *Rétention observée* : Calculée à partir de l'équation :

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (38)$$

Où C_p et C_0 représentent respectivement la concentration du soluté dans le perméat et dans la solution d'alimentation.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. Nanofiltration des sels binaires

Pour étudier l'influence des conditions opératoires sur la rétention des sels binaires, nous avons effectué une première série d'expériences en utilisant trois sels différents : le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et le chlorure de cuivre CuCl_2 . Les expériences ont été réalisées à des concentrations de 25, 50 et 75 mM en cation et à des pressions de travail atteignant 2.5 bars.

II.1.1. Perméabilité de la membrane

La figure (26) montre que le flux de solvant pur augmente linéairement avec la pression transmembranaire et suit la loi de Darcy donnée par:

$$J_w = L_p \cdot \Delta P \quad (39)$$

Où L_p représente la perméabilité hydraulique de la membrane. Elle est déterminée à partir de la pente de la droite de la figure (26) et elle a pour valeur $1.95 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pas}^{-1}$.

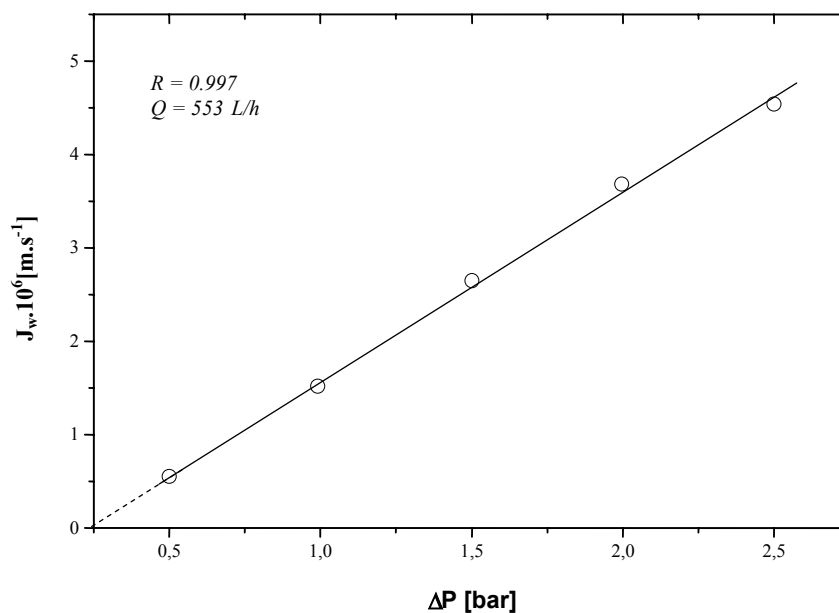


Figure 26 : Évolution du flux de solvant en fonction de la pression transmembranaire.

II.1.2. Influence de la pression

L'influence de la pression sur la rétention des trois sels étudiés, pour une concentration de 50 mM en cation, est représentée sur les figures 27, 28 et 29.

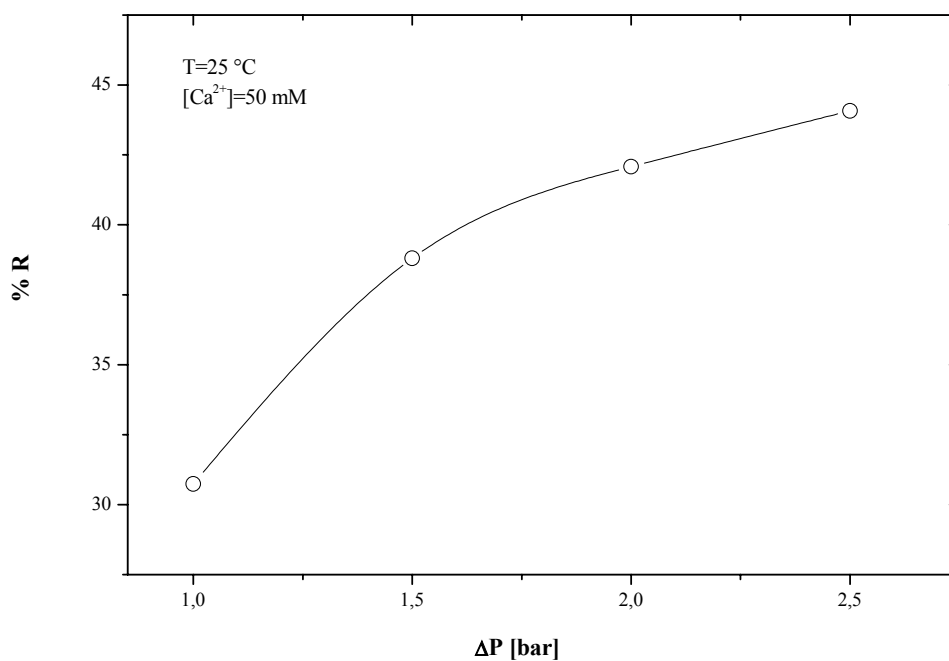


Figure 27: Influence de la pression sur la rétention de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ca}^{2+}]=50\text{ mM}$.

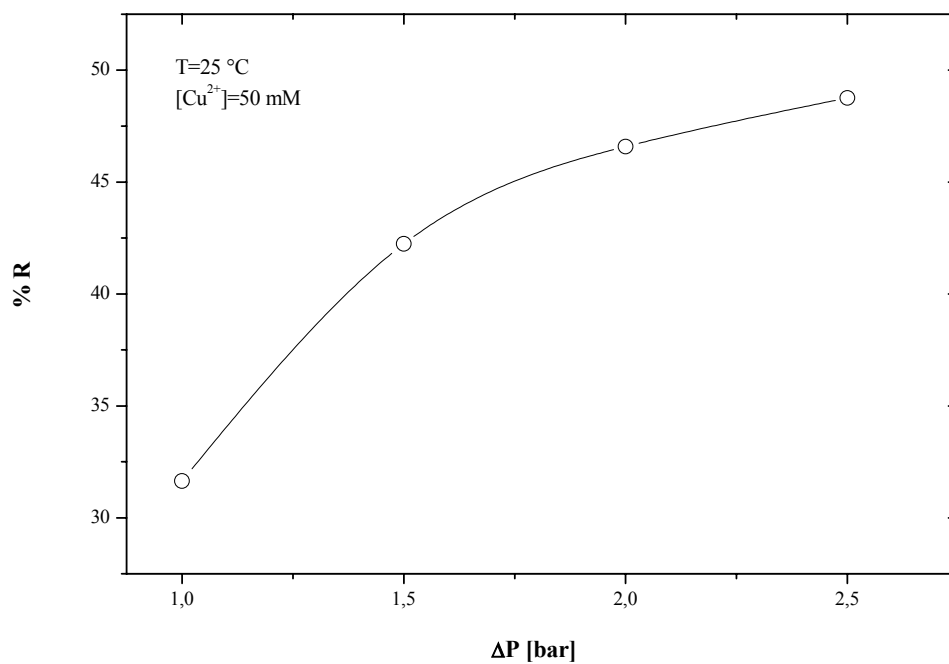


Figure 28: Influence de la pression sur la rétention de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}^{2+}]=50\text{ mM}$.

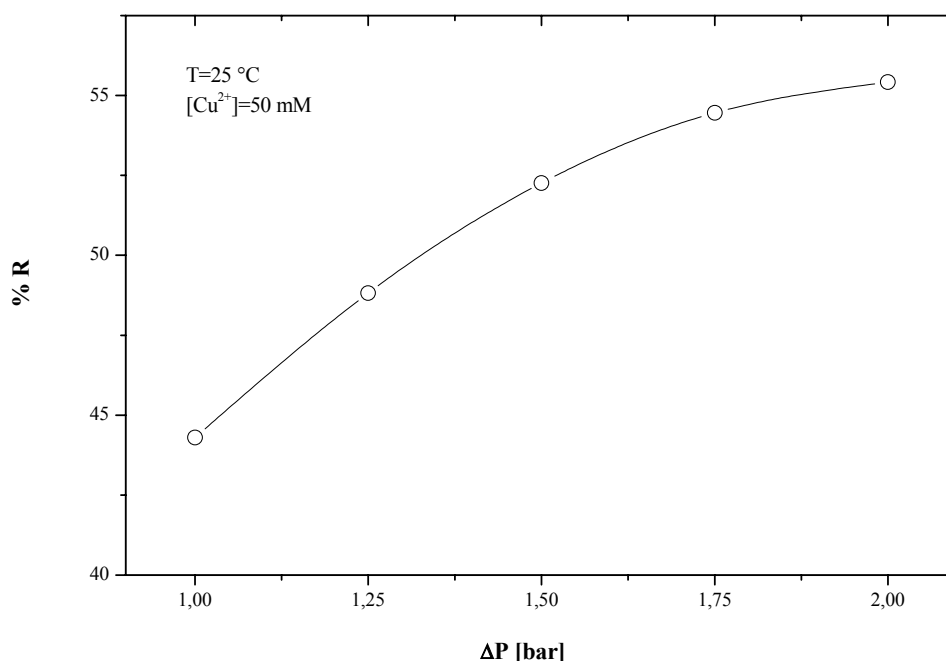


Figure 29: Influence de la pression sur la rétention de CuCl_2 , $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mM}$.

Ces figures montrent que, dans la gamme de pression étudiée, la rétention augmente avec la pression. En effet, l'augmentation de la pression transmembranaire conduit à l'augmentation du flux de solvant engendrant ainsi le gonflement de la membrane. Par conséquent, la solvation des ions devient difficile et l'entraînement des ions vers le perméat n'est pas favorable. De ce fait, la concentration en soluté diminue dans le perméat et sa rétention augmente.

II.1.3. Influence de la concentration

L'influence de la concentration sur la rétention des sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et CuCl_2 , ainsi que les variations du flux en fonction de la pression, sont représentées sur les figures de 30 à 35. Les figures 30, 32 et 34 montrent que l'augmentation de la concentration conduit à une diminution de la rétention.

Cette diminution de la rétention est caractéristique des membranes chargées [16] et s'explique par le phénomène d'écrantage: l'augmentation de la concentration entraîne la formation, par les contre-ions, d'un écran au niveau de la membrane ayant comme effet l'atténuation de sa charge surfacique. De ce fait, la répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions s'affaiblit.

Pour les faibles concentrations, l'effet d'écran est faible. La répulsion des co-ions est importante et les rétentions sont, donc, élevées. Pour une concentration de 25 mM, elles atteignent les 80 % dans le cas du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 76 % pour le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et 87 % pour le CuCl_2 .

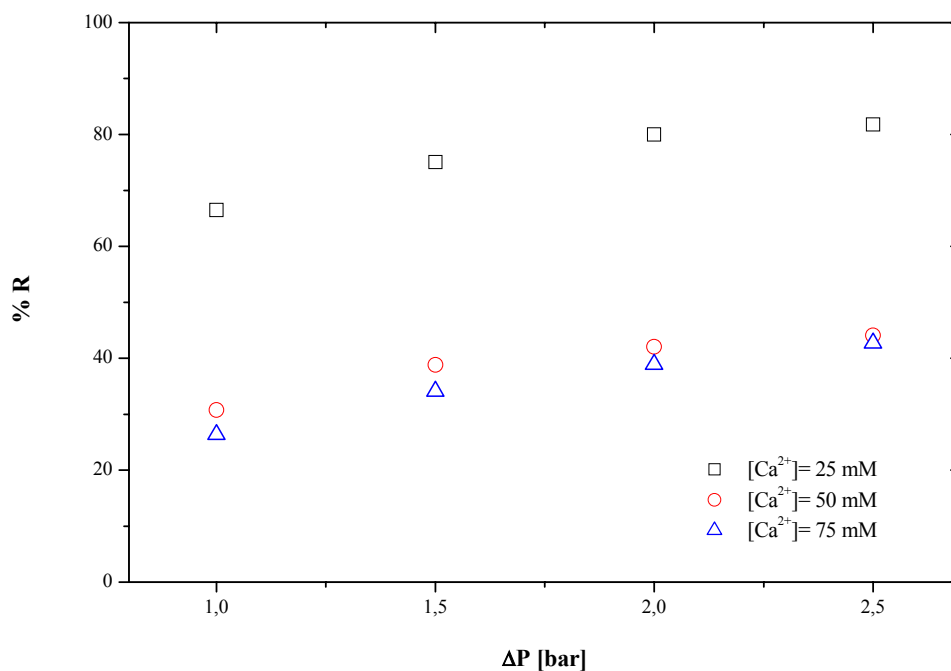


Figure 30: Variation des taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de $Ca(NO_3)_2$ ($[Ca^{2+}] = 25, 50$ et 75 mM).

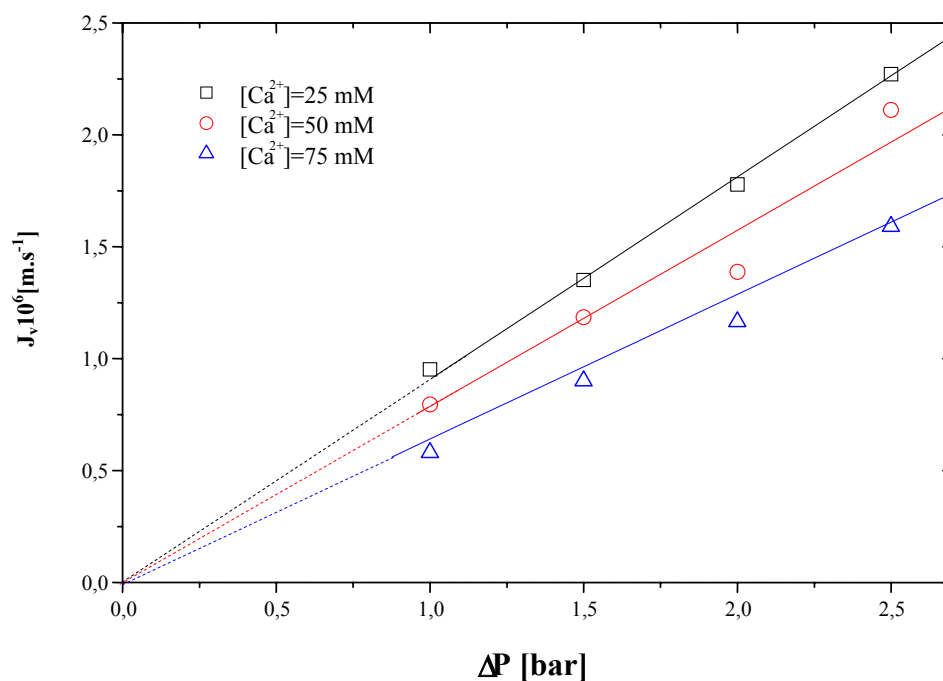


Figure 31: Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les trois concentrations de $Ca(NO_3)_2$ utilisées.

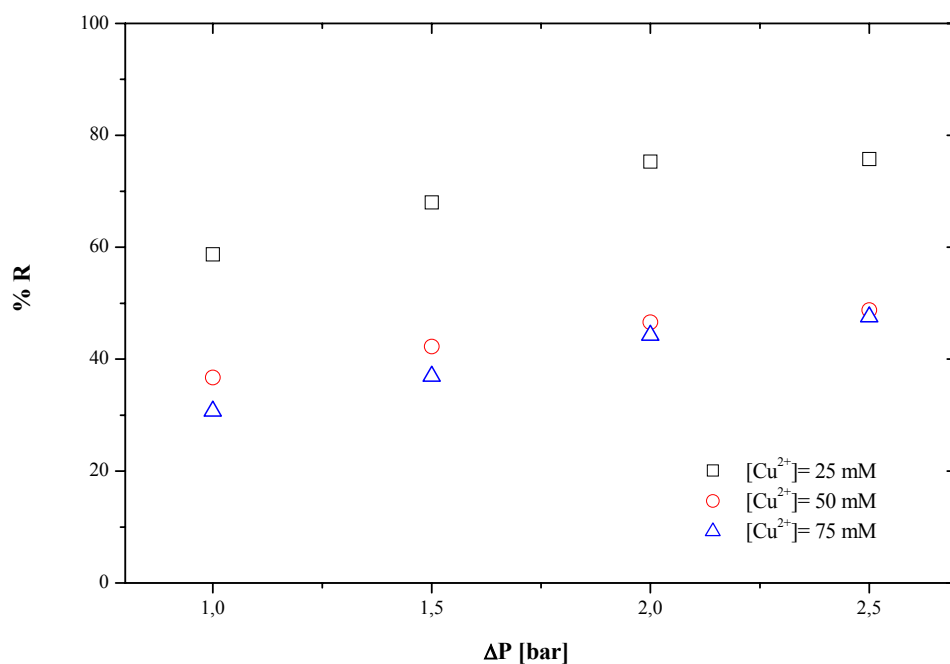


Figure 32 : Variation des taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Cu}^{2+}] = 25, 50$ et 75 mM).

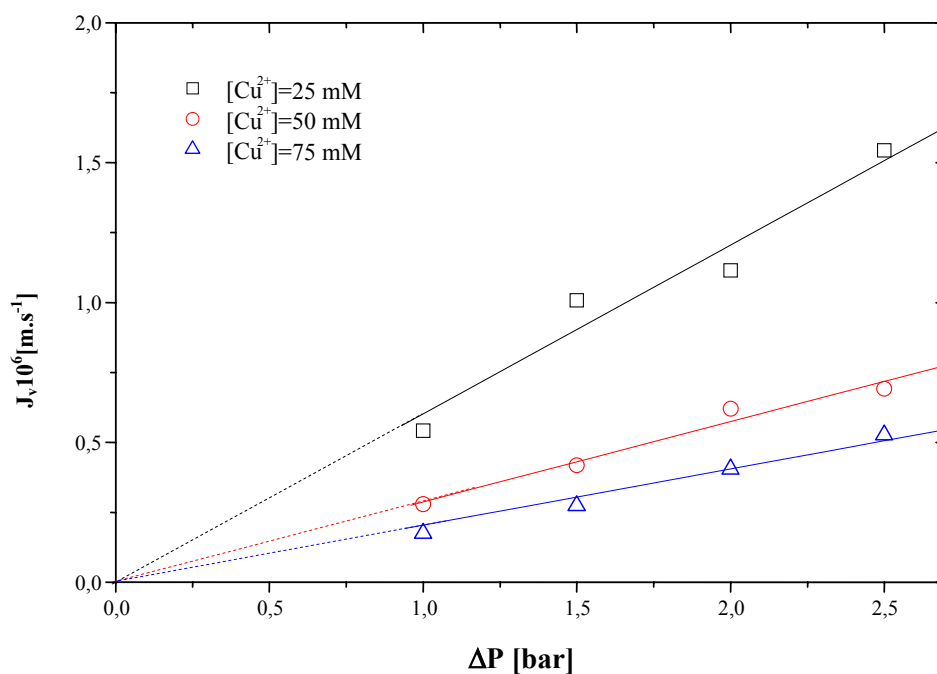


Figure 33: Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les trois concentrations de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ utilisées.

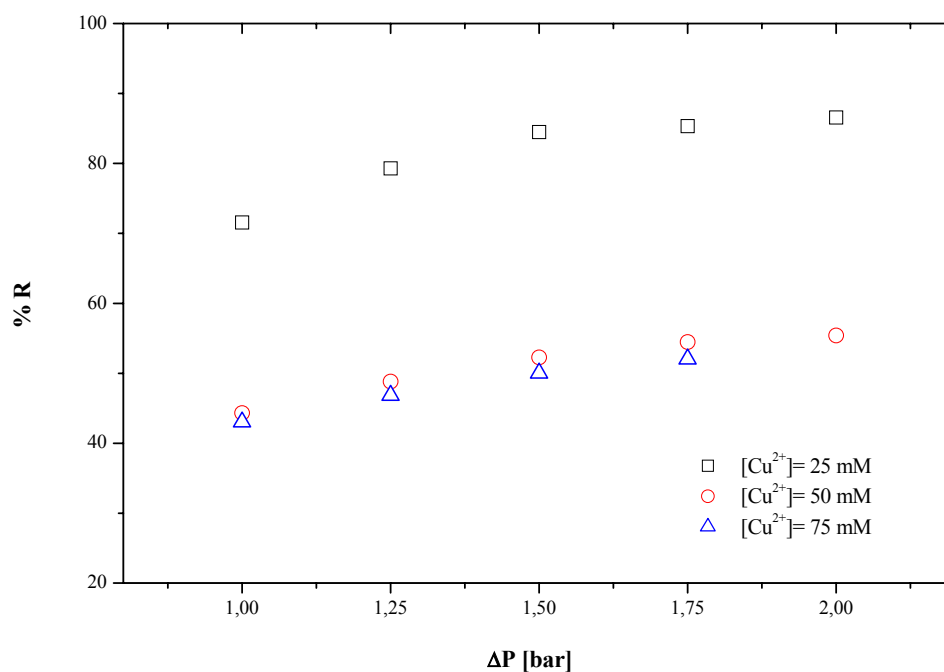


Figure 34 : Variation du taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de CuCl_2 ($[\text{Cu}^{2+}] = 25, 50$ et 75 mM).

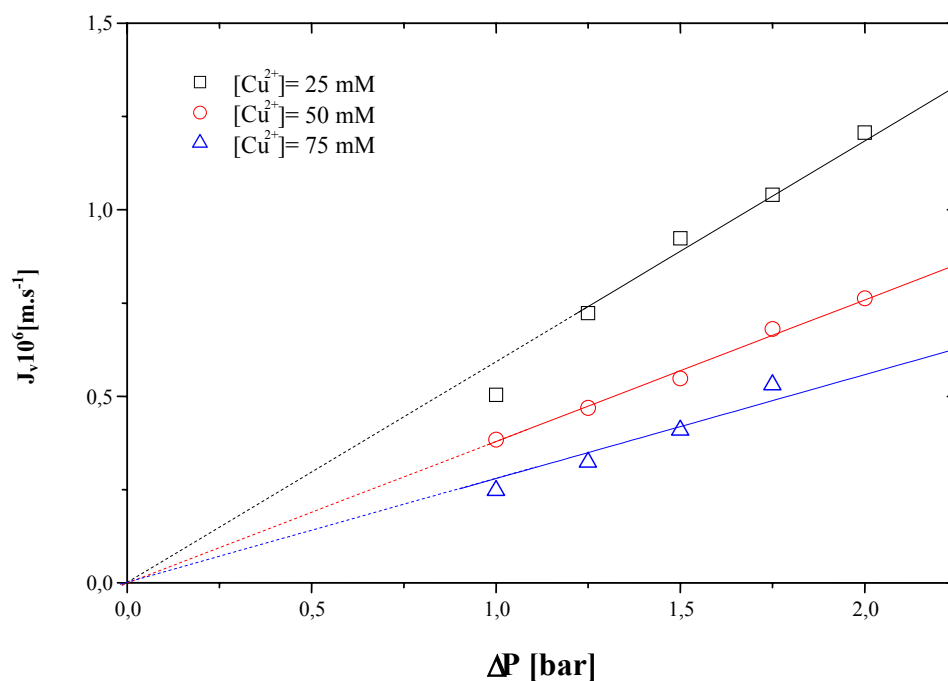


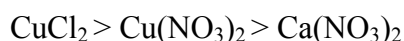
Figure 35: Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les trois concentrations de CuCl_2 utilisées.

Pour les fortes concentrations, l'effet d'écran s'amplifie. L'augmentation de la concentration conduit à la neutralisation progressive de la charge négative de la membrane par la forte charge positive des contre-ions divalents. Les co-ions traversent, plus facilement la membrane, entraînant avec eux les contre-ions (effet Donnan). La concentration du soluté augmente dans le perméat, et par conséquent, sa rétention diminue. A une certaine concentration la charge surfacique de la membrane est totalement neutralisée et la rétention reste constante.

Pour des concentrations de 50 et 75 mM, nous avons remarqué que, pour les trois sels étudiés, les rétentions sont très proches et atteignent les 40 à 50 % seulement (voir figures 30, 32 et 34). A titre comparatif, et pour une pression de 2 bars, nous avons trouvé des débits massiques de 8.55, 22.69 et 22.22 mM/h pour les concentrations 25, 50 et 75 mM respectivement. Cette chute de rétention, comparée à celle obtenue à 25 mM, est due à la neutralisation presque totale de la charge surfacique de la membrane. L'effet de charge étant considéré comme négligeable, le transport des ions ne sera gêné que par l'effet de taille des ions et la rétention restera constante.

II.1.4. Influence de la nature des ions associés

L'influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention est représentée sur les figures 36, 37 et 38. Les résultats obtenus montrent, généralement, l'ordre de rétention suivant :



L'ordre de rétention trouvé est expliqué par l'effet de taille qui est en étroite relation avec l'intensité d'hydratation [16]. Pour les ions fortement hydratés, le passage à travers la membrane n'est pas facilité, la force nécessaire pour extraire le soluté du solvant et l'introduire dans le pore est importante, ce qui se traduit par une augmentation de sa rétention. La séquence de rétention trouvée ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) est en accord avec l'ordre de l'énergie d'hydratation des contre-ions qui est respectivement de 2105 et 1584 kJ/mol pour le Cu^{2+} et le Ca^{2+} .

D'autre part, pour un même cation associé, les co-ions de plus forte densité de charge sont mieux retenus, ce qui explique l'ordre de rétention trouvé ($\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). La forte densité de charge de l'ion chlorure, par rapport à celle de l'ion nitrate, génère des forces électrostatiques de répulsion plus importantes qui le tiennent loin de la membrane. En conséquence, sa rétention sera plus élevée.

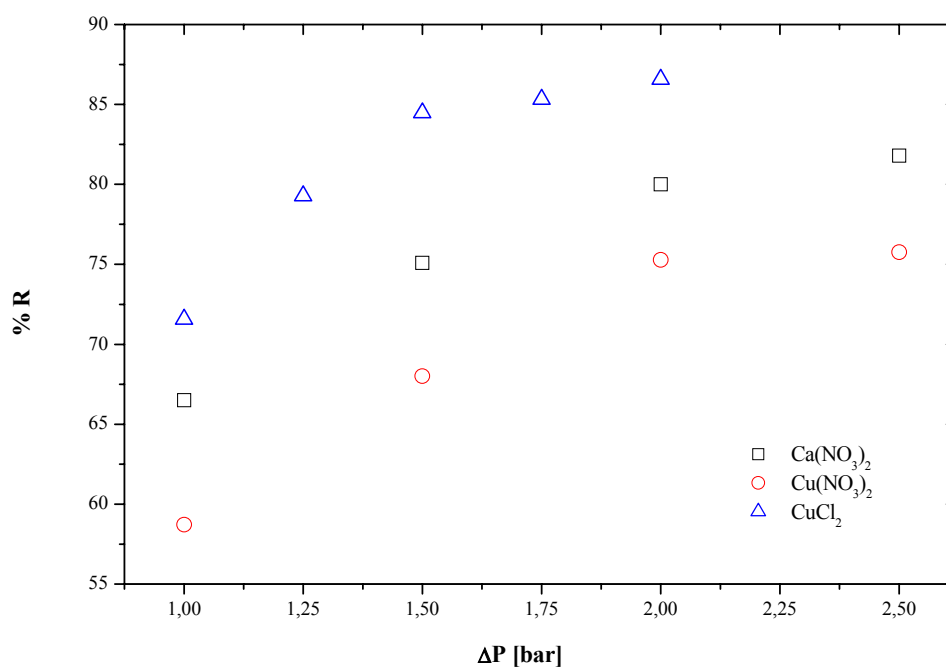


Figure 36: Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 25 mM en cations.

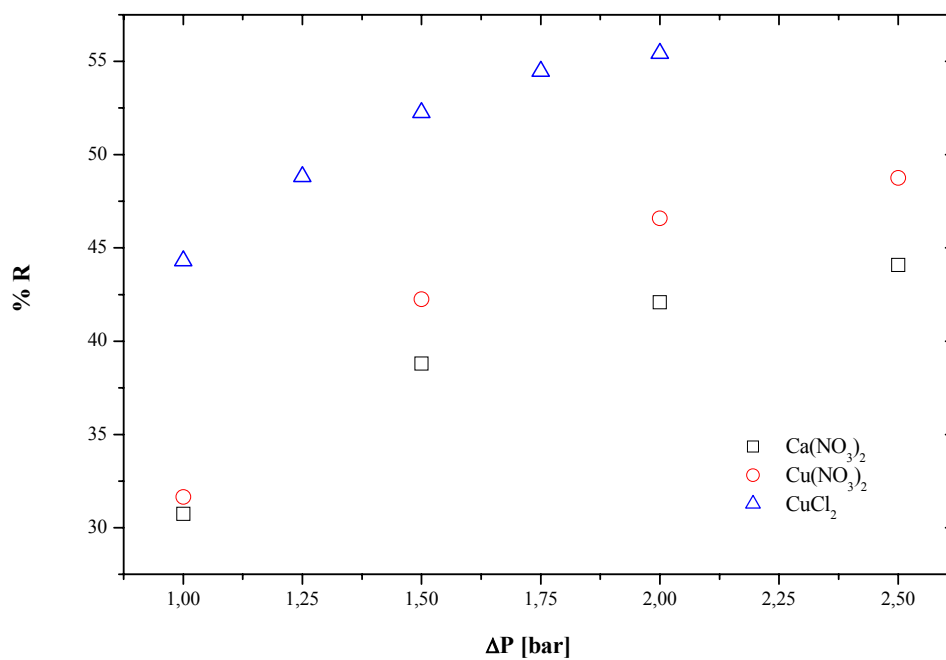


Figure 37: Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 50 mM en cations.

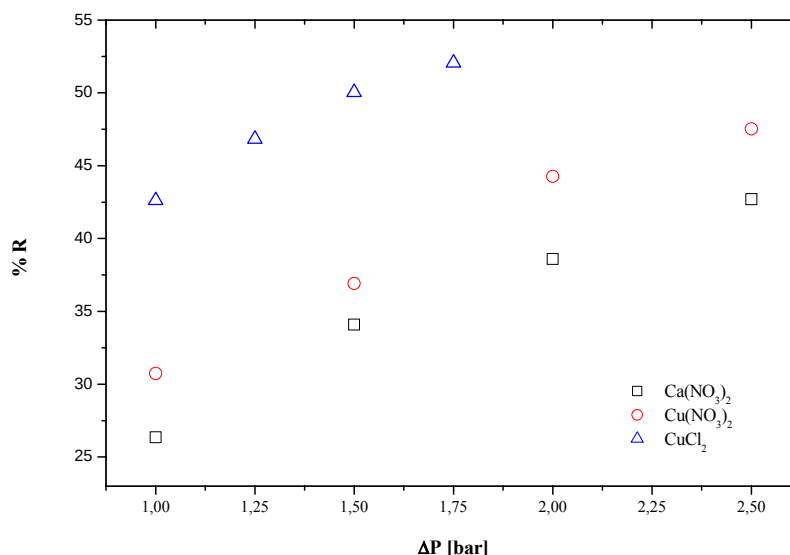


Figure 38: Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 75 mM.

I.2. Etude du phénomène de polarisation en nanofiltration

Dans le but d'étudier le phénomène de polarisation de la concentration, nous avons effectué une deuxième série d'expériences avec le nitrate de calcium, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et le chlorure de magnésium, MgCl_2 à des pressions transmembranaires allant jusqu'à 6.5 bars. Les expériences ont été réalisées à des concentrations en anions de 10 et 20 mM et à des débits de recirculation de 90, 103 et 120 L/h.

II.2.1. Perméabilité de la membrane

La perméabilité de la membrane est donnée par la pente de la figure (39) et a comme valeur $0.97 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pas}^{-1}$.

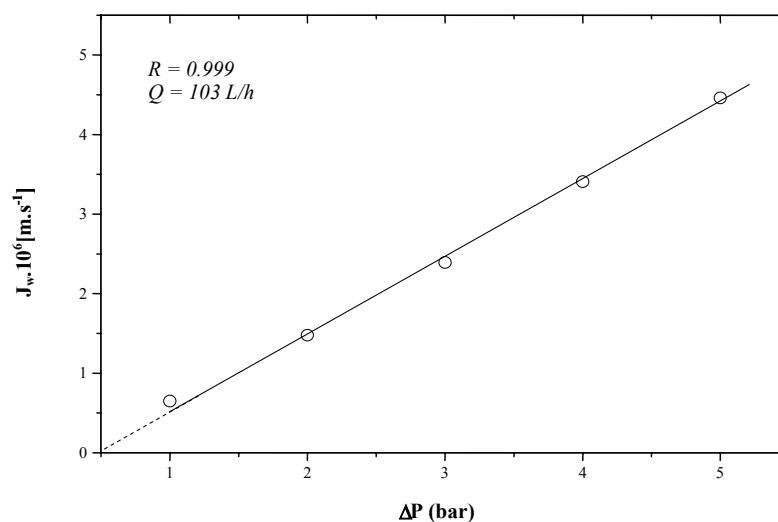


Figure 39 : Evolution du flux de solvant en fonction de la pression transmembranaire.

Notons que la perméabilité trouvée pour cette série d'expérience est d'environ la moitié de celle trouvée lors de la première série ($L_{p1} = 1.95 \text{ m.s}^{-1}.\text{Pas}^{-1}$). Ceci est probablement dû au colmatage de la membrane surtout que la période qui a séparée les deux séries d'expériences est d'environ une année et pendant laquelle la membrane a été utilisée pour le traitement d'effluents industriels.

II.2.2. Influence de la pression

Les figures (40) et (41) illustrent l'effet de la pression transmembranaire sur le phénomène de polarisation lors de la nanofiltration des solutions binaires de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et MgCl_2 . Ces figures montrent que la rétention des ions nitrates et chlorures augmente, dans un premier temps, avec l'augmentation de la pression jusqu'à atteindre son maximum, puis elle commence à chuter.

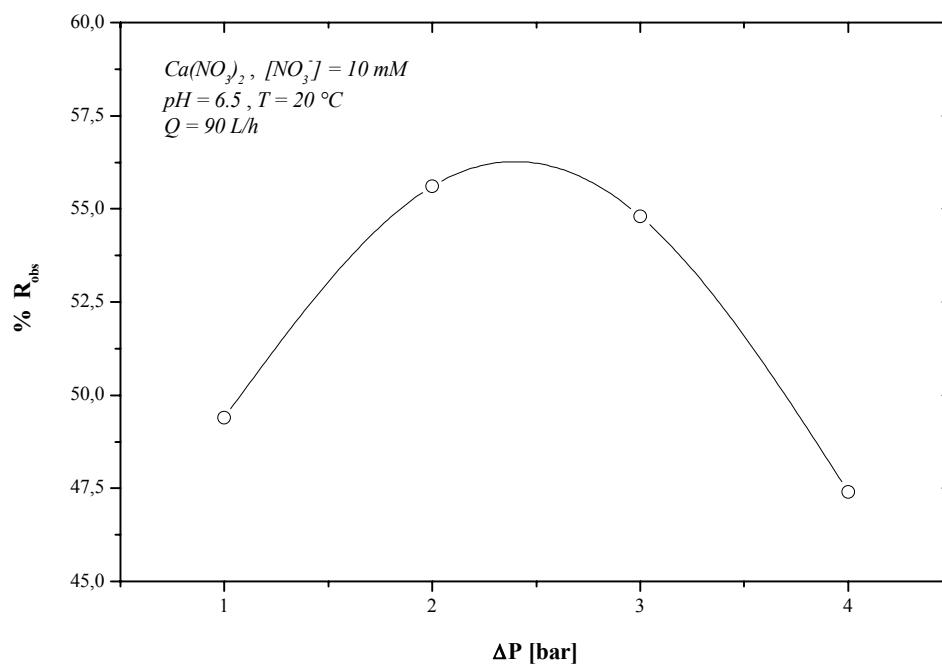


Figure 40: Influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90 \text{ L/h}$).

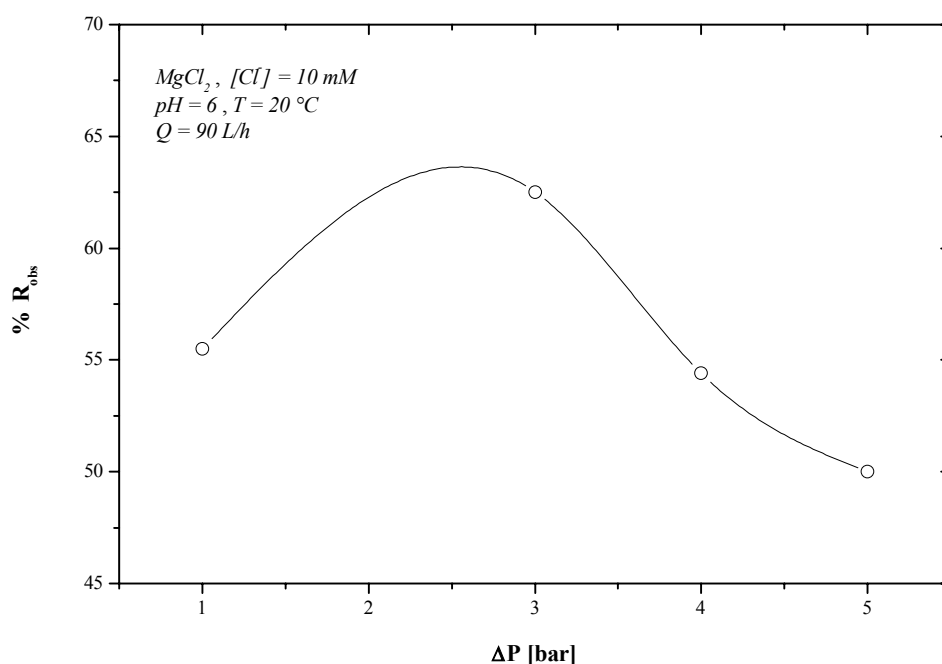


Figure 41: Influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90 \text{ L/h}$).

Cette observation est expliquée par le fait que pour les faibles pressions les forces de surface, représentant les forces de friction entre le soluté et la paroi de pores, sont plus importantes que les forces d'entraînement du soluté vers le perméat. Le flux des contres-ions, et donc celui des co-ions permettant de maintenir l'électroneutralité, reste faible alors que le flux de solvant continu d'augmenter avec la pression. En conséquence, la concentration en soluté dans le perméat diminue et donc, sa rétention augmente.

Au delà d'une certaine pression, l'accumulation des molécules piégées par la couche limite de polarisation devient si importante que la membrane ne peut interdire leur passage dans le perméat (effet d'écran) ce qui réduit le taux de rétention. De ce fait, l'effet du phénomène de polarisation affectant la sélectivité de la membrane, est amplifié pour les fortes pressions.

II.2.3. Influence de la concentration

L'influence de la concentration sur le phénomène de polarisation est représentée sur les figures de 42 à 44 pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de 45 à 47 pour le MgCl_2 à des concentrations de 10 et 20 mM en anions et à des débits de recirculation de 90, 103 et 120 L/h.

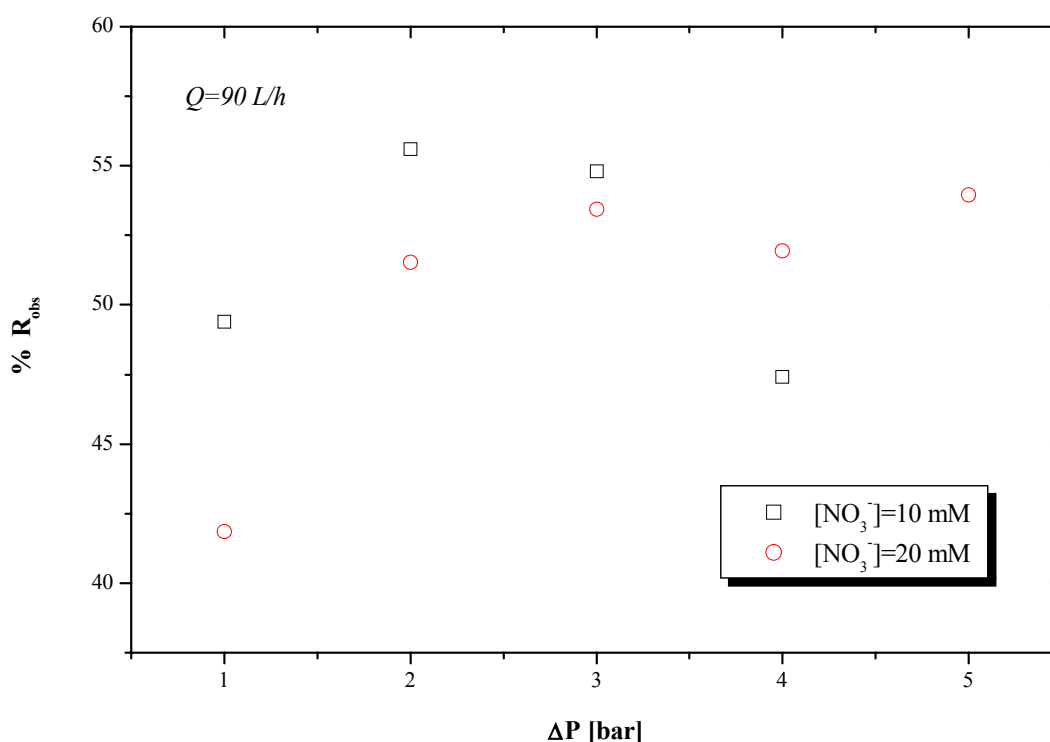


Figure 42: Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 90 \text{ L/h}$).

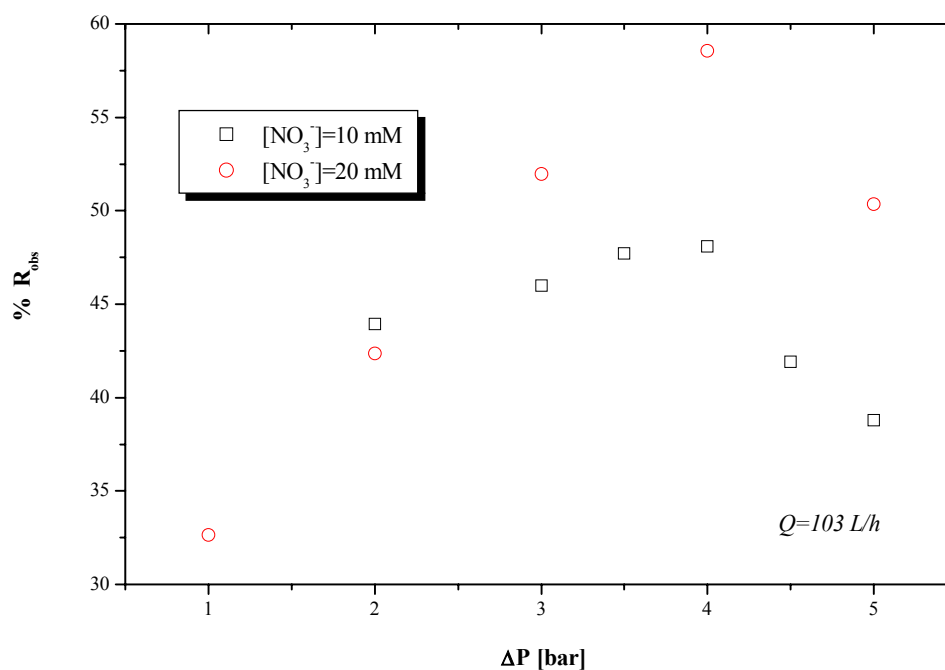


Figure 43: Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-]=10$ et 20 mM , $Q=103 \text{ L/h}$).

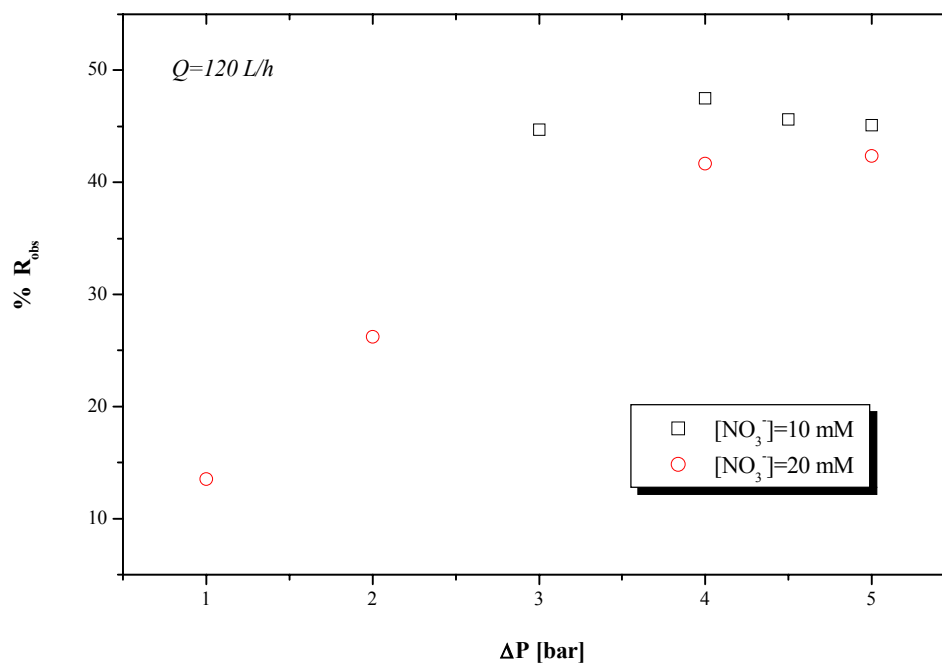


Figure 44: Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-]=10$ et 20 mM , $Q=120 \text{ L/h}$).

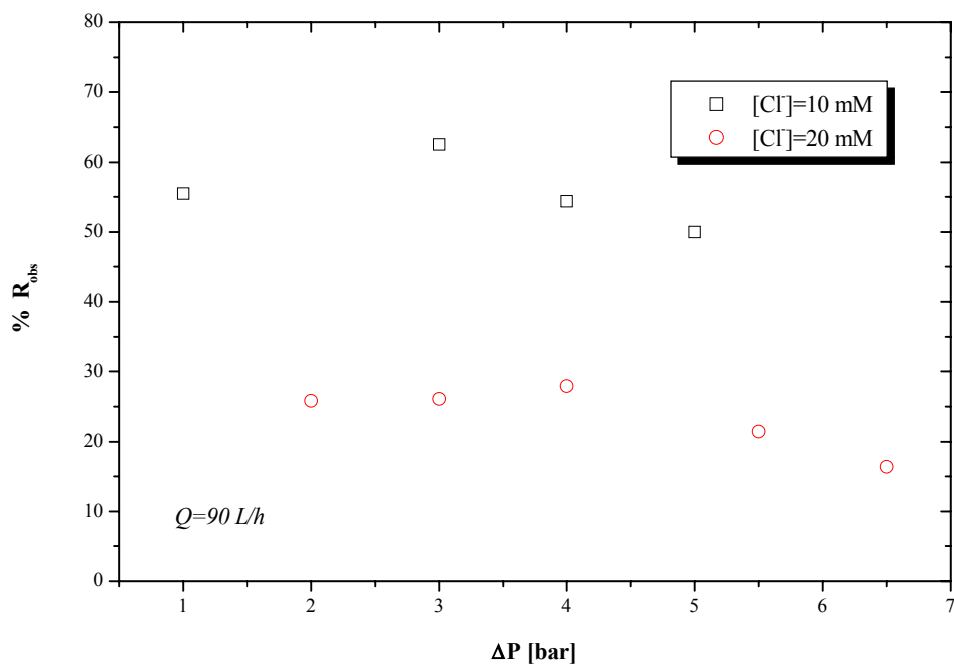


Figure 45: Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de $MgCl_2$ ($[Cl^-]=10$ et 20 mM, $Q=90$ L/h).

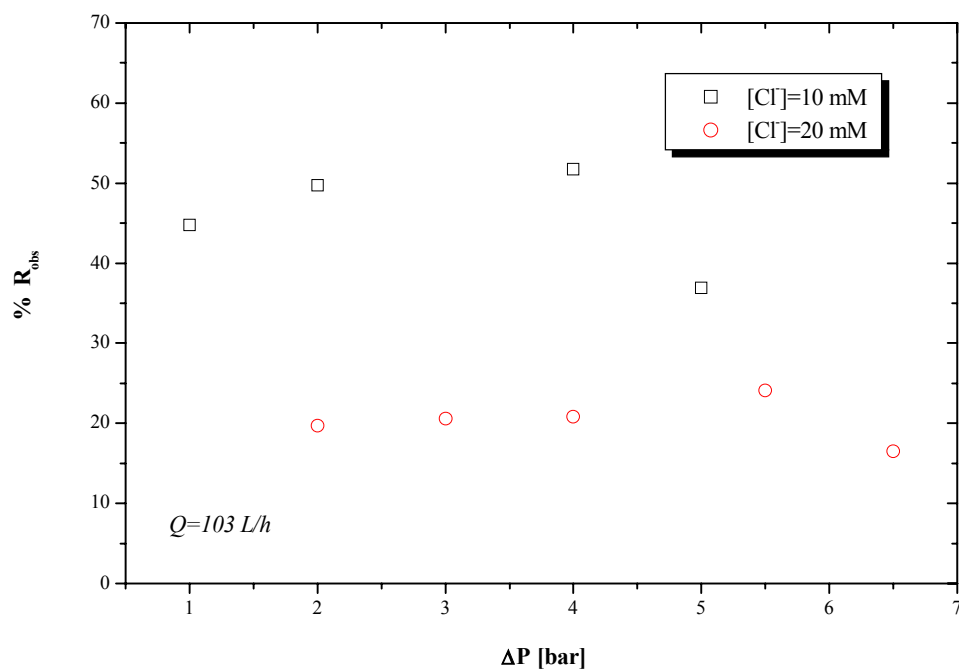


Figure 46: Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de $MgCl_2$ ($[Cl^-]=10$ et 20 mM, $Q=103$ L/h).

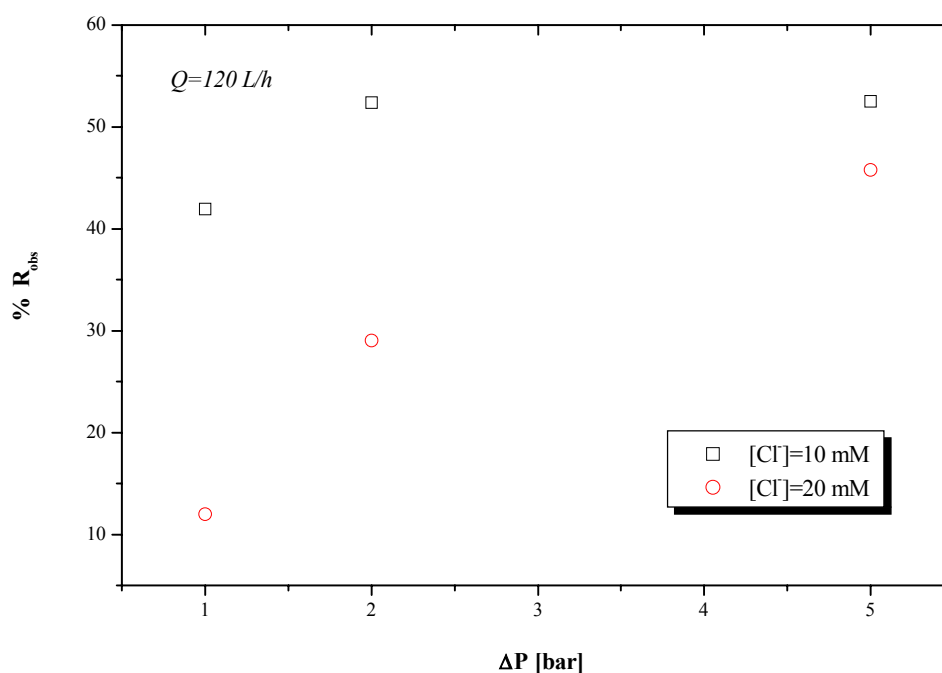


Figure 47: Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM, $Q=120$ L/h).

Ces figures montrent que l'augmentation de la concentration conduit à une diminution de la rétention. Ce résultat est dû à la formation, par les contre-ions, d'un écran au voisinage de la membrane ayant comme effet la neutralisation de sa charge surfacique. En conséquence, la répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions devient plus faible, ce qui facilite leur passage dans le perméat et donc diminue leur rétention.

D'autre part, plus la concentration est élevée, plus l'effet d'écran est important et plus l'accumulation des molécules rejetées par la membrane est limitée. De ce fait, la couche de polarisation formée à la surface de la membrane est plus faible et affecte peu la rétention.

II.2.4. Influence du débit de recirculation

L'influence du débit de recirculation, équivalent à la vitesse d'écoulement tangentiel sur la polarisation de la concentration, ainsi que les variations des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, sont représentées sur les figures (48) et (51) pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et (52) et (55) pour le MgCl_2 à des concentrations de 10 et 20 mM en anions.

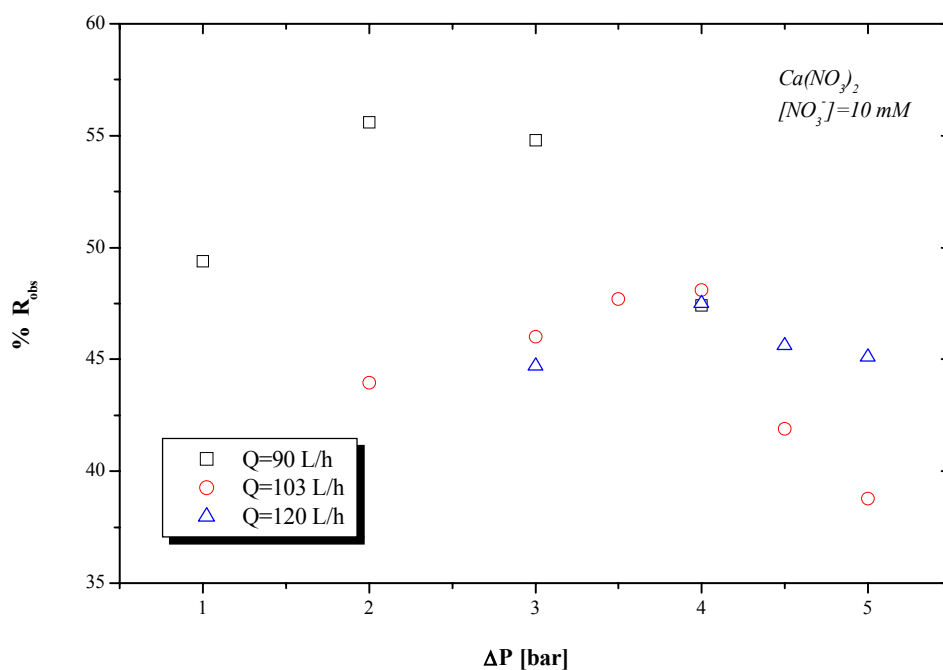


Figure 48: Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ ($[NO_3^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).

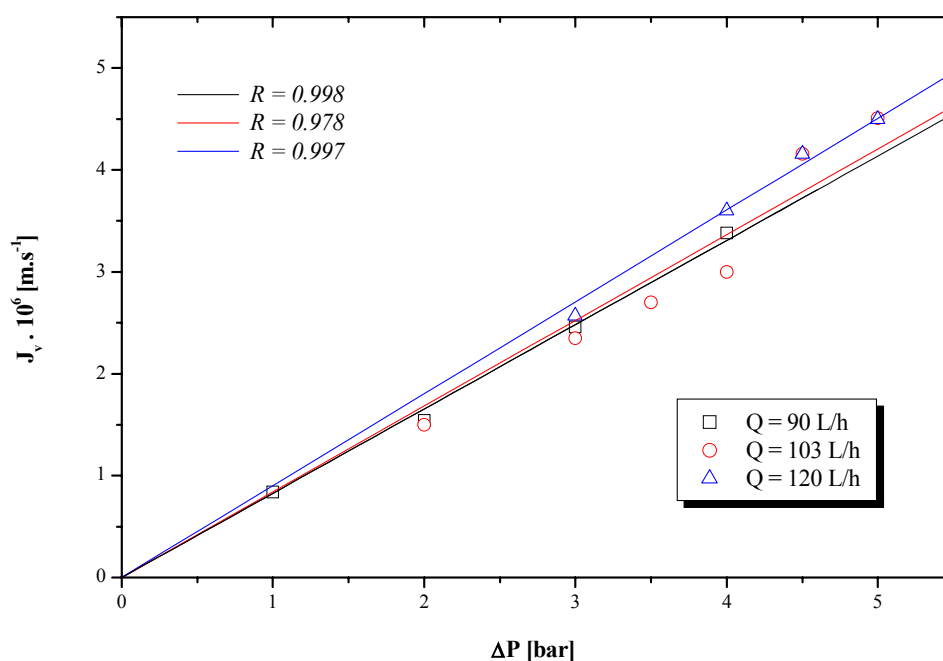
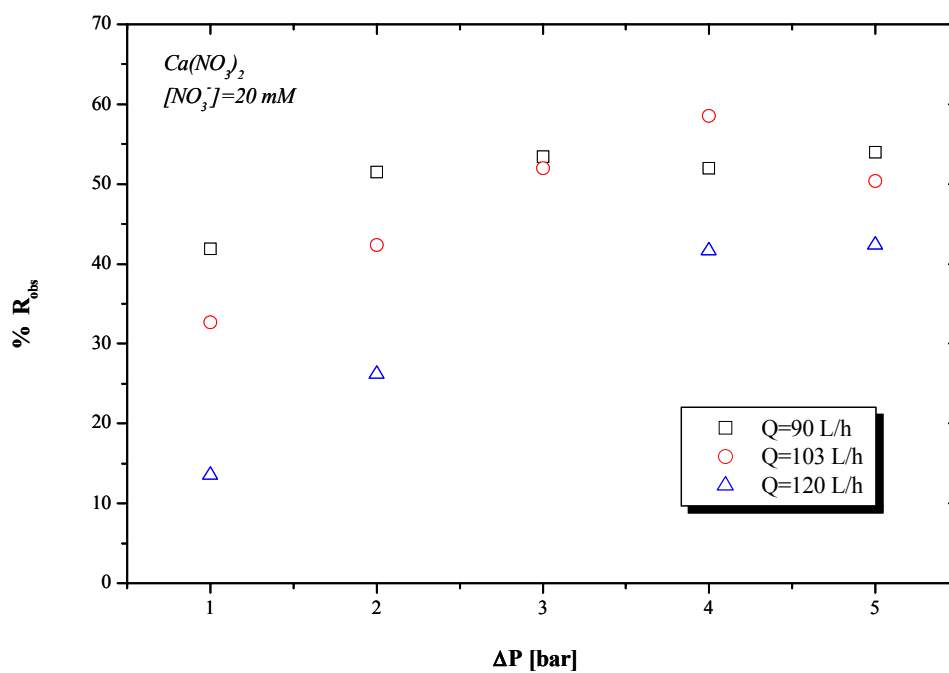
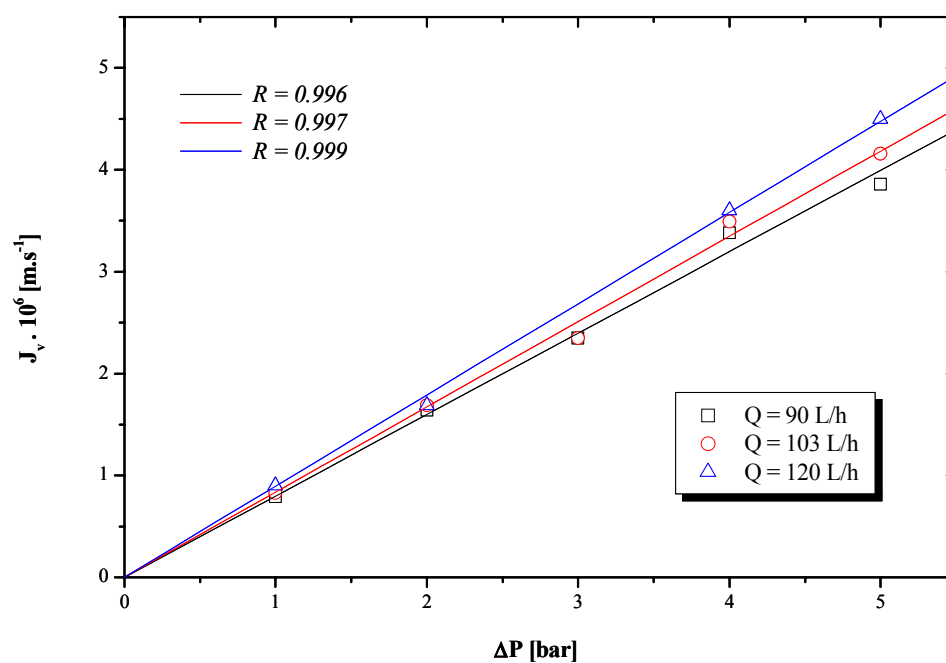


Figure 49: Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés ($Ca(NO_3)_2$, $[NO_3^-] = 10 \text{ mM}$).



$Ca(NO_3)_2$ ($[NO_3^-] = 20 \text{ mM}$, $Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).



$Ca(NO_3)_2$, $[NO_3^-] = 20 \text{ mM}$).

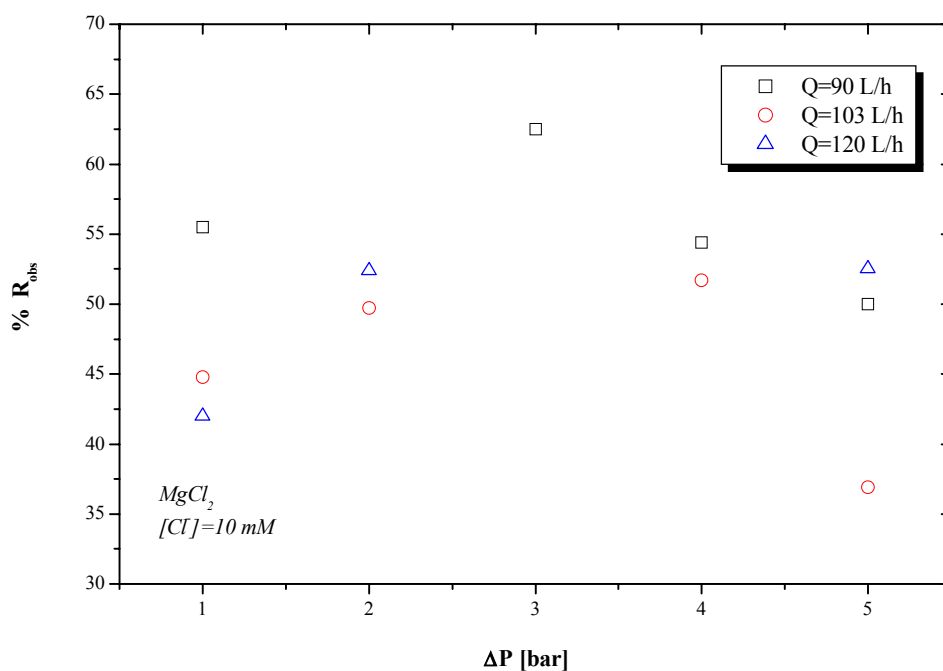


Figure 52: Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions chlorures d'une solution de $MgCl_2$ ($[Cl^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).

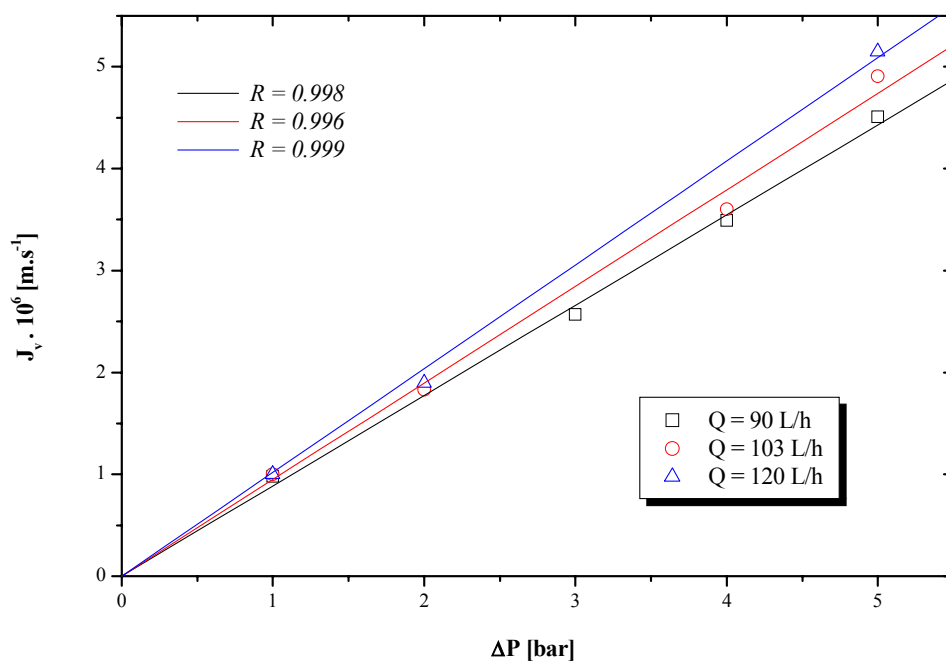


Figure 53: Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés ($MgCl_2$, $[Cl^-] = 10 \text{ mM}$).

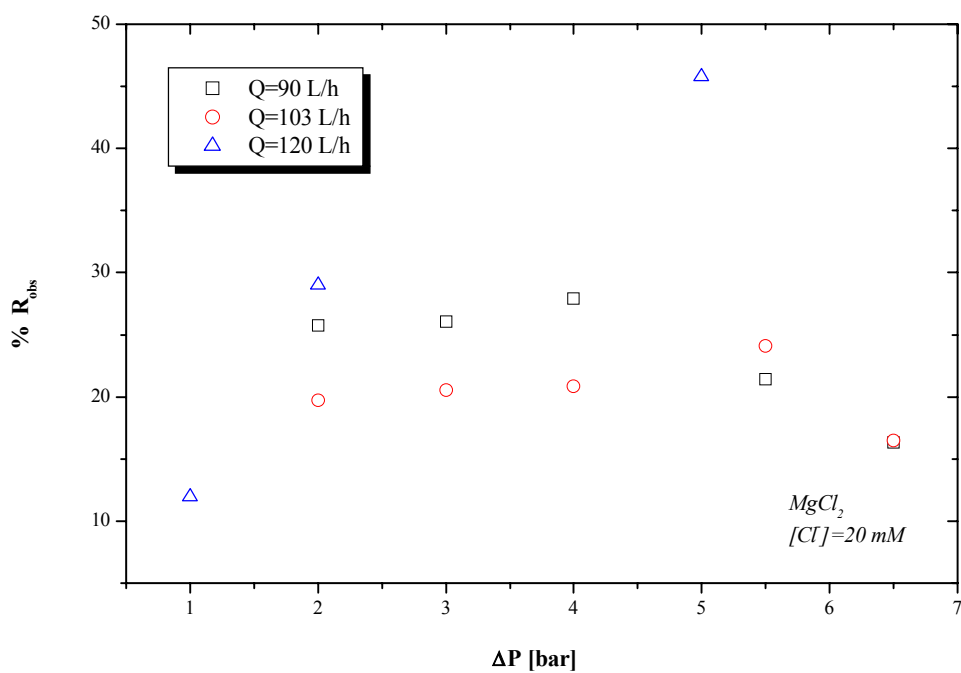


Figure 54: Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions chlorures d'une solution de $MgCl_2$ ($[Cl^-] = 20$ mM, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).

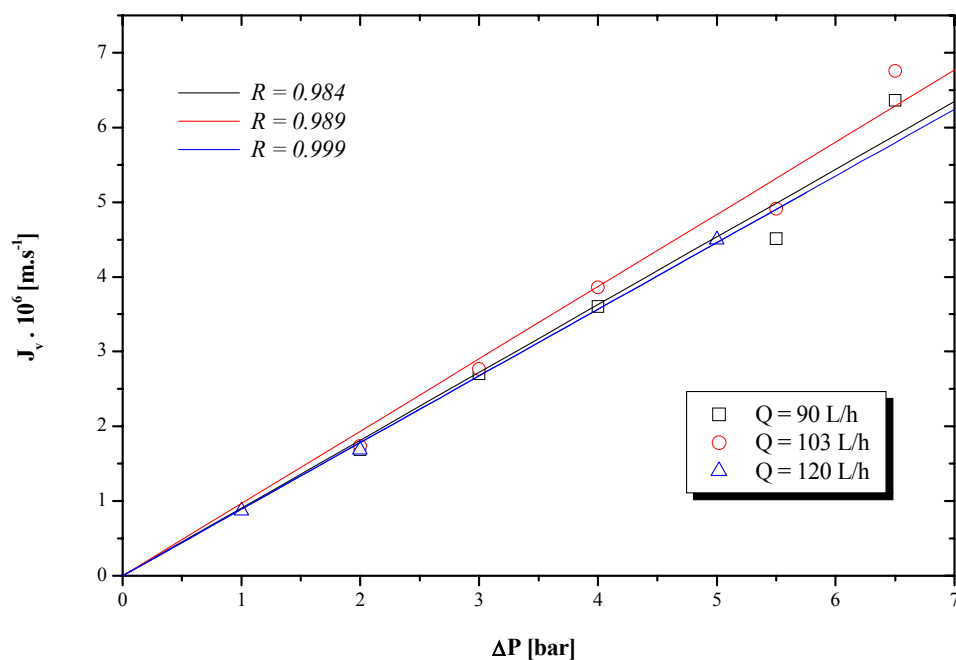


Figure 55: Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés ($MgCl_2$, $[Cl^-] = 20$ mM).

D'après les figures 48, 50, 52 et 54, nous avons constaté que la rétention observée diminue avec l'augmentation du débit de recirculation. Cette observation est expliquée par le fait que la forte vitesse d'écoulement tangentiel engendre des flux de perméat plus élevés (figures 49, 51, 53 et 55) qui font que les forces d'entraînement du soluté dans le pore soient plus importantes. En conséquence, le passage du soluté dans le perméat est plus facile et la rétention diminue.

D'autre part, ces figures montrent que, pour une concentration de 10 mM, plus le débit de recirculation augmente, plus le point correspondant à la chute de la rétention s'éloigne jusqu'à atteindre une diminution négligeable à 120 L/h. De plus, la chute est plus considérable pour les faibles débits. Pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, nous avons trouvé que, pour un débit de 90 L/h, la rétention des nitrates commence à chuter à partir du deuxième point correspondant à 2 bars tandis que pour 103 L/h elle chute à 4 bars. Pour le MgCl_2 , la rétention des chlorures diminue à partir de 3 bars pour 90 L/h et à partir de 4 bars pour 103 L/h. Pour un débit de 120 L/h, la chute de la rétention est négligeable pour les deux sels.

En effet, un grand débit de recirculation, permet de créer une grande turbulence au sein de la solution à traiter. En conséquence, la solution au voisinage de la membrane est bien agitée avec le cœur de l'écoulement, et la couche de polarisation, formée par les molécules accumulées à la surface de la membrane, a peu d'influence sur la rétention.

Pour une concentration de 20 mM, nous avons constaté que la chute de la rétention est encore moins importante que celle observée à 10 mM. Ceci est dû à l'effet écran qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration et qui a comme conséquence la réduction de la couche limite formée au voisinage de la membrane, et donc la diminution de l'effet de la polarisation affectant la rétention.

III. CONCLUSION

Les expériences réalisées dans cette partie nous ont permis de tirer les résultats suivants :

- L'augmentation de la concentration conduit à une diminution de la rétention due à la formation, par les contre-ions, d'un écran au voisinage de la membrane ayant comme effet la neutralisation de sa charge surfacique.
- La rétention augmente avec l'augmentation de l'énergie d'hydratation des cations et avec l'augmentation de la densité de charge des anions.
- La polarisation de la concentration est un phénomène qui se manifeste à des hautes pressions et a comme effet la réduction de la sélectivité de la membrane qui se traduit par la diminution de son taux de rejet.
- L'effet du phénomène de polarisation est moindre pour les fortes vitesses d'écoulement tangentiel qui ont tendance à détruire la couche limite formée au niveau de la membrane.
- L'augmentation de la concentration de l'alimentation réduit l'effet de polarisation de la concentration, mais présente l'inconvénient de diminuer la rétention par effet d'écran.

Chapitre V :

**MODELISATION DU PHENOMENE
DE POLARISATION EN NANOFILTRATION**

MODELISATION DU PHENOMENE DE POLARISATION EN NANOFILTRATION

L'étude suivante est une contribution à la modélisation du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration. Dans ce but nous avons développé un modèle qui nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation formée au voisinage de la membrane et d'évaluer la rétention réelle R_r , la concentration au niveau de la membrane C_m ainsi que les profils de la concentration dans la couche de polarisation.

Le travail effectué dans cette partie consiste d'abord à établir le modèle proposé en combinant entre l'extension de l'équation de Nernst-Planck, pour décrire le transport à travers les pores de la membrane, et la théorie du film décrivant le mécanisme de transfert dans la couche de polarisation. Le modèle proposé est une correction du modèle basé sur l'équation de Nernst-Planck et qui ne tient pas compte du phénomène de polarisation et qui a été aussi établi.

Les modèles développés sont caractérisés par deux paramètres : le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s . L'épaisseur de la couche de polarisation δ est estimée par le modèle tenant compte du phénomène de polarisation.

Dans un second temps, nous avons élaboré deux programmes informatiques, en langage FORTRAN Power Station, pour déterminer les valeurs des paramètres σ , P_s et δ sans et avec polarisation de la concentration. Ces programmes nous ont permis d'estimer les concentrations C_m au niveau de la membrane ainsi que les rétentions réelles R_r .

En dernier lieu, nous avons exploité les résultats expérimentaux obtenus avec le nitrate de calcium, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et le chlorure de magnésium, MgCl_2 pour la validation des modèles.

I. ASPECT THEORIQUE

Depuis de longues années, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour la compréhension et la modélisation des mécanismes de transfert en nanofiltration. La plupart des modèles développés sont basés sur l'extension de l'équation de *Nernst-Planck* qui est la relation fondamentale qui gouverne le transport des espèces ioniques à travers les pores de la membrane [68].

L'équation de *Nernst-Planck* tient compte de toutes les forces motrices, convectives, diffusives et électrostatiques, pour exprimer le flux ionique à travers la membrane. L'équation de *Nernst-Planck* s'écrit [69]:

$$J_i = -C_i \cdot D_{i,p} \frac{d(\ln \gamma_i)}{dx} - \frac{C_i \cdot D_{i,p}}{\mathfrak{R} \cdot T} V_i \frac{dp}{dx} - \underbrace{D_{i,p} \frac{dC_i}{dx}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{z_i \cdot C_i \cdot D_{i,p}}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot F \cdot \frac{d\psi}{dx}}_{\text{Migration}} + \underbrace{K_{i,c} \cdot C_i \cdot V}_{\text{Convection}} \quad (40)$$

où J_i , C_i , $D_{i,p}$, γ_i , Ψ , V représentent respectivement le flux molaire et la concentration de l'ion i , les coefficients de diffusion et d'activité dans le pore, le potentiel électrostatique du système et la vitesse du solvant.

Si on considère que nos solutions sont diluées et que la pression ne varie pas suivant x , les deux premiers termes peuvent être négligés. Notons que tous les chercheurs de la nanofiltration, citons par exemple: **HAGMEYER et al.** [70], **PEETERS et al.** [71], **BOWEN et al.** [72], **VEZZANI et al.** [73], **A. W. MOHAMAD et al.** [74] et autres, qui ont travaillé avec l'équation de *Nernst-Planck* l'utilisent avec ces simplifications.

DRESNER [75] propose une forme plus simplifiée de l'équation de *Nernst-Planck*, où le flux de l'ion i s'écrit :

$$J_i = -P_i^* \left[\frac{dC_i}{dx} + \frac{FZ_i C_i}{\mathfrak{R} T} \frac{d\Psi}{dx} \right] + J_v C_i (1 - \sigma_i) \quad (41)$$

Avec :

σ_i : coefficient de réflexion de l'ion i .

P_i^* : perméabilité de l'ion i .

Z_i : valence de l'ion i .

Pour un système binaire, contenant les espèces 1 et 2, le flux du perméat de chaque ion peut s'écrire :

$$J_1 = -P_1^* \left[\frac{dC_1}{dx} + \frac{FZ_1 C_1}{\mathfrak{R} T} \frac{d\Psi}{dx} \right] + J_v C_1 (1 - \sigma_1) \quad (42)$$

$$J_2 = -P_2^* \left[\frac{dC_2}{dx} + \frac{FZ_2 C_2}{\mathfrak{R} T} \frac{d\Psi}{dx} \right] + J_v C_2 (1 - \sigma_2) \quad (43)$$

En combinant les équations (42), (43) et les conditions d'électroneutralité suivantes:

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \quad (44)$$

$$\sum_i Z_i J_i = 0 \quad (45)$$

l'équation (42) devient:

$$J_1 = -P \underbrace{\frac{dC_1}{dx}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{J_v C_1 (1-\sigma)}_{\text{Convection}} \quad (46)$$

$$\text{Avec: } P = \frac{\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right)}{\left(1 - \frac{Z_2 P_2^*}{Z_1 P_1^*}\right)}; \quad (47-a) \quad \sigma = \frac{\left[\left(\sigma_2 - \frac{Z_2 P_2^*}{Z_1 P_1^*} \sigma_1\right)\right]}{\left(1 - \frac{Z_2 P_2^*}{Z_1 P_1^*}\right)} \quad (47-b)$$

P et σ sont des constantes caractéristiques de chaque sel. Elles dépendent de la perméabilité et de la densité de charge de chaque ion.

L'équation différentielle (46) est "*l'équation de Kedem & Speigler*", dans laquelle les termes de droite représentent respectivement le flux diffusif (correspondant à la migration des ions sous l'effet du gradient de concentration) et convectif (dû au transport par le solvant).

D'autre part, et d'après la loi de conservation de masse, le flux de l'ion i , J_i peut être exprimé en fonction du flux de solvant J_v , comme suit:

$$J_i = C_{p_i} \cdot J_v \quad (48)$$

L'équation de *Kedem & Speigler*, combinée à l'équation (48), est intégrée sur l'épaisseur de la membrane ($0 < x < \Delta x$) en utilisant les conditions aux limites suivantes (figure 56):

$$C_i = C_{m_i} \quad \text{à } x = 0 \quad (49-a)$$

$$C_i = C_{p_i} \quad \text{à } x = \Delta x \quad (49-b)$$

où C_{m1} et C_{p1} représentent respectivement la concentration de l'ion 1 à la surface de la membrane et dans le perméat.

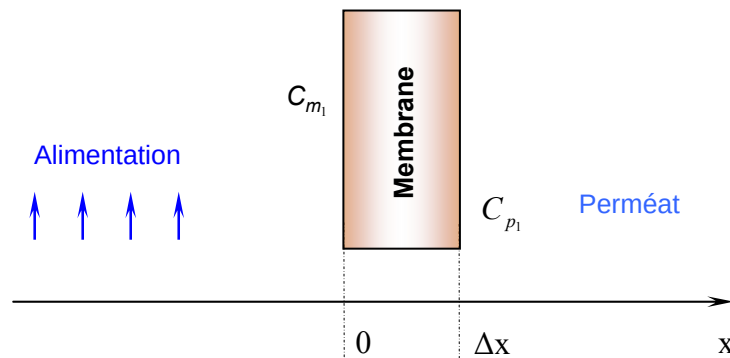


Figure 56: Conditions aux limites lors du transfert de matière à travers la membrane.

Le résultat de l'intégration est :

$$C_{m1} = \left(1 - \frac{\sigma}{\text{Exp}[(1 - \sigma)J_v/P_s]} \right) \frac{C_{p1}}{1 - \sigma} \quad (50)$$

où P_s représente la perméabilité locale du soluté donnée par: $P_s = \frac{P}{\Delta x}$

Selon la concentration de l'ion 1 à la surface de la membrane C_{m1} , deux cas peuvent être étudiés :

I.1. En négligeant le phénomène de polarisation de la concentration

La concentration de l'ion 1 au niveau de la membrane C_{m1} , est supposée égale à sa concentration dans la solution d'alimentation C_{01} (figure 57).

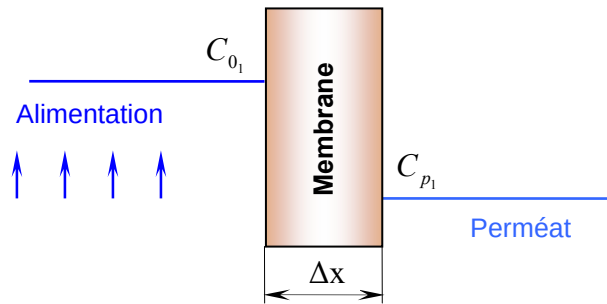


Figure 57: Profil de la concentration dans le système Membrane/ Solution.

L'équation (50) devient alors:
$$C_{01} = \left(1 - \sigma \cdot \text{Exp} \left[- \frac{(1 - \sigma) J_v}{P_s} \right] \right) \frac{C_{p1}}{1 - \sigma} \quad (51)$$

La rétention de l'ion 1 est donnée par:
$$R = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \cdot \text{Exp} \left[- \frac{(1 - \sigma) J_v}{P_s} \right]} \quad (52)$$

Notons que pour les solutions binaires, $R_{sel} = R_{cation} = R_{anion}$. Ce résultat est similaire à ceux trouvés dans la littérature [76].

I.2. En considérant le phénomène de polarisation de la concentration

Lors du transfert de matière à travers la membrane, les molécules rejetées par celle-ci s'accumulent au niveau de sa surface, créant ainsi une concentration locale, C_m , plus importante que celle dans le cœur de la solution d'alimentation, C_0 (figure 58). Ce phénomène, appelé "*polarisation de la concentration*", a lieu au sein d'une couche limite d'épaisseur δ , qui dépend des caractéristiques du transfert de masse du système [77].

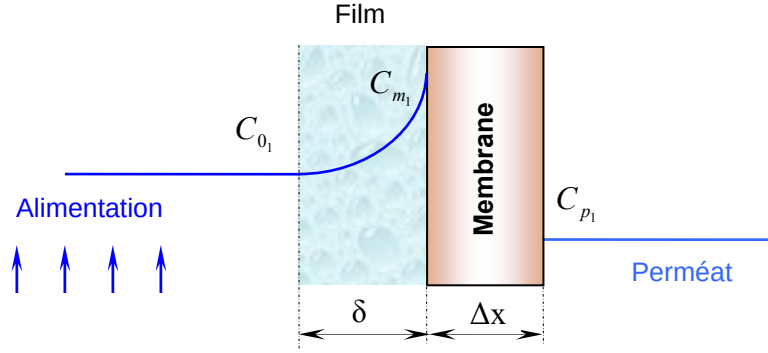


Figure 58: Profil de la concentration dans le système Film / Membrane.

D'après la théorie du film (voir le paragraphe II.1 du chapitre "*polarisation de la concentration*"), la concentration de l'ion i au niveau de la membrane est donnée par:

$$\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} = \text{Exp} \left(J_v \cdot \frac{\delta}{D_i} \right) \quad (53)$$

D'où:

$$C_{m1} = C_{p1} - (C_{p1} - C_{01}) \text{Exp} \left(\frac{\delta}{D_l} \cdot J_v \right) \quad (54)$$

L'égalité entre les équations (50) et (54) nous permet d'écrire:

$$\frac{C_{p1}}{C_{01}} = \frac{I}{I + \frac{\sigma}{1-\sigma} \left[\text{Exp} \left(-J_v \cdot \frac{\delta}{D_l} \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\sigma)J_v}{P_s} - \frac{J_v \cdot \delta}{D_l} \right) \right]} \quad (55)$$

La rétention de l'ion 1 s'écrit alors:

$$R = I - \frac{I}{I + \frac{\sigma}{1-\sigma} \left[\text{Exp} \left(-J_v \cdot \frac{\delta}{D_l} \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\sigma)J_v}{P_s} - \frac{J_v \cdot \delta}{D_l} \right) \right]} \quad (56)$$

— D'autre part, d'après l'équation (53), le flux du perméat peut être exprimé par :

$$J_v = k_t \cdot \text{Ln} \left(\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \right) \quad (57)$$

Où $k_t = D_i / \delta$ représente le coefficient de transfert de matière du soluté.

Le profil de la concentration dans la couche de polarisation est obtenu en intégrant l'équation du bilan de matière, équation (58), entre $-\delta$ et x :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + C_i \cdot J_v \quad (58) \quad \text{Avec :} \quad J_i = C_{p1} \cdot J_v$$

La solution est donnée par :

$$C_i(x) = C_{p_i} + (C_0 - C_{p_i}) \exp\left(J_v \frac{(x + \delta)}{D_i}\right) \quad (59)$$

En conclusion ;

Nous avons établi dans cette partie un modèle qui nous a permis d'estimer la rétention du soluté R , ainsi que les concentrations au niveau de la surface de la membrane C_m et les profils de concentrations $C(x)$ dans la couche de polarisation. Le modèle développé est la combinaison entre deux modèles :

- ✓ Le modèle basé sur l'extension de l'équation de Nernst-Planck, décrivant le transport à travers les pores de la membrane ;
- ✓ La théorie du film, décrivant le mécanisme de transfert dans la couche de polarisation.

Le modèle proposé est caractérisé par deux paramètres : le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s . Il permet également d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation δ . La détermination de ces trois facteurs se fait numériquement.

II. RESOLUTION NUMERIQUE

Les paramètres du modèle, σ et P_s , sont estimés à partir des équations (52) et (56) donnant respectivement les expressions des rétentions théoriques sans et avec polarisation de la concentration. Pour le calcul numérique de ces paramètres, nous avons élaboré deux programmes informatiques en langage FORTRAN Power Station.

Le principe de résolution consiste à trouver les paramètres σ et P_s , ainsi que l'épaisseur de la couche de polarisation δ dans le cas tenant compte de ce phénomène, qui minimisent l'écart ε , entre les rétentions théoriques et celles expérimentales. Dans ce but, nous avons fait un balayage à pas constant de σ , P_s et δ sur les intervalles $[\sigma_0, \sigma_{\max}]$, $[P_{s0}, P_{s\max}]$ et $[\delta_0, \delta_{\max}]$ respectivement. Notons que l'écart est donné par : $\varepsilon = \sum |R_{exp} - R_{th}|^2$.

La valeur trouvée de l'épaisseur de la couche de polarisation δ , est utilisée par la suite pour estimer les valeurs des concentrations au niveau de la surface de la membrane C_m , en utilisant l'équation (53), où la seule inconnue est C_m .

Dans ce qui suit, nous donnons les algorithmes des deux programmes élaborés, calculant les paramètres du modèle dans les deux cas étudiés, sans et avec polarisation de la concentration (les organigrammes correspondants sont donnés en annexe 2).

II.1. Calcul de σ et P_s sans polarisation de la concentration

Début

Lire N, k_1 , k_2 , P_{s0} , P_{smax}

Lire ($R_{exp}(i)$, $J_v(i)$, $i=1, N$)

Calculs préliminaires

Calcul de Σ_0 et Σ_{MAX} .

Calcul des nombres d'itérations M (suivant j) et MM (suivant k).

Calculs des paramètres du modèle Sigma et P_s

$\Sigma = \Sigma_0$

Pour k de 1 à MM

 Faire

 Pour i de 1 à N

 Faire

$P_s = P_{s0}$

 Pour j de 1 à M

 Faire

$$R_{th}(j,i) = 1 - \frac{1 - \Sigma}{1 - \Sigma \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \Sigma) \cdot J_v(i)}{P_s}\right)}$$

$$Err(j,i) = ABS(R_{exp}(i) - R_{th}(j,i))^2$$

$$P_s = P_s + k_1$$

 Fin pour

 Fin pour

 Calcul de la somme des erreurs pour chaque ligne SomErr (j).

 Recherche de l'erreur minimale parmi les SomErr (j).

 Faire entrer Sigma et P_s correspondant à l'erreur minimale dans une matrice :

 RésultatMAT (k,1) = Σ (k)

 RésultatMAT (k,2) = P_s (jj)

 RésultatMAT (k,3) = Err (k)

$\Sigma = \Sigma + k_2$

 Fin pour

Ecrire (RésultatMAT (k,s), s = 1, 3), k = 1, MM)

Recherche de la ligne donnant l'erreur minimale et obtention des paramètres du modèle Σ et P_s correspondant.

Écriture de la ligne donnant le résultat final (Σ , P_s et l'erreur) ainsi que son rang.

Fin

II.2. Calcul des σ , P_s et δ avec polarisation de la concentration

Début

Lire N, k_1 , k_2 , k_3 , Ps_0 , Ps_{max} , $Delta_0$, $Delta_{max}$

Lire ($R_{exp}(i)$, $J_v(i)$, $i=1,N$)

Calculs préliminaires

Calcul de $Sigma_0$ et $Sigma_{MAX}$.

Calcul des nombres d'itérations M (suivant j), MM (suivant k) et O (suivant ℓ).

Calculs des paramètres du modèle Sigma et P_s

$Delta = Delta_0$

Pour ℓ de 1 à O

Faire

$Sigma = Sigma_0$

Pour k de 1 à MM

Faire

Pour i de 1 à N

Faire

$Ps = Ps_0$

Pour j de 1 à M

Faire

R_{th}

(j,i)

=

$$1 - \frac{\sigma}{1 - \sigma} \left[\exp\left(-\frac{J_v(i) \cdot \delta}{P_s}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \sigma) \cdot J_v(i)}{P_s} - \frac{\delta \cdot J_v(i)}{D}\right) \right]$$

$$Err(j,i) = ABS(R_{exp}(i) - R_{th}(j,i))^2$$

$$Ps = Ps + k_1$$

Fin pour

Fin pour

Calcul de la somme des erreurs pour chaque ligne : SomErr (j)

Recherche de l'erreur minimale parmi les SomErr (j).

Faire entrer Sigma et Ps correspondant à l'erreur minimale dans une matrice :

RésultatMAT (k,1) = Sigma (k)

RésultatMAT (k,2) = $Ps(jj)$

RésultatMAT (k,3) = Err (k)

$Sigma = Sigma + k_2$

Fin pour

Écrire (RésultatMAT (k,s), s = 1, 3), k = 1, MM)

Recherche de la ligne donnant l'erreur minimale et de son rang ee.

Écrire RésultatMAT (ee,s), s = 1, 3

Création de la matrice MAT :
 MAT (ℓ ,1) = ℓ
 MAT (ℓ ,2) = Delta (ℓ)
 MAT (ℓ ,3) = RésultatMAT (ee,1)
 MAT (ℓ ,4) = RésultatMAT (ee,2)
 MAT (ℓ ,5) = RésultatMAT (ee,3)
 Delta = Delta + k_3
 Fin pour

Écrire (MAT (ℓ ,ss) , ss = 1, 5), ℓ = 1, O

Recherche de la ligne donnant l'erreur minimale et obtention des paramètres du modèle Sigma et P_s ainsi que l'épaisseur Delta correspondant.

Écriture de la ligne donnant le résultat final (Delta, Sigma, P_s et l'erreur) ainsi que son rang.

Fin

III. VALIDATION DES MODELES

Dans cette partie, nous avons exploité les résultats expérimentaux de la deuxième série d'expériences, pour valider les deux modèles, en tenant et sans tenir compte du phénomène de polarisation. Les rétentions réelles, les concentrations du soluté au niveau de la membrane ainsi que les profils de la concentration dans la couche de polarisation ont été déterminés.

III.1. Etude comparative avec et sans polarisation

L'exécution des deux programmes établis pour la détermination des paramètres σ et P_s , ainsi que l'épaisseur de la couche de polarisation, nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

Tableau V. 1 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$							
	Avec polarisation de la concentration				Sans polarisation de la concentration		
Q (L/h)	$\delta \cdot 10^3 \text{ (m)}$	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur
90	0.95	0.9933	0.51	$0.292 \cdot 10^{-3}$	0.5561	0.24	$0.692 \cdot 10^{-2}$
103	0.71	0.9938	0.96	$0.882 \cdot 10^{-3}$	0.4811	0.47	$0.122 \cdot 10^{-1}$
120	0.47	0.9943	1.50	$0.197 \cdot 10^{-3}$	0.4751	0.63	$0.623 \cdot 10^{-3}$

Tableau V. 2 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$							
	Avec polarisation de la concentration				Sans polarisation de la concentration		
Q (L/h)	$\delta \cdot 10^3 \text{ (m)}$	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur
90	0.40	0.8030	0.66	$0.499 \cdot 10^{-3}$	0.5396	0.37	$0.476 \cdot 10^{-3}$
103	0.35	0.9925	1.40	$0.532 \cdot 10^{-2}$	0.5856	0.82	$0.583 \cdot 10^{-2}$
120	0.076	0.9988	4.60	$0.125 \cdot 10^{-2}$	0.6954	3.20	$0.126 \cdot 10^{-2}$

Tableau V. 3 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM

MgCl_2, $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$							
	Avec polarisation de la concentration				Sans polarisation de la concentration		
Q (L/h)	$\delta \cdot 10^3 \text{ (m)}$	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur
90	0.89	0.9935	0.46	$0.967 \cdot 10^{-3}$	0.6251	0.29	$0.218 \cdot 10^{-1}$
103	0.82	0.9929	0.75	$0.374 \cdot 10^{-2}$	0.5171	0.35	$0.219 \cdot 10^{-1}$
120	0.52	0.9920	1.00	$0.642 \cdot 10^{-4}$	0.5360	0.43	$0.769 \cdot 10^{-3}$
MgCl_2, $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mM}$							
	Avec polarisation de la concentration				Sans polarisation de la concentration		
Q (L/h)	$\delta \cdot 10^3 \text{ (m)}$	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur	σ	$P_s \cdot 10^6 \text{ (m/s)}$	Erreur
90	0.72	0.9821	2.40	$0.871 \cdot 10^{-3}$	0.2790	0.67	$0.176 \cdot 10^{-1}$
103	0.51	0.9902	4.40	$0.142 \cdot 10^{-2}$	0.2409	1.20	$0.623 \cdot 10^{-2}$
120	0.046	0.9937	4.60	$0.227 \cdot 10^{-2}$	0.8010	3.70	$0.227 \cdot 10^{-2}$

Les tableaux (V.1), (V.2) et (V.3) montrent que l'estimation des paramètres σ et P_s est meilleure dans le cas tenant compte du phénomène de polarisation de la concentration. L'erreur dans ce cas est de l'ordre de 10^{-3} et atteint même les 10^{-4} , tandis que pour le cas négligeant ce phénomène l'erreur est de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} .

D'après les résultats obtenus en utilisant le modèle tenant compte du phénomène de polarisation, nous avons trouvé un coefficient de réflexion constant pour les différents débits et concentrations, ce qui est logique, du fait que ce paramètre est une caractéristique propre à la membrane qui ne dépend pas des conditions opératoires. Il représente le taux de rétention

maximal que peut atteindre la membrane utilisée [78] et nous renseigne sur le pouvoir séparatif de cette dernière. Pour la Nanomax-50, la valeur estimée du coefficient de réflexion est de 99 % ce qui signifie que la membrane est toujours en bon état et qu'elle peut assurer des opérations de séparation à des taux de rejet bien élevés.

D'autre part, les résultats obtenus montrent que, pour une même concentration, la perméabilité du soluté, P_s , augmente avec l'augmentation du débit de recirculation. Ce résultat est en bon accord avec nos résultats expérimentaux où nous avons constaté une diminution de la rétention avec l'augmentation du débit due au passage, de plus en plus important, du soluté dans le perméat et donc, des P_s plus élevés.

Pour un même débit de recirculation, les résultats trouvés montrent que le P_s augmente avec l'augmentation de la concentration. Cette augmentation de la perméabilité du soluté se traduit par une diminution de la rétention est s'explique par le phénomène d'écrantage qui s'amplifie avec l'augmentation de la concentration.

En dernier lieu, nous avons trouvé que la valeur estimée de l'épaisseur de la couche de polarisation diminue avec l'augmentation du débit de recirculation et avec l'augmentation de la concentration. En effet, la forte vitesse d'écoulement tangentiel a tendance à détruire la couche limite formée au voisinage de la membrane, ce qui réduit son épaisseur. D'autre part, pour les fortes concentrations, l'effet d'écran est plus important et conduit à la diminution de la rétention du soluté et donc, limite l'épaisseur de la couche de polarisation formée par les molécules rejetées par la membrane.

Dans les figures de 59 à 70, et à titre comparatif, nous avons tracé les taux de rétention théoriques et expérimentaux, des sels étudiés, en fonction des flux volumiques sans et avec polarisation de la concentration.

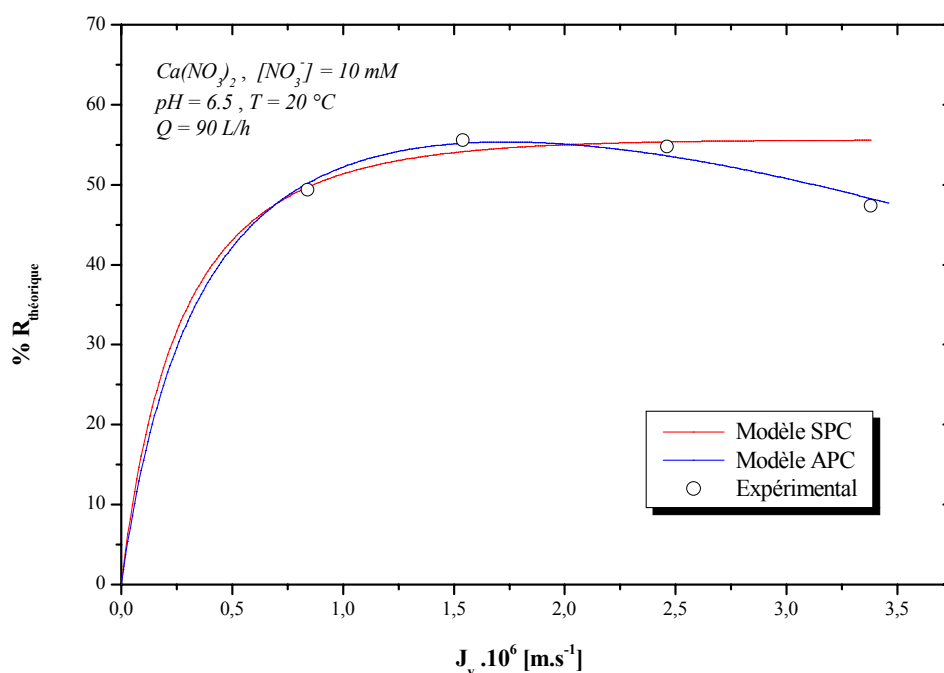


Figure 59: Evolution de la rétention théorique du sel Ca(NO₃)₂, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration (Q = 90 L/h).

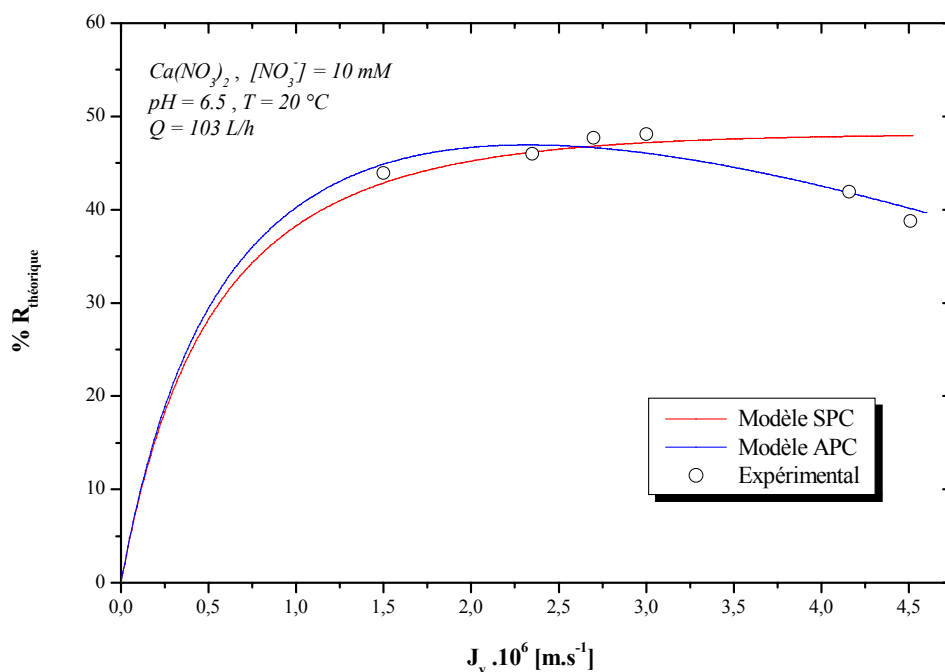


Figure 60: Evolution de la rétention théorique du sel $Ca(NO_3)_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103 L/h$).

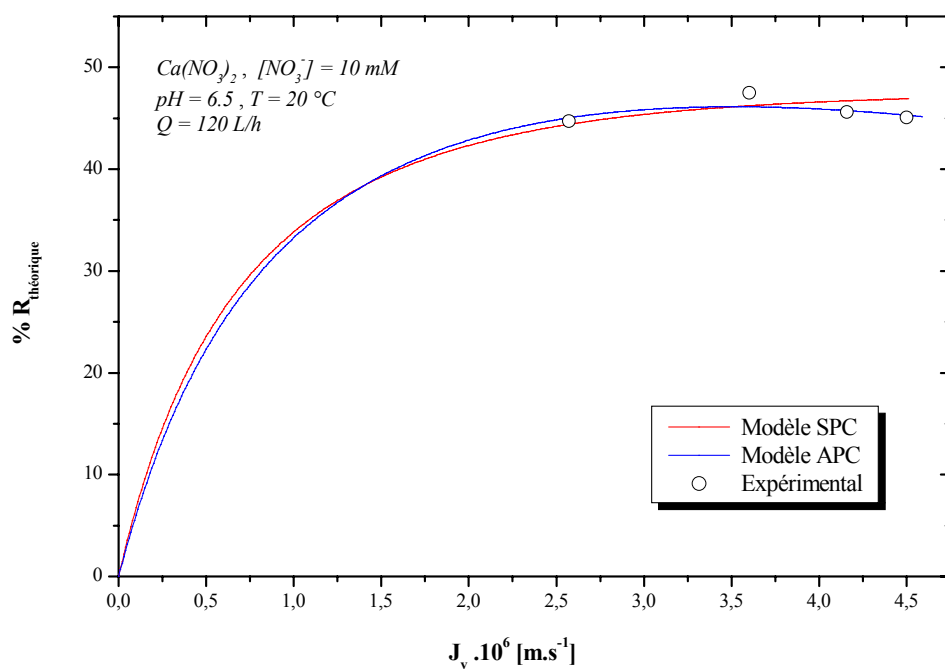


Figure 61: Evolution de la rétention théorique du sel $Ca(NO_3)_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120 L/h$).

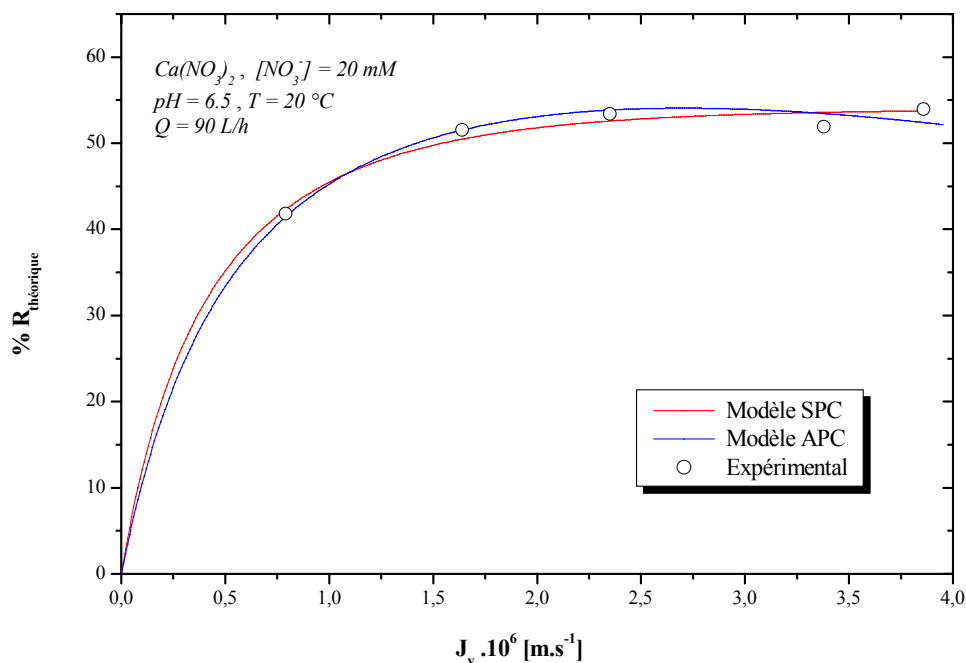


Figure 62: Evolution de la rétention théorique du sel $Ca(NO_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90 L/h$).

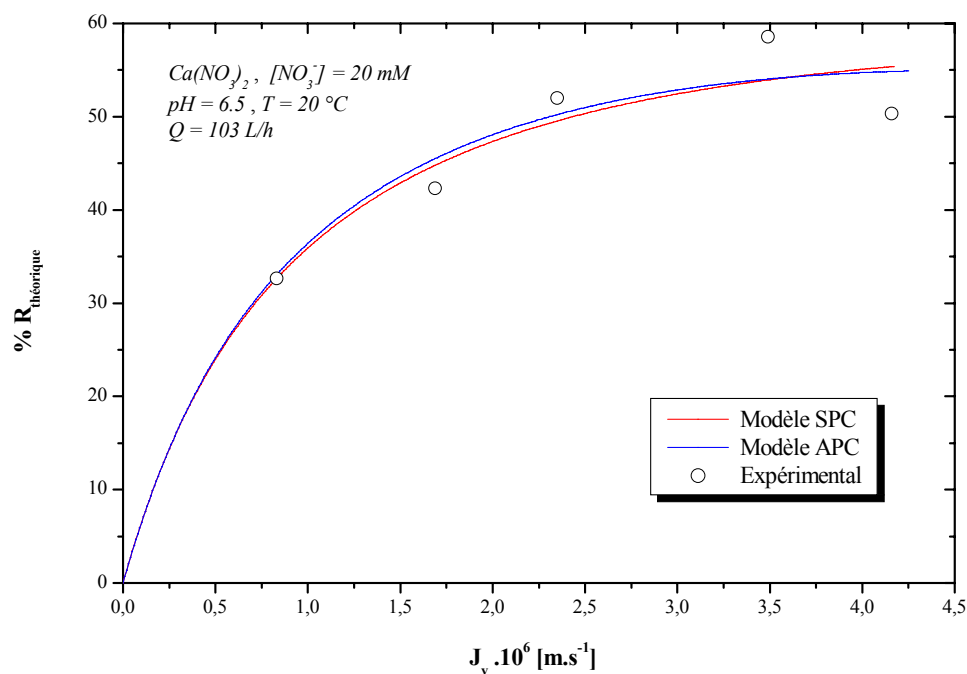


Figure 63: Evolution de la rétention théorique du sel $Ca(NO_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103 L/h$).

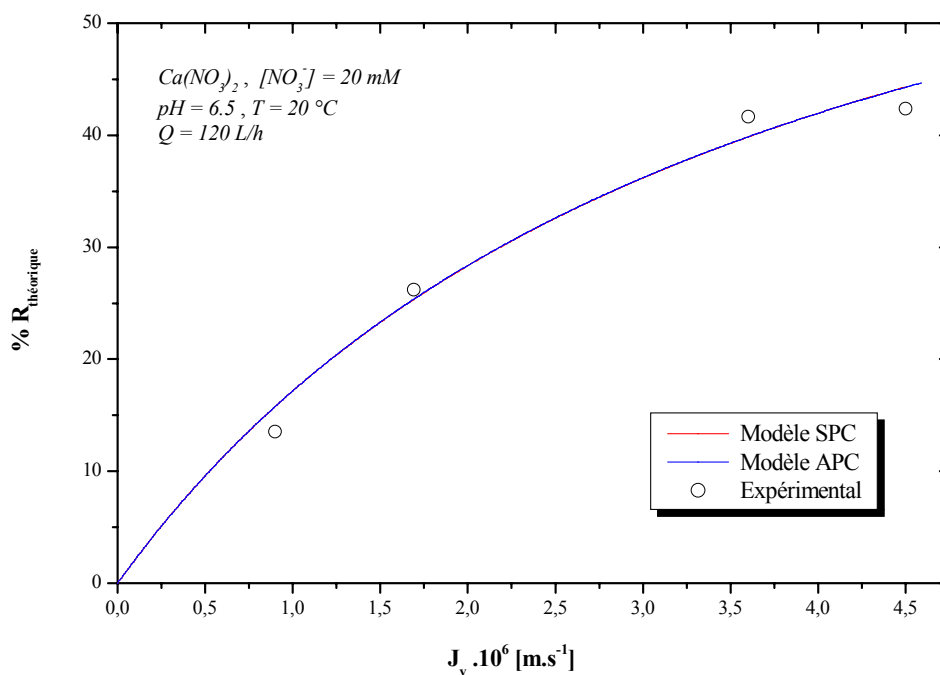


Figure 64: Evolution de la rétention théorique du sel $Ca(NO_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120 L/h$).

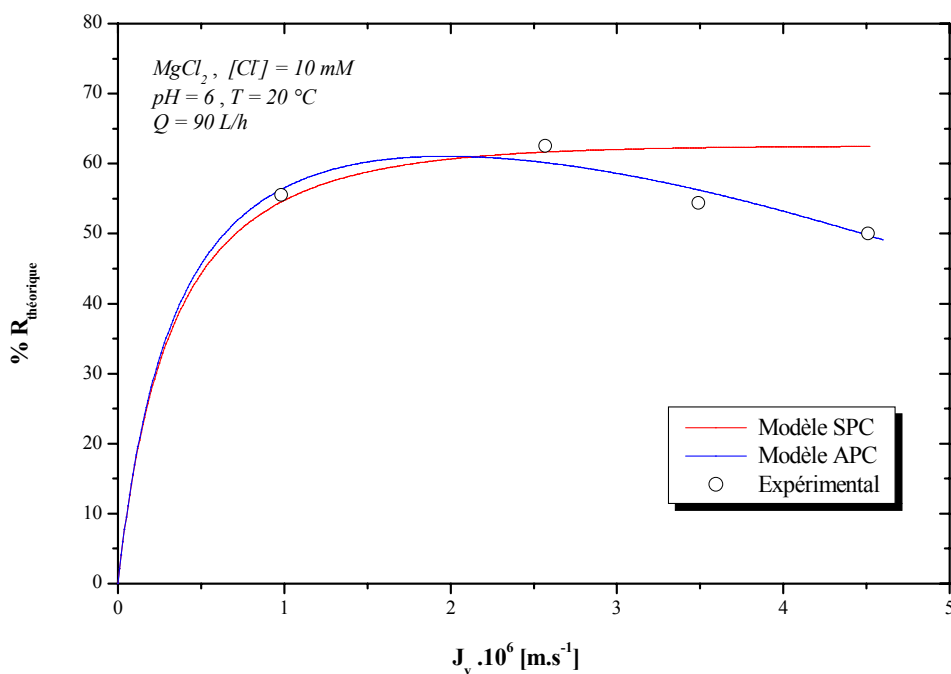


Figure 65: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90 L/h$).

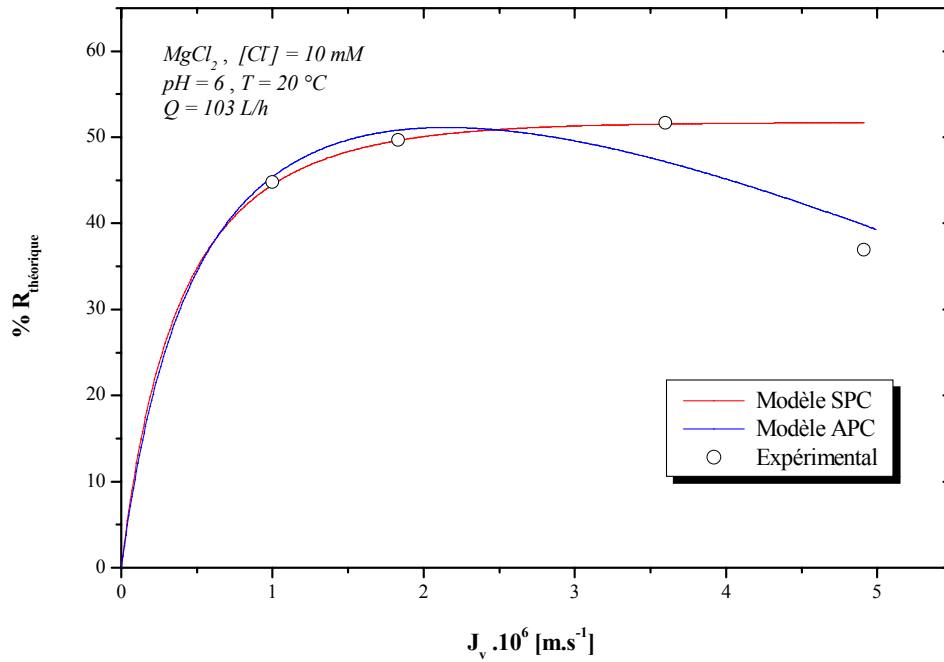


Figure 66: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103 L/h$).

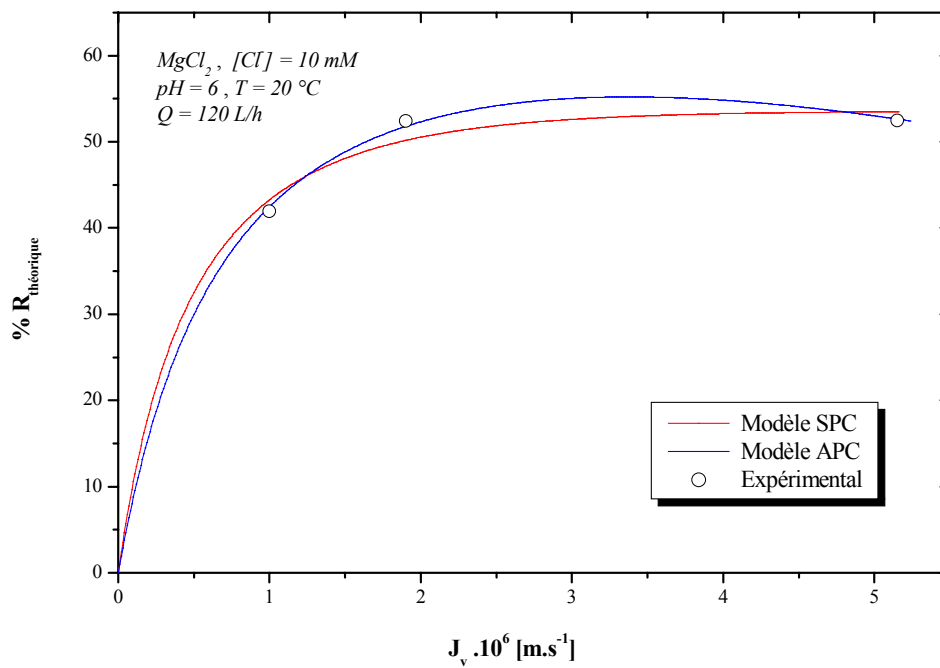


Figure 67: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120 L/h$).

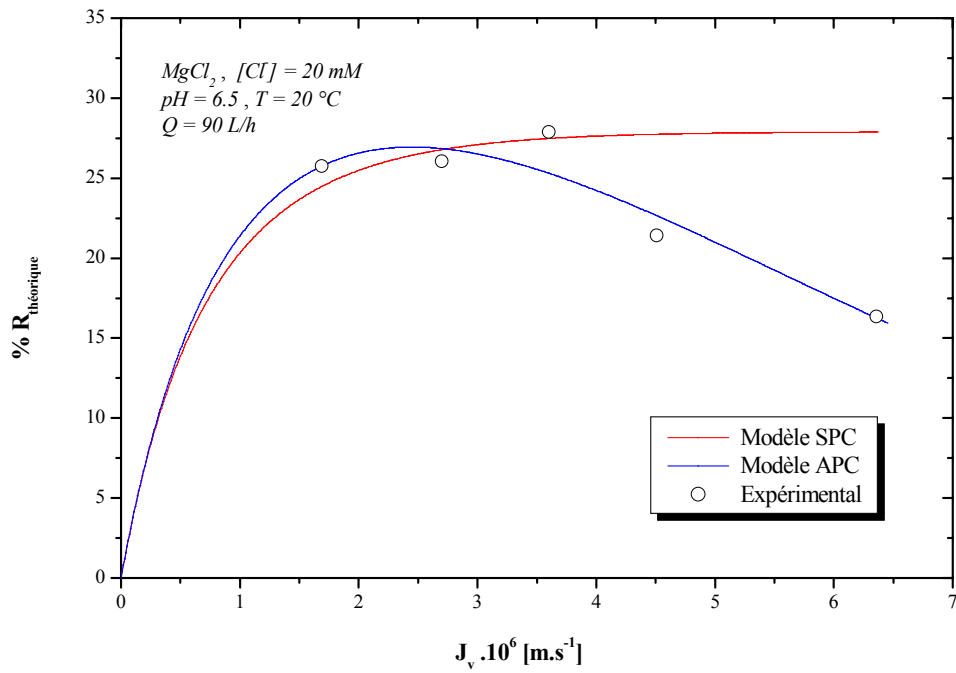


Figure 68: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90 L/h$).

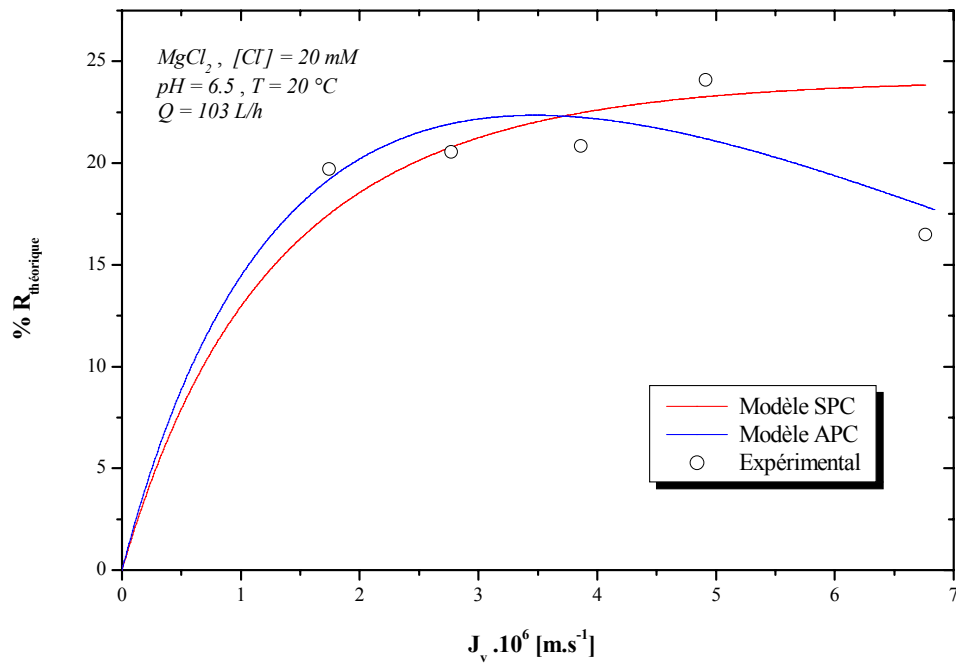


Figure 69: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103 L/h$).

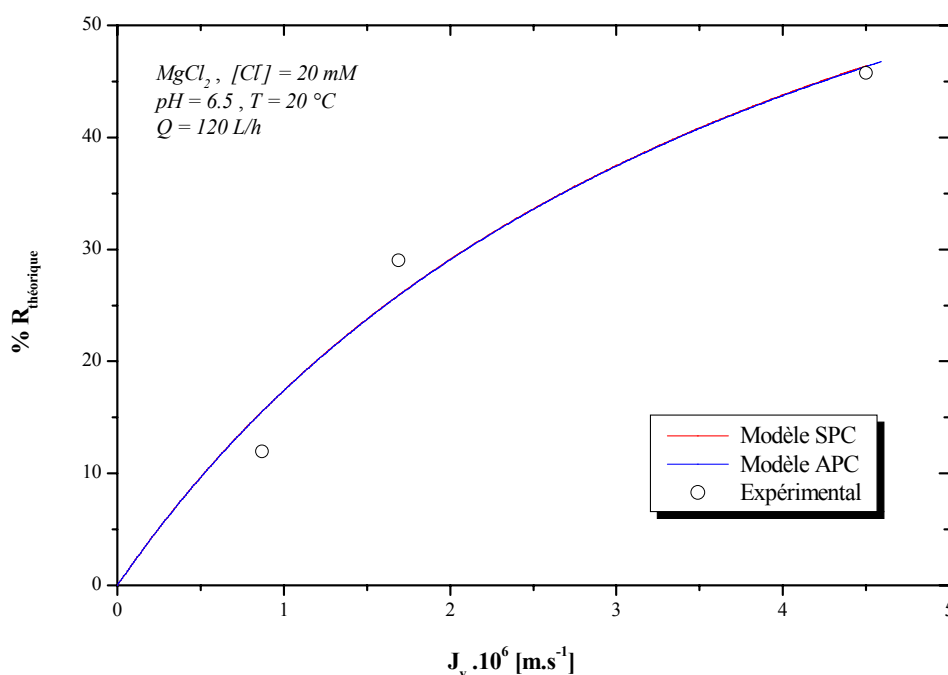


Figure 70: Evolution de la rétention théorique du sel $MgCl_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120 \text{ L/h}$).

Ces figures illustrent bien l'écart entre les deux modèles et montrent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir du modèle tenant compte de la polarisation de la concentration.

D'après ces figures, nous avons constaté que, pour les deux sels étudiés, plus le débit de recirculation est grand, plus l'écart entre les deux courbes devient de plus en plus étroit. Pour un débit de 120 L/h l'écart est négligeable et les deux courbes finissent par se confondre, ce qui signifie que l'effet de la polarisation est moindre pour les forts débits.

En effet, la forte vitesse d'écoulement tangentiel engendre un régime turbulent qui assure une bonne agitation entre le cœur de l'écoulement et la solution au voisinage de la membrane. Les molécules rejetées par cette dernière sont donc transportées plus rapidement vers le cœur de la solution. En conséquence, leur accumulation au niveau de la membrane est limitée ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche limite (voir tableaux V.1, V.2 et V.3).

III.2. Concentrations au niveau de la membrane

L'équation (54) nous a permis de calculer les concentrations du soluté au niveau de la membrane, C_m . Les figures de 71 à 74 représentent l'évolution des C_m en fonction des flux de perméat, J_v , pour les deux sels étudiés à des concentrations de 10 et 20 mM en anions et à des débits de 90, 103 et 120 L/h.

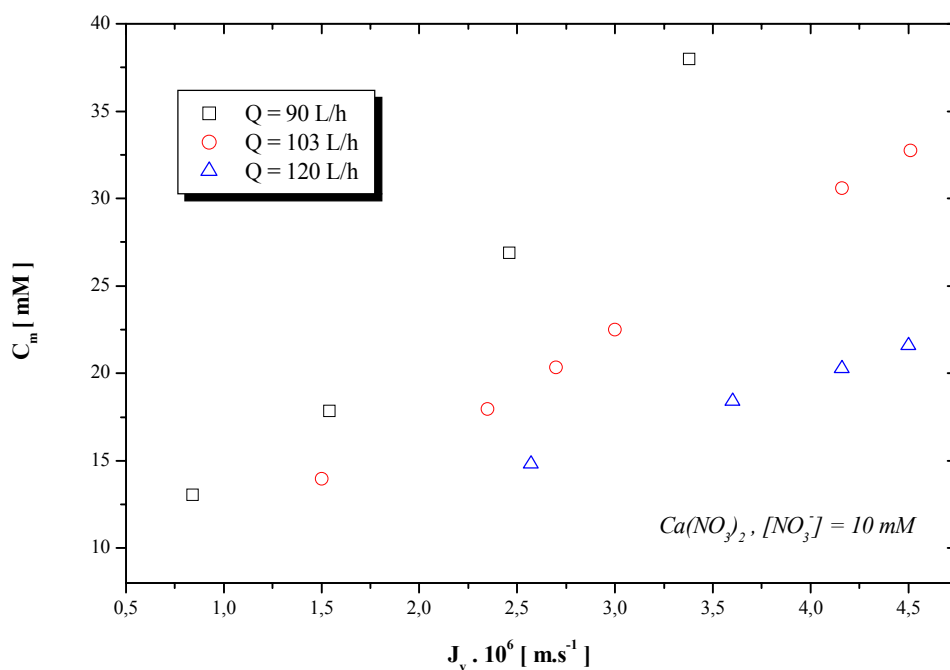


Figure 71: Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

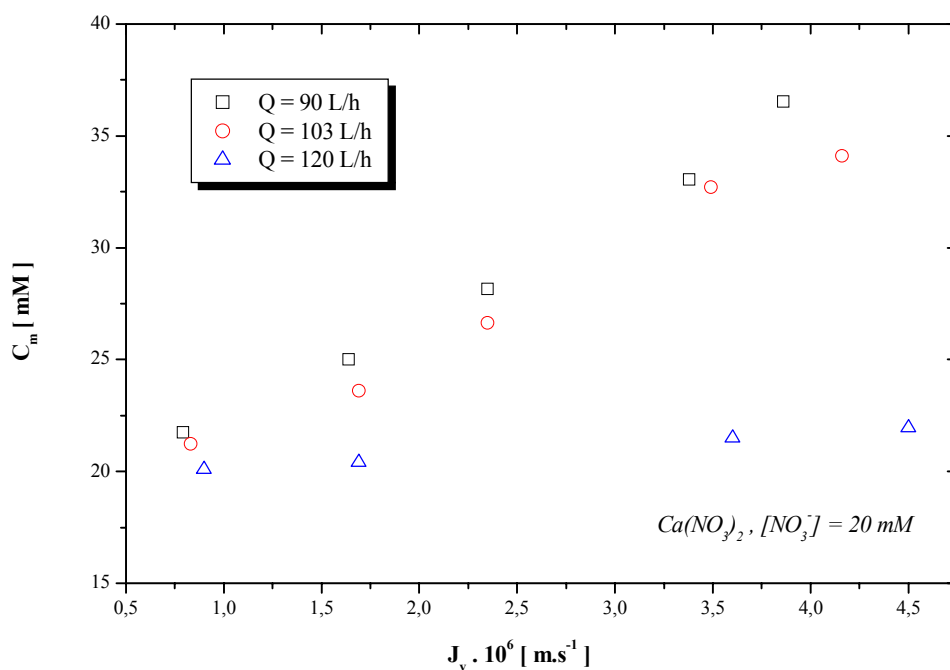


Figure 72: Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

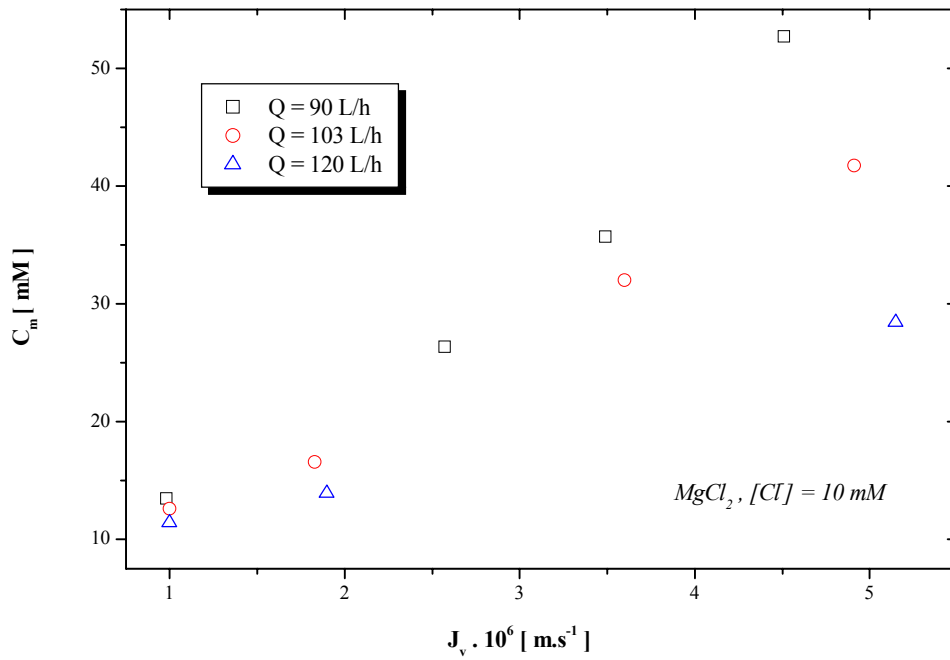


Figure 73: Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $MgCl_2$, $[Cl^-] = 10$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

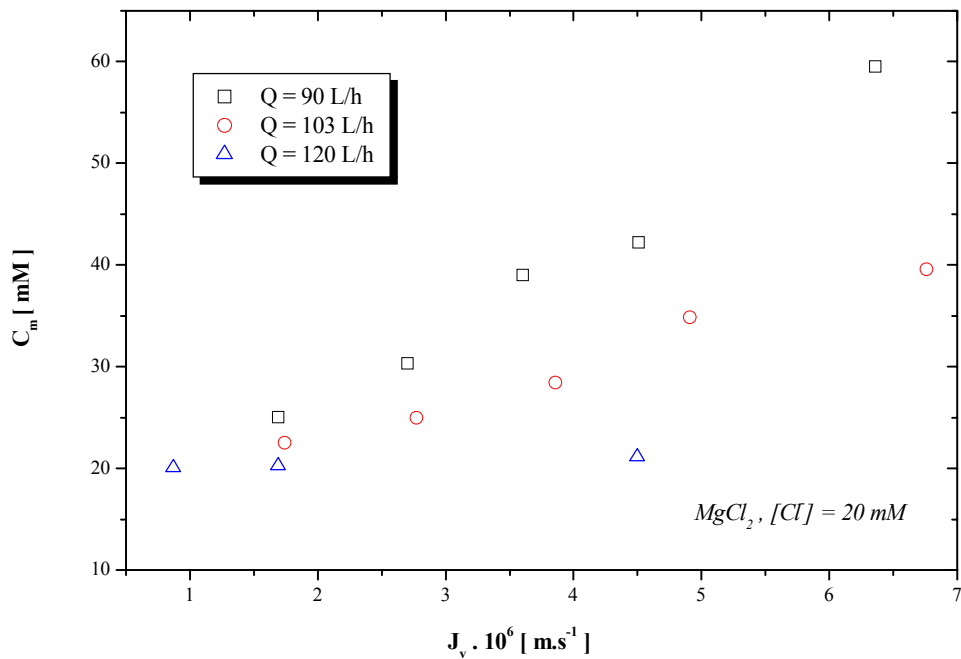


Figure 74: Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $MgCl_2$, $[Cl^-] = 20$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

Ces figures montrent que, pour les deux sels étudiés, la concentration au niveau de la membrane augmente avec l'augmentation du flux de perméat. Ce résultat peut être expliqué par la théorie du film qui suppose que le transport convectif des molécules de soluté vers la surface de la membrane l'emporte sur leur transport diffusif vers le cœur de la solution. Ces molécules ont tendance donc à s'accumuler au voisinage de la membrane engendrant ainsi une concentration locale, C_m , nettement supérieure à celle dans le cœur de l'écoulement, C_0 . D'après cette théorie, plus le flux de perméat est élevé, plus le transport convectif donné par $J_v \cdot C$, est important. En conséquence, l'accumulation au niveau de la membrane devient plus importante ce qui conduit à l'augmentation de C_m .

D'autre part, nous avons constaté que, pour une même concentration, la croissance de C_m est plus rapide pour les faibles débits de recirculation. A titre d'exemple, nous avons trouvé que pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM la concentration C_m atteint les 40 % pour un J_v de 3.38 m/s à un débit de 90 L/h, tandis que pour 120 L/h elle atteint environ 15 % seulement pour le même J_v . Ce résultat est expliqué par le rôle que joue la forte vitesse d'écoulement réduisant la formation de la couche limite près de la membrane, et par conséquent, réduire les C_m .

Les figures (72) et (74) montrent que pour une concentration de 20 mM et un débit de 120 L/h, la concentration au niveau de la membrane n'évolue presque pas avec l'augmentation des J_v . Dans ces conditions, la forte vitesse d'écoulement, empêchant la formation de la couche limite, et la forte concentration, amplifiant l'effet d'écran favorisant le passage de soluté à travers la membrane, ont fait que le phénomène de polarisation n'a pas eu d'influence sur le déroulement de l'opération de séparation. La concentration C_m reste donc voisine de la concentration initiale et varie entre 20 et 21 mM.

A partir des valeurs estimées des concentrations au niveau de la membrane C_m , nous avons calculer le module de polarisation donné par la relation $\Gamma = (C_m/C_0) - 1$. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau V. 4 : Module de polarisation, Γ , pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$					
Q = 90 L/h		Q = 103 L/h		Q = 120 L/h	
ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ
1	0.305	2	0.395	3	0.478
2	0.785	3	0.795	4	0.840
3	1.688	3.5	1.035	4.5	1.023
4	2.798	4	1.252	5	1.159
—	—	4.5	2.059	—	—
—	—	5	2.276	—	—

Tableau V. 5 : Module de polarisation, Γ , pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$					
Q = 90 L/h		Q = 103 L/h		Q = 120 L/h	
ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ
1	0.088	1	0.063	1	0.006
2	0.250	2	0.181	2	0.021
3	0.407	3	0.350	4	0.075
4	0.653	4	0.636	5	0.097
5	0.827	5	0.706	—	—

Tableau V. 6 : Module de polarisation, Γ , pour le MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM .

MgCl_2, $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$					
Q = 90 L/h		Q = 103 L/h		Q = 120 L/h	
ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ
1	0.351	1	0.262	1	0.143
3	1.634	2	0.658	2	0.389
4	2.571	4	2.198	5	1.838
5	4.270	5	3.174	—	—
MgCl_2, $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mM}$					
Q = 90 L/h		Q = 120 L/h		Q = 103 L/h	
ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ	ΔP (bars)	Γ
2	0.253	2	0.128	1	0.003
3	0.516	3	0.249	2	0.013
4	0.949	4	0.422	5	0.057
5.5	1.113	5.5	0.743	—	—
6.5	1.979	6.5	0.980	—	—

Les résultats obtenus montrent que l'effet du phénomène de polarisation augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire (augmentation de Γ) et diminue avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement tangentiel et la concentration d'alimentation, ce qui confirme les résultats que nous avons trouvé auparavant. Ils montrent aussi que toutes les valeurs trouvées de Γ sont inférieures à 14, limite au dessus de laquelle la formation d'une couche de gel, en plus de la couche de polarisation, a lieu. Ce résultat nous permet donc de dire que dans nos conditions de travail, il n'y a que le phénomène de polarisation qui a lieu et que le modèle que nous avons établi, et qui ne tient pas compte de la formation de la couche de gel, s'applique bien à nos résultats expérimentaux.

III.3. Rétentions réelles

Dans les figures suivantes (de 75 à 80), nous avons tracé les rétentions réelles et observées en fonction du flux de perméat, pour les deux sels étudiés à des concentrations de 10 et 20 mM en anions et à des débits de 90, 103 et 120 L/h.

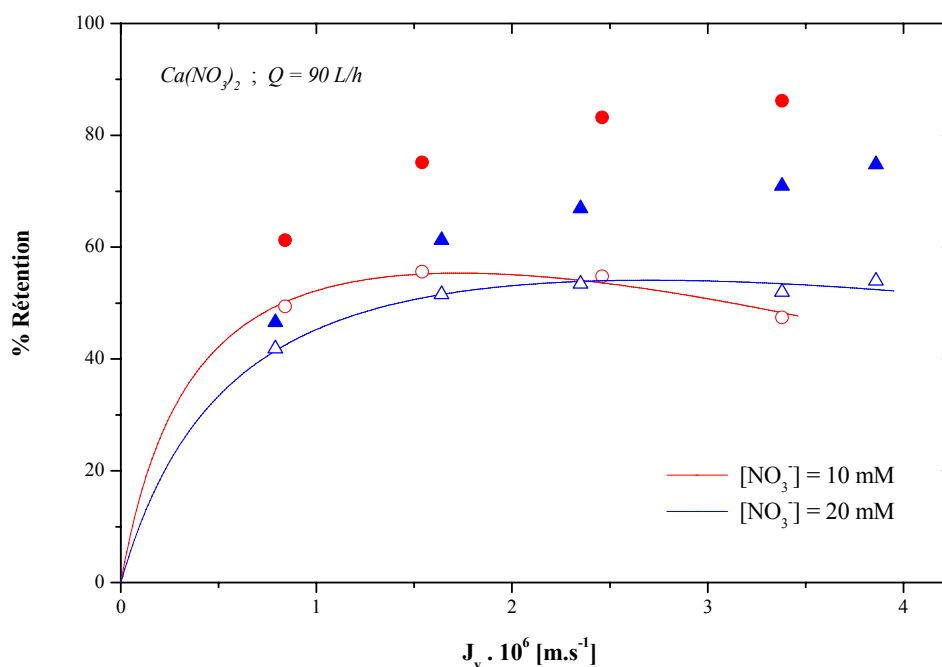


Figure 75: Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 90 \text{ L/h}$.

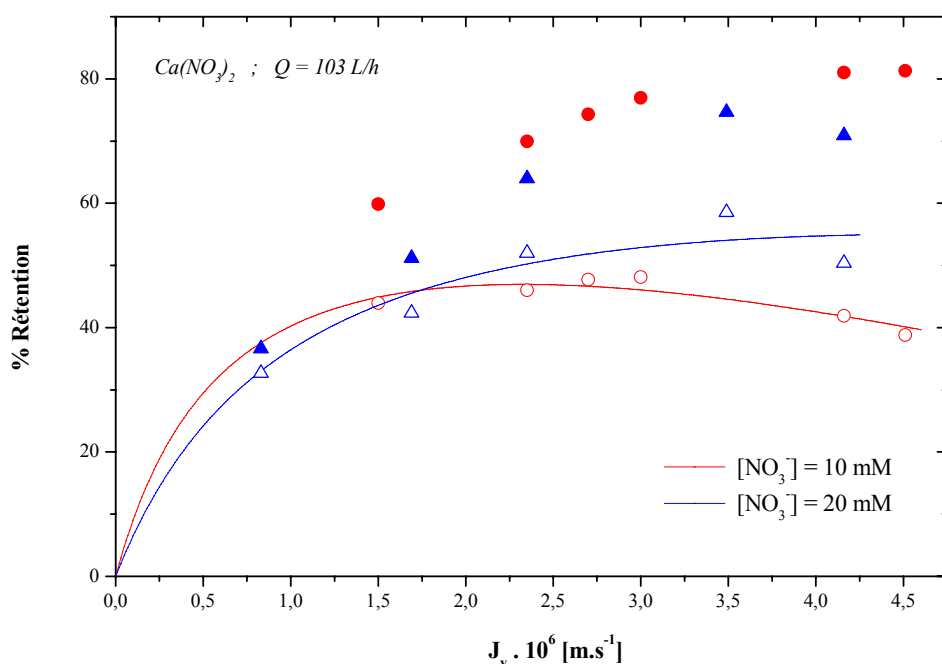


Figure 76: Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 103 \text{ L/h}$.

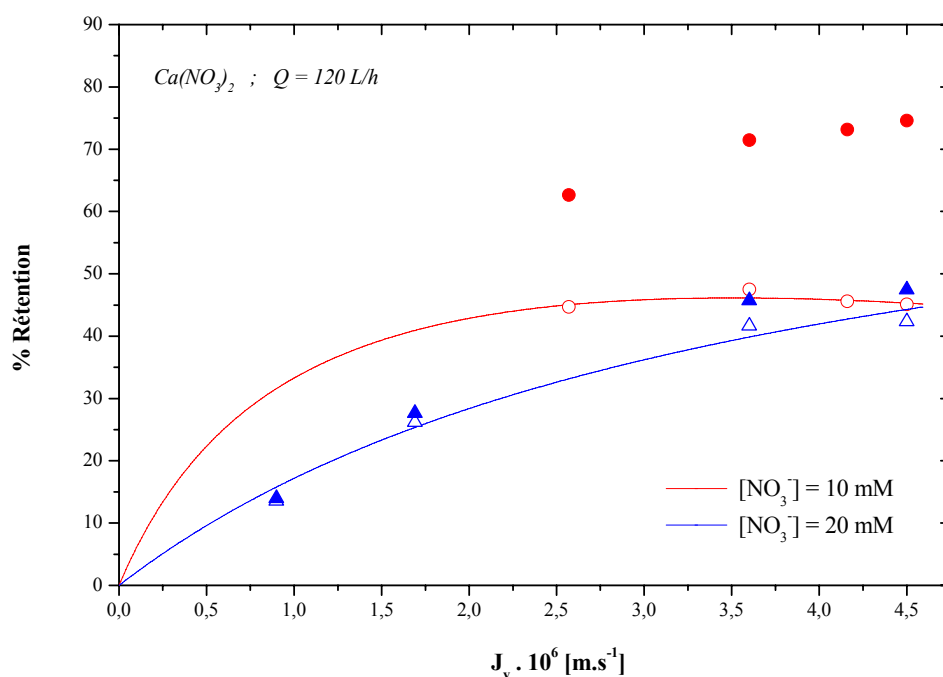


Figure 77: Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 120 \text{ L/h}$.

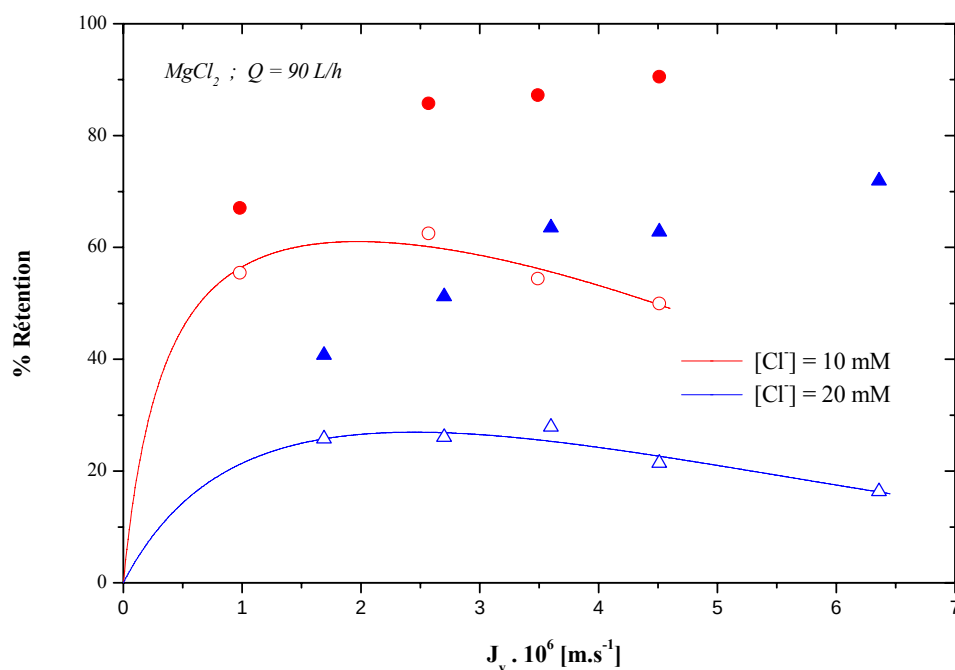


Figure 78: Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 90 \text{ L/h}$.

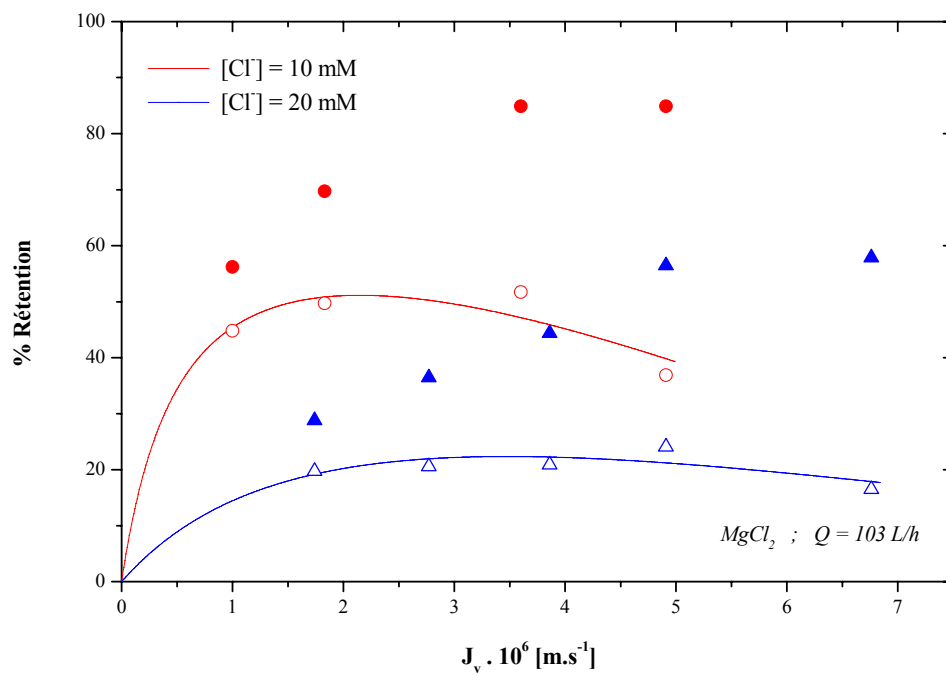


Figure 79: Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 103 \text{ L/h}$.

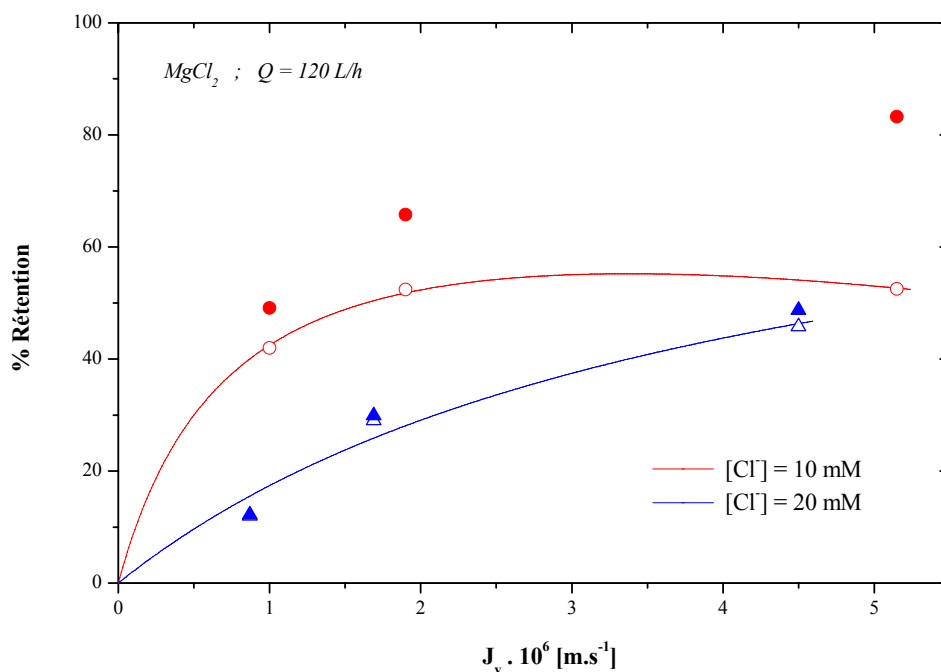


Figure 80: Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat (Δ et $\circ$ rétentions observées, $\blacktriangle$ et $\bullet$ rétentions réelles), $Q = 120 \text{ L/h}$.

Ces figures montrent que, pour les deux sels étudiés, la rétention réelle dépasse les 70 % et atteint jusqu'à 90 %, valeur proche du coefficient de réflexion de la membrane. Cette observation confirme que la Nanomax-50 peut atteindre des niveaux élevés de séparation si le phénomène de polarisation ne se présentait pas.

D'autre part, et d'après les figures (77) et (80), nous avons constaté que pour un débit de 120 L/h et une concentration de 20 mM les rétentions réelles et observées sont pratiquement confondues. Dans ces conditions, la membrane fonctionne avec sa rétention réelle du fait que le phénomène de polarisation est éliminé pour deux raisons : le grand débit de recirculation et la forte concentration, conduisant tout les deux à la réduction de l'épaisseur de la couche de polarisation.

III.4. Profils de la concentration dans la couche de polarisation

L'équation (59) nous a permis de tracer les profils de la concentration dans la couche de polarisation formée au voisinage de la membrane. Les figures de 81 à 84, représentent les profils obtenus pour les deux sels étudiés à des concentrations de 10 et 20 mM en anions et à des débits de recirculation de 90, 103 et 120 L/h.

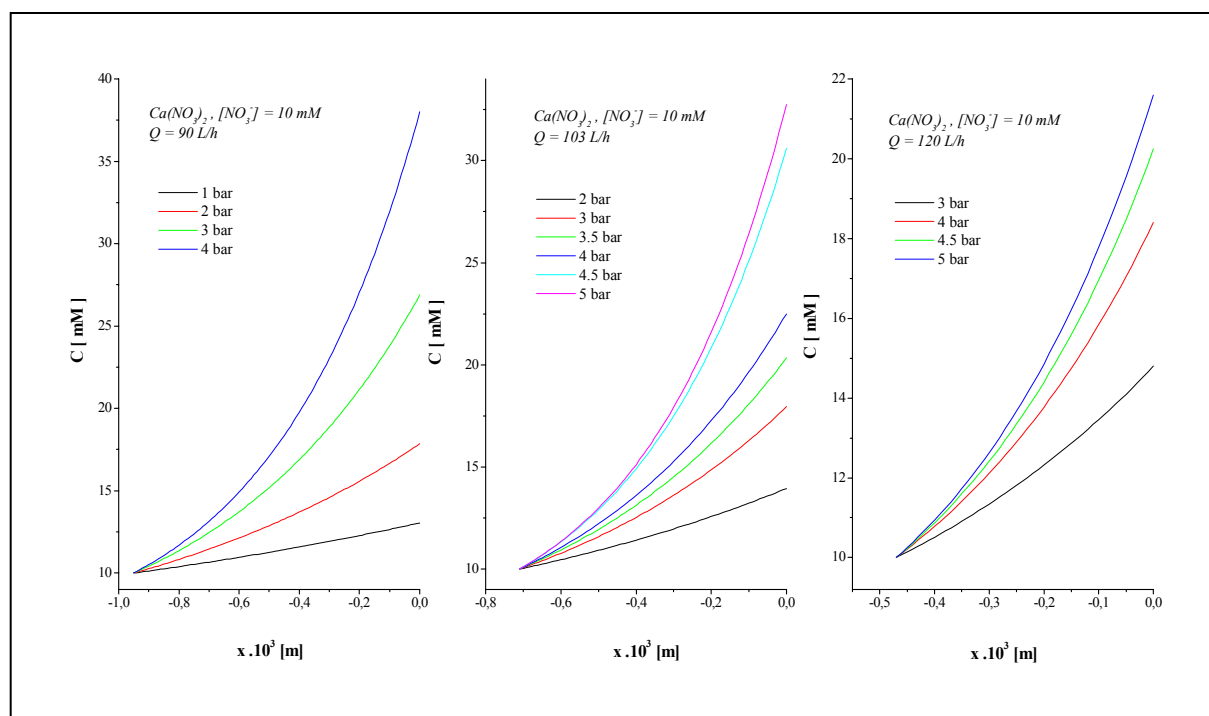


Figure 81: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

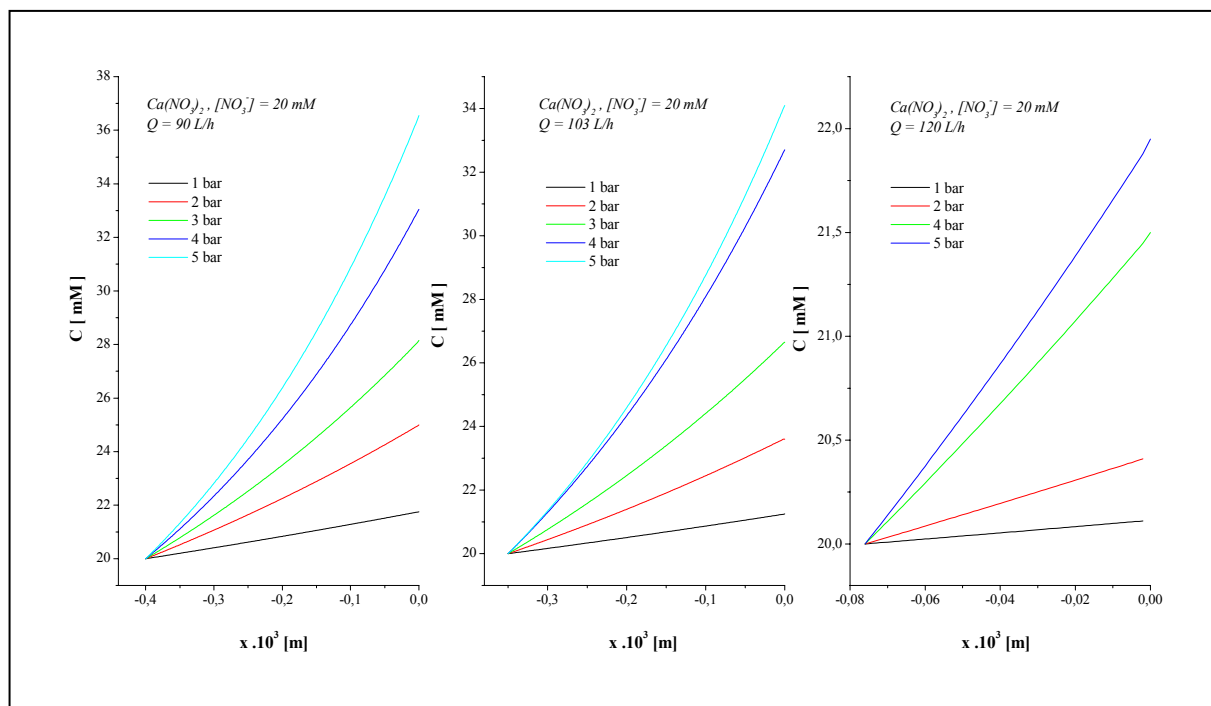


Figure 82: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

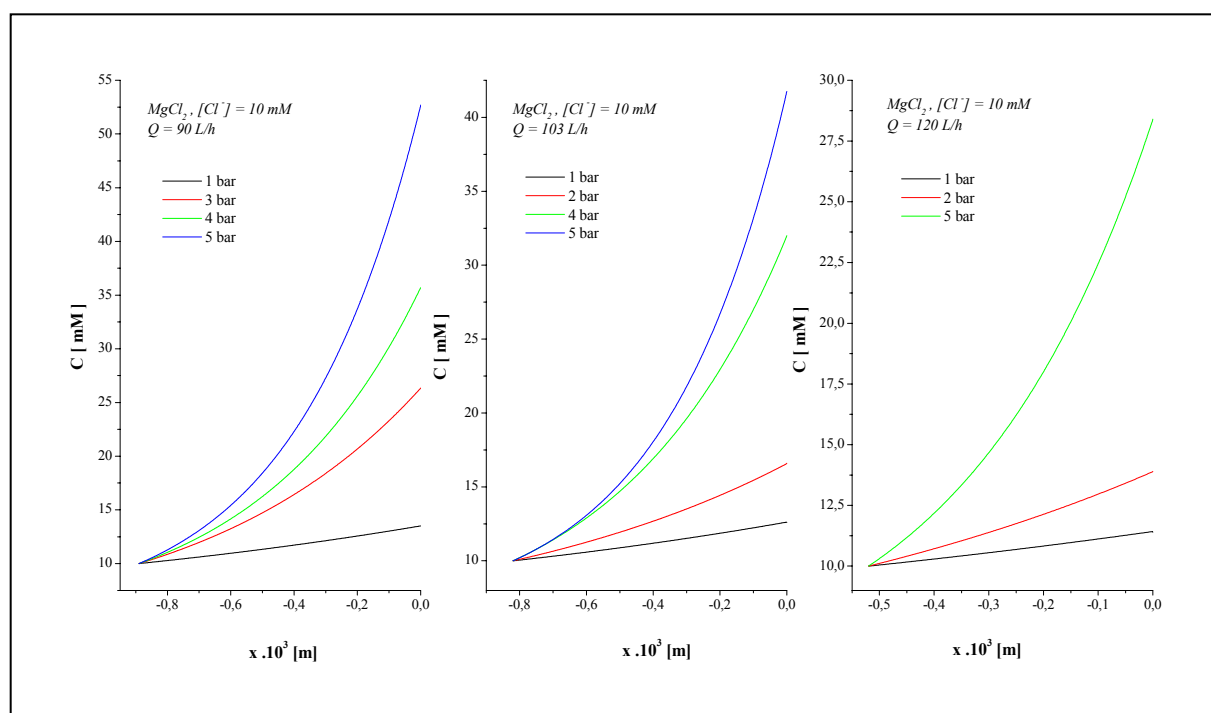


Figure 83: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

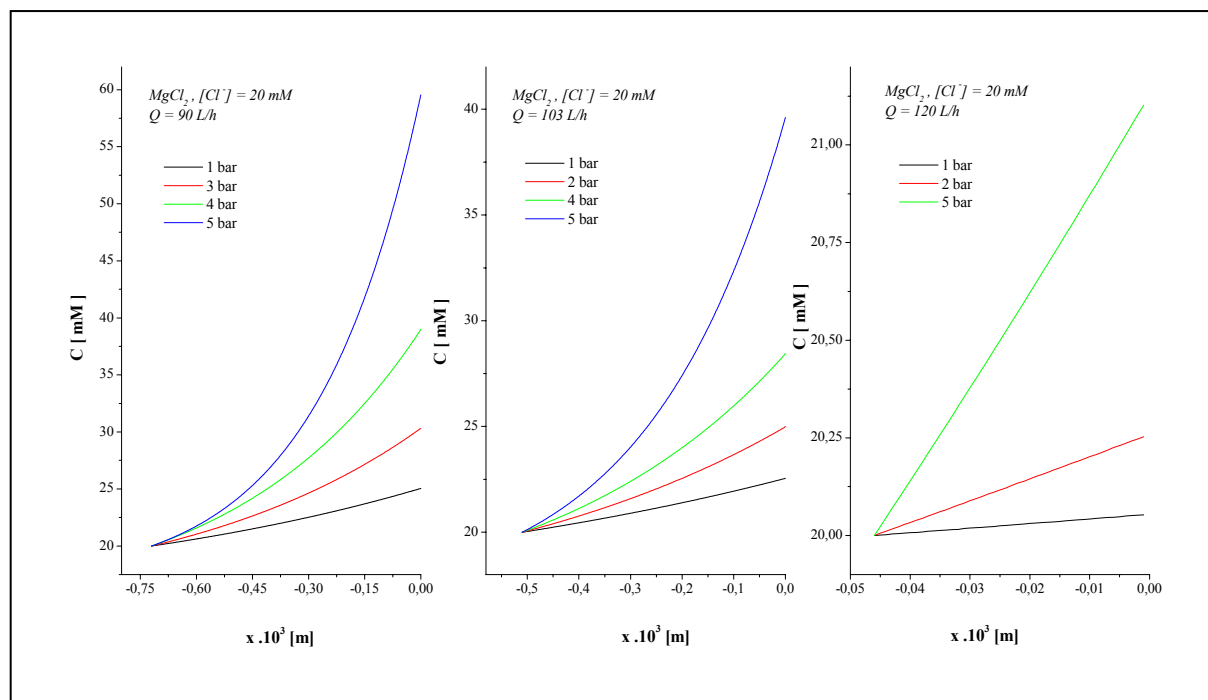


Figure 84: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $MgCl_2$, $[Cl^-] = 20$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

Ces figures montrent que, pour une pression donnée, la concentration dans la couche de polarisation suit un profil croissant allant de la concentration initiale C_0 jusqu'à atteindre la valeur de C_m à $x = 0$. En effet, au cours de la séparation, les molécules entraînées par l'écoulement s'accumulent au voisinage de la membrane formant une couche limite au sein de laquelle la concentration est nettement supérieure à C_0 . Plus on se rapproche de la surface de la membrane ($x = 0$ sur les graphes), plus l'accumulation devient plus importante et continue à augmenter jusqu'à atteindre sa valeur limite au niveau de la membrane.

Pour un débit de recirculation donné, nous avons constaté que pour des pressions transmembranaires élevées la croissance de la concentration dans la couche de polarisation est plus importante et atteint des niveaux plus élevés au voisinage de la membrane. Ceci est dû au transport convectif des molécules vers la surface de la membrane qui devient de plus en plus important avec l'augmentation de la pression.

Dans ce qui suit, et à titre comparatif, nous avons présenté les profils de la concentration, à une pression donnée, pour des débits de 90, 103 et 120 L/h.

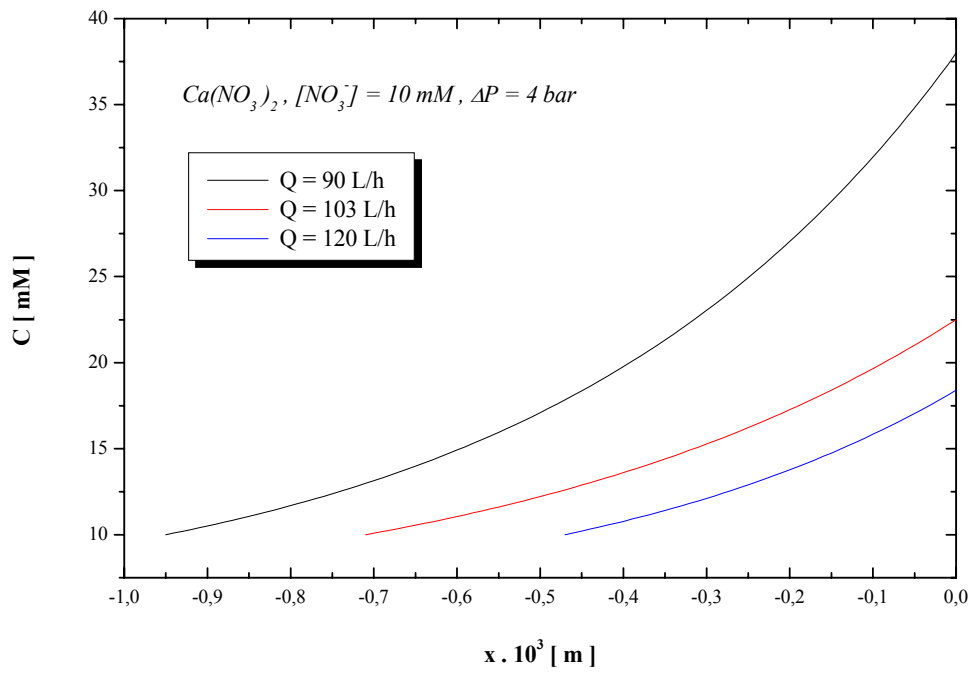


Figure 85: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$ à 4 bar ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

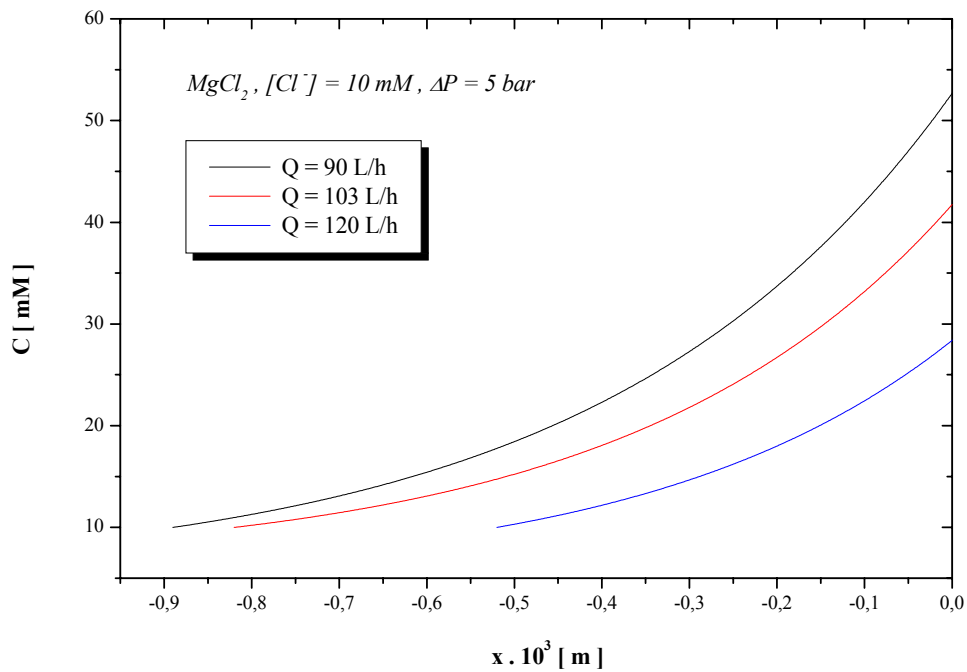


Figure 86: Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$ à 5 bar ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).

Les figures (85) et (86) montrent l'influence du débit de recirculation sur le phénomène de polarisation. D'après ces figures, une grande vitesse d'écoulement ralentie considérablement la formation de la couche de polarisation. Pour le nitrate de calcium, par exemple, nous avons obtenu une épaisseur de la couche limite de 0.47 mm pour un débit de 120 L/h, tandis que pour 90 L/h l'épaisseur est d'environ le double (0.95 mm). En effet, ce résultat, déjà discuté auparavant, est expliqué par l'action de la turbulence créée par la grande vitesse qui empêche l'accumulation des molécules de soluté au voisinage de la membrane.

IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus après l'exécution des programmes montrent la nécessité de l'intégration du phénomène de polarisation de la concentration pour une meilleure modélisation de la séparation par nanofiltration. Le modèle développé est caractérisé par deux paramètres : le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s . Il nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation δ , les concentrations au niveau de la membrane C_m , les rétentions réelles R_r ainsi que les profils de la concentration dans la couche de polarisation. L'application du modèle montre une bonne concordance entre les résultats estimés et expérimentaux.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERAL E

Cette étude est une contribution à la modélisation des phénomènes de transfert en nanofiltration et en particulier la polarisation de la concentration. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences avec différents sels binaires en solutions synthétiques ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 et MgCl_2) qui nous ont permis de mettre en évidence l'influence des différents paramètres opératoires (pression transmembranaire, concentration de l'alimentation et débit de recirculation) sur le phénomène de polarisation. La membrane utilisée est une membrane organique possédant une charge surfacique négative.

A travers cette étude nous pouvons conclure que :

- Le phénomène de polarisation est favorisé par les hautes pressions et a comme effet la réduction des performances de la séparation en terme de diminution du flux de perméat et de la sélectivité de la membrane.
- L'effet de polarisation est moindre pour les fortes vitesses d'écoulement tangentiel qui ont tendance à détruire la couche limite formée au voisinage de la membrane. Pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, nous avons obtenu une épaisseur de la couche limite de 0.47 mm pour un débit de 120 L/h, tandis que pour 90 L/h l'épaisseur est d'environ le double (0.95 mm)..
- L'augmentation de la concentration réduit l'effet de polarisation de la concentration mais présente l'inconvénient de diminuer la rétention par effet d'écran.

Dans un second temps, nous avons établi un modèle qui nous a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de polarisation (variant entre 0.046 et 0.95 mm) et d'évaluer les concentrations au niveau de la membrane, les rétentions réelles (atteignant les 90 %) ainsi que les profils de la concentration dans la couche de polarisation.

Le modèle développé est une combinaison entre l'équation de Nernst-Planck, décrivant le transport à travers les pores de la membrane et la théorie du film, décrivant le mécanisme de transfert dans la couche de polarisation. Ce modèle est caractérisé par deux paramètres : le coefficient de réflexion σ (très proche de 1) et la perméabilité au soluté P_s (variant entre 0.46 et $4.6 \cdot 10^{-6}$ m/s) et nous permet d'estimer l'épaisseur de la couche limite δ .

La résolution du modèle a nécessité l'élaboration d'un programme informatique, en langage FAORTRAN Power Station, qui a été validé en exploitant les résultats expérimentaux obtenus dans la partie précédente. L'application du modèle a montré une bonne concordance entre les valeurs estimées et expérimentales pour les rétentions observées.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de transfert des sels binaires en nanofiltration. Un bon choix des conditions opératoires permet de réduire l'effet défavorable du phénomène de polarisation de la concentration limitant les performances de séparation de la nanofiltration.

Comme recommandation, il serait souhaitable d'approfondir cette étude pour une meilleure maîtrise de cette nouvelle technologie. Une bonne compréhension du phénomène de transfert nécessite un travail complémentaire qui traitera les points suivants:

- Optimisation des conditions opératoires notamment la pression transmembranaire, la concentration et la vitesse d'écoulement tangentiel.
- Étude expérimentale et théorique du phénomène de polarisation dans le cas des mélanges ternaires et complexes contenant des ions mono, bi et trivalents.
- Réalisation d'une étude technico-économique pour évaluer la rentabilité de la nanofiltration par rapport aux autres méthodes alternatives de traitement.
- Enfin, élargir l'application du procédé au traitement des rejets industriels.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J. P. BRUN**, “Procédés de séparations par membranes”. Masson, 1989.
- [2] **J. L. HUMPHREY, G. E. KELLER**, “Procédés de séparation: Techniques, sélection, dimensionnement”. Dunod, Paris, 2001.
- [3] **J. MALLEVIALLE, P. E. ODENDAAL, M. R. WIESNER**, “Water treatment membrane processes”. Mc Graw-Hill, New York, 1996.
- [4] **E. KOLLER**, “Génie chimique”. Dunod, Paris, 2001.
- [5] **P. A. SCHWEITZER**, “Handbook of separation techniques for chemical engineers”. Mc Graw-Hill, 3^{ème} édition, 1997.
- [6] **C. E. MELOAN**, “Chemical separations: principles, techniques, and experiments”. Wiley-InterScience Publication, 1999.
- [7] **M. PONTIE**, “Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives”. Union Internationale pour les applications de l’électricité, Paris, 2001.
- [8] **C. ANSELME, E. P. JACOBS**, “Ultrafiltration: In Water Treatment Membrane Process”, McGraw-Hill, 1996
- [9] **T. R. NOORDMAN**, “High Flux Ultrafiltration”. Thèse de doctorat, Université de Rijks Groningen, 2000.
- [10] **C. GUIZARD**, “Guide de la nanofiltration”. Club Français des Membranes (CFM), Lavoisier, 2000.
- [11] **G. TCHOBANOGLIOUS, F. L. BURTON, H. D. STENSEL**, “Wastewater engineering : Treatment and reuse”. Mc Graw-Hill, 4^{ème} édition, 2003.
- [12] **DEGREMONT**, “Mémento technique de l’eau”. Tome 1, 9^{ème} édition, 1989.
- [13] **TECHNIQUE DE L’INGENIEUR**, “Opérations unitaires : Osmose inverse et ultrafiltration”. J 2797.
- [14] **J. M. K. TIMMER** , “Properties of nanofiltration membranes ; model development and industrial application”. Thèse de doctorat. Université technique d’Eindhoven (2001), ISBN 90-386-2872-2
- [15] **W. B. S. DE LINT**, “Transport of electrolytes through ceramic nanofiltration membranes”. Thèse de doctorat. Université de Twente, Netherlands (2003), ISBN 90-365-1868-7.
- [16] **L. PAUGAM, S. TAHA, J. CABON, G. DORANGE**, “Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration”. Desalination 152 (2002) 271–274.
- [17] **B. NICOLAISEN**, “Developments in membrane technology for water treatment”. Desalination 153 (2002) 355-360.

- [18] **E. DRIOLI, A. CRISCUOLI, E. CURCIO**, “Integrated membrane operations for seawater desalination”. *Desalination* 147 (2002) 77–81.
- [19] **A. L. AHMED, A. MARIADAS**, “Development of highly hydrophilic nanofiltration membrane for desalination and water treatment”. *Desalination* 168 (2004) 215–221.
- [20] **A. MONTIEL, R BOUSSAHEL, S. BOULAND**, “Removal of pesticides residues in water using nanofiltration process”. *Desalination* 132 (2000) 205-209.
- [21] **R. BOUSSAHEL, A. MONTIEL, M. BAUDU**, “Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration”. *Desalination* 145 (2002) 109–114.
- [22] **S. S. CHEN¹, J. S. TAYLOR, L. A. MULFORD, C. D. NORRIS**, “Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes”. *Desalination* 160 (2004) 103–111.
- [23] **G. DUCOM, C. CABASSUD**, “Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production”. *Desalination* 124 (1999) 115-123.
- [24] **A. H. BANNOUD**, “Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration”. *Desalination* 137 (2001) 133–139.
- [25] **M. BODZEK, S. KOTER, K. WESOŁOWSK**, “Application of membrane techniques in a water softening process”. *Desalination* 145 (2002) 321–327.
- [26] **J. IK. OH, K. YAMAMOTO, H. KITAWAKI, T. SUGAWARA, S. NAKAO, M. M. RAHMAN, M. H. RAHMAN**, “Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater”. *Desalination* 132 (2000) 307-314.
- [27] **A. SEIDEL, J. J. WAYPA, M. ELIMELECH**, “Role of Charge (Donnan) Exclusion in Removal of Arsenic from Water by a Negatively Charged Porous Nanofiltration Membrane”. *Environmental Engineering Science* 18 (2) (2001).
- [28] **M. PONTIE, H. BUISSON, C. K. DIAWARA, H. ESSIS-TOME**, “Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration- Application to selective defluorination of brackish drinking water”. *Desalination* 157 (2003) 127-134.
- [29] **M. J. W. FRANK, J. B. WESTERINK, A. SCHOKKER**, “Recycling of industrial waste water by using a two- step nanofiltration process for the removal of colour”. *Desalination* 145 (2002) 69-74.
- [30] **A. F. VIERO, A.C.R. MAZAROLLO, K. WADA, I. C. TESSARO**, “Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process”. *Desalination* 149 (2002) 145–149.
- [31] **K. VOLCHEK, D. VELICOGNA, A. OBENAU, A. SOMERS, B. WONG, A. Y. TREMBLAY**, “Novel applications of membrane processes in soil cleanup operations”. *Desalination* 147 (2002) 123-126.
- [32] **J. WARCZOK, M. FERRANDO, F. LOPEZ, C. GÜELL**, “Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures”. *Journal of Food Engineering* 63 (2004) 63–70.

- [33] **P. E. GROLEAU**, “Etude des interactions peptide-peptide dans un mélange de peptides issu d’un hydrolysate tryptique de β -Lactoglobuline et de leur influence sur le fractionnement par nanofiltration”. Ph.D, Université LAVAL, Québec, 2003.
- [34] **G. G. GUIZIOU, E. BOYAVAL, G. DAUFIN**, “Nanofiltration for the recovery of caustic cleaning-in-place solutions: robustness towards large variations of composition”. *Desalination* 149 (2002) 127-129.
- [35] **E. RÄSÄNEN, M. NYSTRÖM, J. SAHLSTEIN, O. TOSSAVAINEN**, “Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration”. *Desalination* 149 (2002) 185–190.
- [36] **J. GYURA, Z. SERES, G. VATAI, E. B. MOLNAR**, “Separation of non-sucrose compounds from the syrup of sugar-beet processing by ultra- and nanofiltration using polymer membranes”. *Desalination* 148 (2002) 49-56.
- [37] **A. AKBARI, S. DESCLAUX, J. C. REMIGY, P. APTEL**, “Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane”. *Desalination* 149 (2002) 101-107.
- [38] **J. P. VAN’T HUL**, “Membrane separation in textile washing processes”. Thèse de doctorat, Université de Twente. (1999), ISBN: 90-365 12964.
- [39] **A. BES-PIÀ, J. A. MENDOZA-ROCA, L. ROIG-ALCOVER, A. IBORRA-CLAR, M. I. IBORRA-CLAR, M. I. ALCAINA-MIRANDA**, “Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry”. *Desalination* 157 (2003) 81-86.
- [40] **A. BES-PIÀ, J. A. MENDOZA-ROCA, M. I. ALCAINA-MIRANDA, A. IBORRA-CLAR, M. I. IBORRA-CLAR**, “Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies”. *Desalination* 149 (2002) 169–174.
- [41] **M. MARCUCCI, G. CIARDELLI, A. MATTEUCCI, L. RANIERI, M. RUSSO**, “Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes”. *Desalination* 149 (2002) 137–143.
- [42] **M. MANTTARI, A. PIHLAJAMAKI AND M. NYSTROM**, “Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water”. *Desalination* 149 (2002) 131-136.
- [43] **K. KARAKULSKI, A. W. MORAWSKI**, “Treatment of spent emulsion from a cable factory by an integrated UF/NF membrane system”. *Desalination* 149 (2002) 163–167.
- [44] **M. MINHALMA, M. N. PINHO**, “Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment”. *Desalination* 149 (2002) 95–100.
- [45] **O. RAFF, R-D. WILKEN**, “Removal of dissolved uranium by nanofiltration”. *Desalination* 122 (1998) 147-150.
- [46] **E-D. HWANG, K-W. LEE, K-H. CHOO, S-J. CHOI, S-H. KIM, C-H. YOON, CG-H. LEE**, “Effect of precipitation and complexation on nanofiltration of strontium-containing nuclear wastewater”. *Desalination* 147 (2002) 289–294.

- [47] **M. FORSTMEIER, B. GOERS, G. WOZNY**, “UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant”. *Desalination* 149 (2002) 175-177.
- [48] **B. WENDLER, B. GOERS, G. WOZNY**, “Nanofiltration of solutions containing surfactants - prediction of flux decline and modelling of mass transfer”. *Desalination* 147 (2002) 217-221.
- [49] **A. I. SCHÄFER, L. D. NGHIEM, T. D. WAITE**, “Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis”. *Environmental Science Technology* 37 (2003) 182-188.
- [50] **L. NGHIEM, A. SHAFFER, M. ELIMELECH**, “Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modeling, and mechanisms”. *Environmental Science Technology* 38 (2004) 1888-1896.
- [51] **L. SONG, M. ELIMELECH**, “Theory of concentration polarization in crossflow filtration”. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* 91 (19) (1995) 3389-3398.
- [52] **X. XU, J. L. GADDIS, H. G. SPENCER**, “Dynamic formation of a self-rejecting membrane by nanofiltration of a high- formula- weight dye”. *Desalination* 129 (2000) 237-245.
- [53] **B. VAN DER BRUGGEN, G. CORNELIS, C. VANDECASTEELE, I. DEVREESE**, “Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry”. *Desalination* 175 (2005) 111-119.
- [54] **T. V. KNYAZKOVA, A. A. MAYNAROVICH**, “Recognition of membrane fouling : testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant” *Desalination* 126 (1999) 161-169.
- [55] **A. S. MICHAELS**, “New separation technique for the CPI”. *Chem. Eng. Prog.* 64 (1968) 31-43.
- [56] **L. NGHIEM, A. SHAFFER, M. ELIMELECH**, “Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modeling, and mechanisms”. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1888-1896.
- [57] **J. C. CHEN, Q. LI, M. ELIMELECH**, “In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration”. *Advances in Colloid and Interface Science* (2004).
- [58] **E. M. V. HOEK, A. S. KIM, M. ELIMELECH**, “Influence of Crossflow Membrane Filter Geometry and Shear Rate on Colloidal Fouling in Reverse Osmosis and Nanofiltration Separations”. *Environmental Engineering Science* 19 (6) (2002) 357-372.
- [59] **S. LEE, Y. SHIM, I. S. KIM, J. SOHN, S. K. YIM, J. CHO**, “Determination of mass transport characteristics for natural organic mater (NOM) in ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) membranes”. *Water Science Technology. Water supply* 2 (2) (2002) 151-160.
- [60] **C. A. C. VAN DE LISDONK, B. M. RIETMAN, G. R. STERK, J. C. SCHIPPERS**, “The influence of concentration polarisation on the risk of scaling in

- spiral wound membrane systems". American Water Works Association, Membrane Conference Proceeding (2001).
- [61] **R. BIAN, K. YAMAMOTO, Y. WATANABE**, "The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling", Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Vol. 1, pages 421–432. Desalination Publications (2000). L'Aquila, Italy.
 - [62] **M. NORBERTA DE PINHO, V. SEMIÃO, V. GERALDES**, "Integrated modelling of transport processes in fluid/nanofiltration membrane systems". Journal of Membrane Science 206 (2002) 189–200.
 - [63] **V. GERALDES, V. SEMIÃO, M. NORBERTA DE PINHO**, "Flow and mass transfer modelling of nanofiltration". Journal of Membrane Science 191 (2001) 109–128.
 - [64] **V. GERALDES, V. SEMIAO, M. N. PINHO**, "Hydrodynamics and concentration polarization in NF/RO spiral wound modules with ladder type spacers". Desalination 157 (2003). 395-402.
 - [65] **S. V. PATANKAR**, "Numerical heat transfer and fluid flow". Mc Graw-Hill, New York, 1980.
 - [66] **M. ELIMELECH, S. BHATTACHARJEE**, "A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory". Journal of Membrane Science 145 (1998) 223-241.
 - [67] **S. BHATTACHARJEE, A. S. KIM, M. ELIMELECH**, "Concentration polarization of interacting solute particles in cross-flow membrane filtration". Journal of Colloid and Interface Science 212 (1999) 81–99.
 - [68] **S. BHATTACHARJEE, J. C. CHEN, M. ELIMELECH**, "Coupled model of concentration polarization and pore transport in crossflow nanofiltration", AIChE J., 47(12) (2001) 2733-2745.
 - [69] **W. R. BOWEN., J. S. WELFOOT**, "Predictive modeling of nanofiltration: membrane specification and process optimisation". Desalination 147 (2002) 197-203.
 - [70] **G. HAGMEYER et R. GIMBEL**, "Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values". Desalination 117 (1998) 247-256.
 - [71] **J.M.M. PEETERS, J.P. BOOM, M.H.V. MULDER et H. STRATHMANN**, "Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions". Journal of Membrane Science 145 (1998) 199-209.
 - [72] **W. R. BOWEN et JULIAN S. WELFOOT**, "Modelling the performance of membrane nanofiltration. Critical assessment and model development". Chemical Engineering Science 57 (2002) 1121 – 1137.
 - [73] **D.VEZZANI et S. BANDINI**, "Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes". Desalination 149 (2002) 476-484.

- [74] **A. W MOHAMED et M. S. TAKRIFF**, “Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membrane”. *Desalination* 157 (2003) 105-111.
- [75] **L. DRESNER**, “Some remarks on the integration of extended Nernst-Planck equation in the hyperfiltration of multicomponent solution”. *Desalination* 10 (1972) 27-46.
- [76] **T. CHAABANE, S. TAHA, J. CABON, G. DORANGE, R. MAACHI**, “Dynamic modelling of mass transfer through a nanofiltration membrane using calcium salt in drinking water”, *Desalination* 152 (2002) 275-280.
- [77] **A. W. MOHAMMAD, M. S. TAKRIFF**, “Predicting flux and rejection of multi component salts mixture in nanofiltration membranes”, *Desalination* 157 (2003) 105-111.
- [78] **X. L. WANG, T. TSURU, M. TOGOH, S. I. NAKAO, S. KIMURA**, “Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes”. *Journal of Chemical Engineering of Japan* (1994)186-192.
- [79] **J. RODIER**, “L’analyse de l’eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer”. Dunod, 7^{ème} édition.

ANNEXES

MÉTHODES D'ANALYSES

I. Détermination de la concentration des ions Ca^{2+} et Cu^{2+} par conductimétrie

L'analyse de la concentration des cations Ca^{2+} et Cu^{2+} a été effectuée par conductimétrie à l'aide d'un conductimètre de type HANNA EC 214. Les courbes d'étalonnage des sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et CuCl_2 , donnant la conductivité (K) en fonction de la concentration du soluté (C), sont présentées sur les figures 1, 2 et 3. Ce sont des droites de la forme :

$$K = \lambda_c \cdot C \cdot 10^{-3}$$

Avec:

Sel	λ_c	R
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.17	0.9997
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5.8	0.9996
CuCl_2	0.16	0.9995

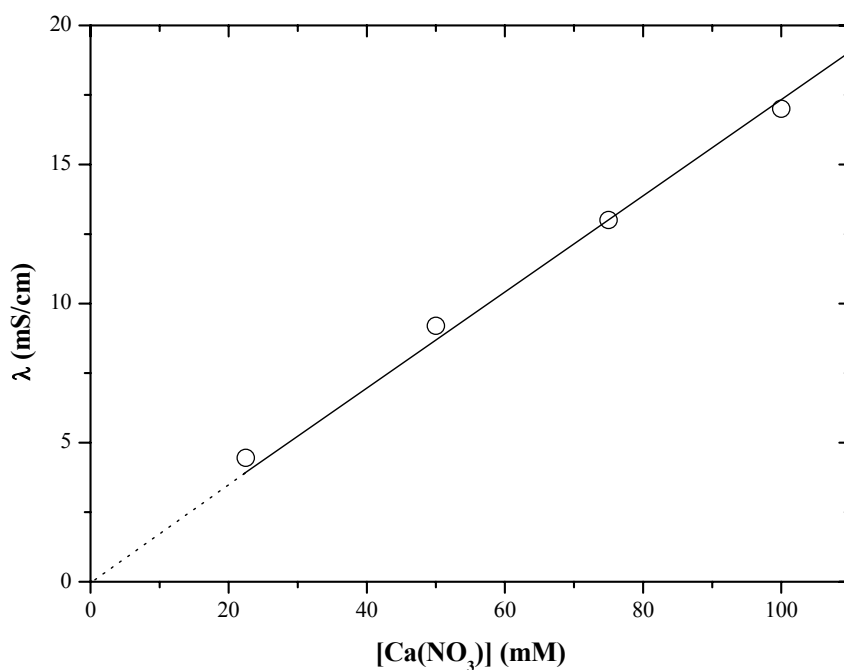


Figure 1: Courbe d'étalonnage du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

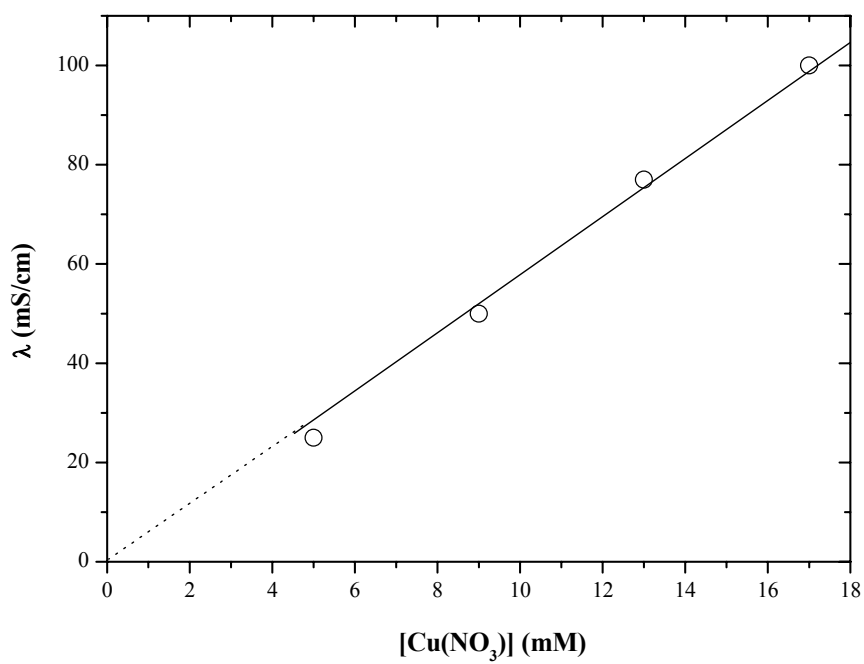


Figure 2: Courbe d'étalonnage du sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

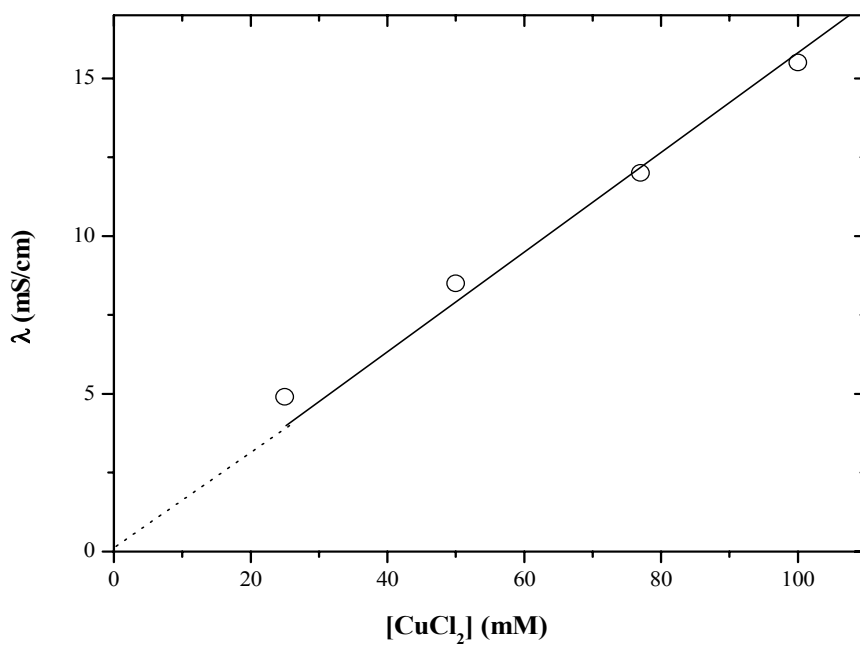


Figure 3: Courbe d'étalonnage du sel CuCl_2

II. Dosage des ions Nitrates et Chlorures par Chromatographie ionique

Principe :

Cette méthode permet de séparer les constituants ioniques du mélange par le jeu des différences entre les constantes d'équilibre de ces espèces ioniques lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont en solution et une phase stationnaire qui exerce sur eux un effet retardataire.

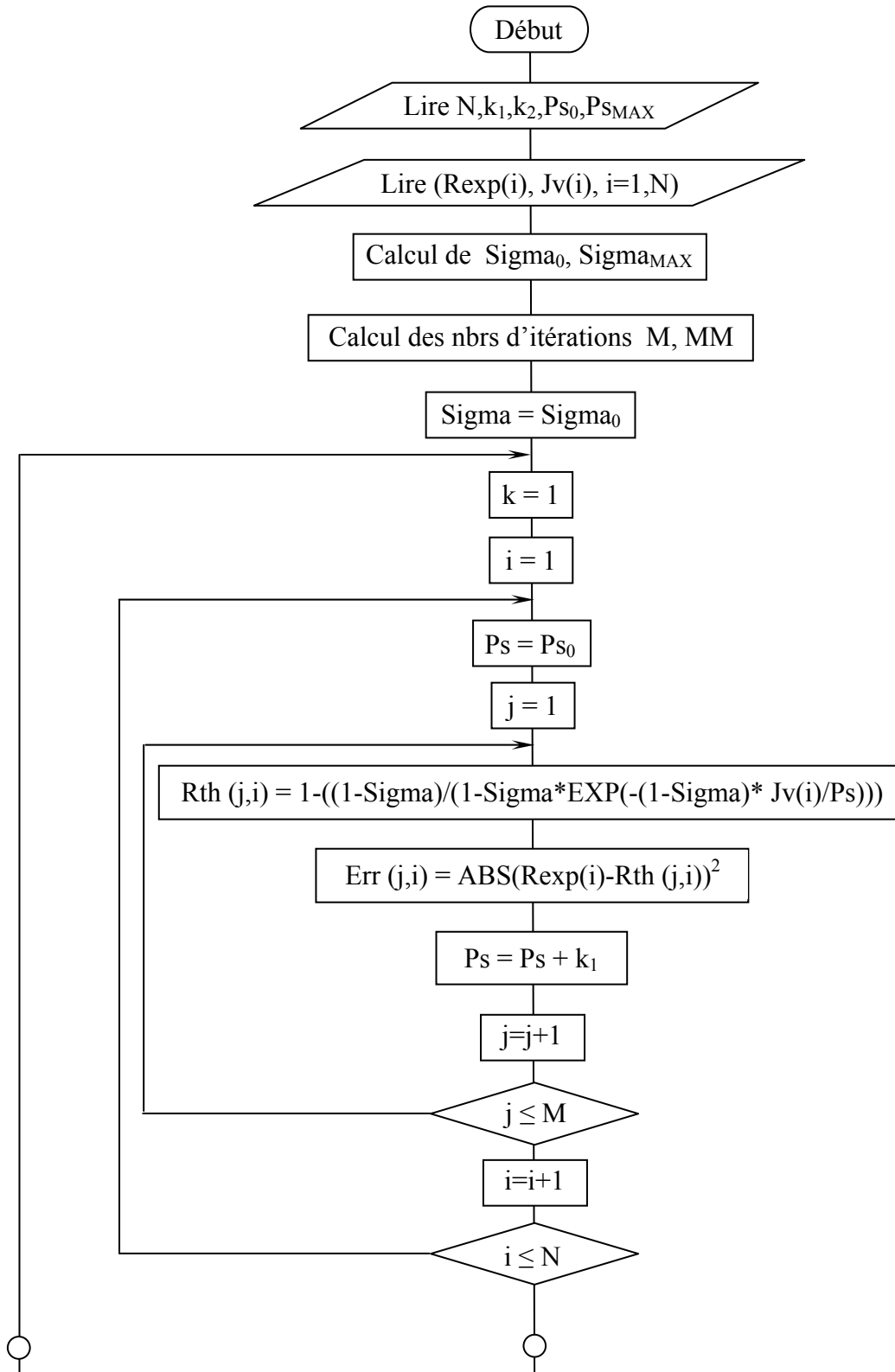
La séparation est le fait à la fois de l'effet d'entraînement de la phase mobile et de l'effet de ralentissement de la phase stationnaire, la détection des différents ions étant assurée par une cellule conductimétrique de grande sensibilité [79].

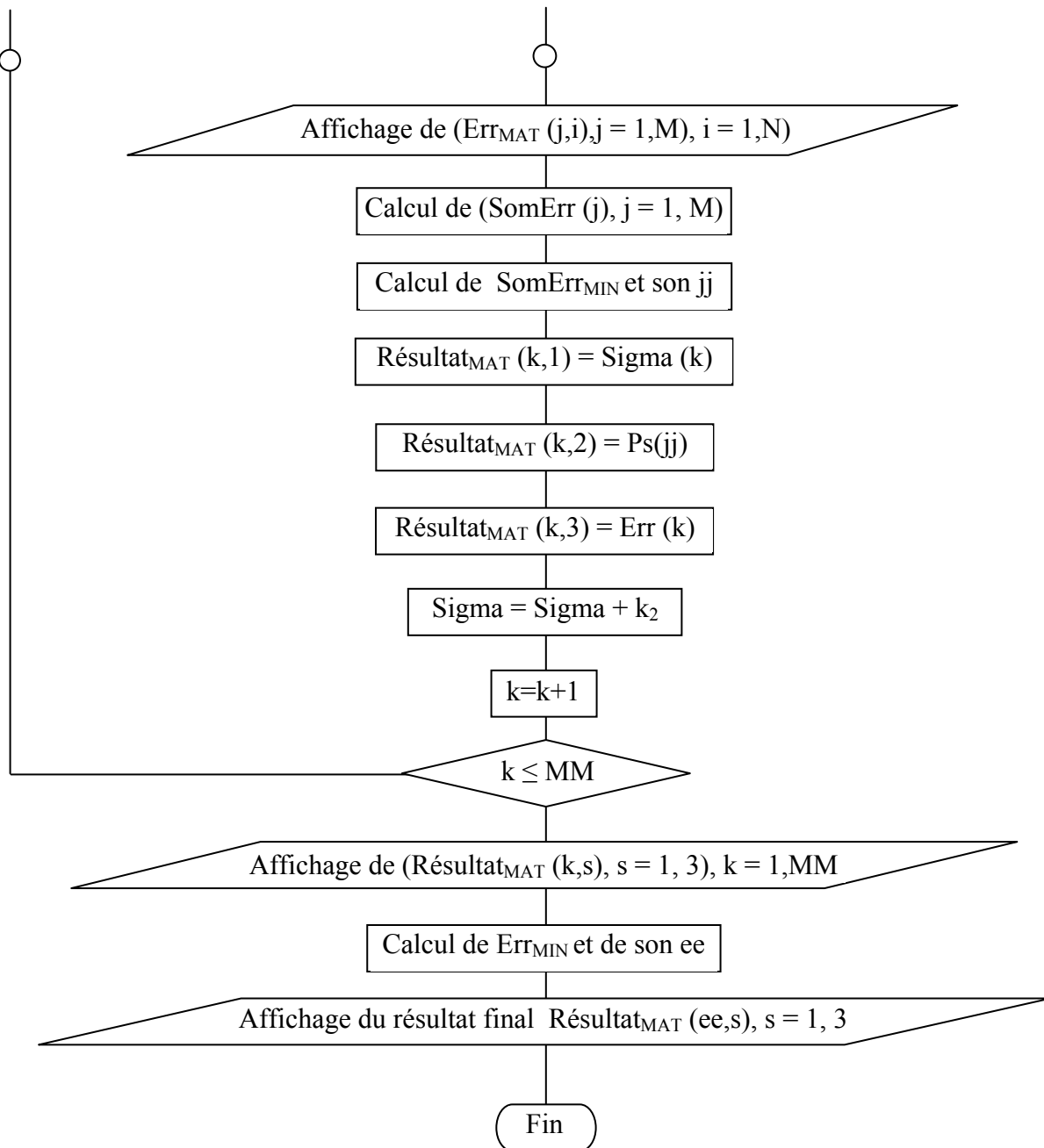
Appareillage :

- Vanne d'injection avec boule d'échantillon de 100 μm .
- Colonne de préconcentration pour l'analyse des traces.
- Un réservoir pour éluant et une pompe à débit constant réglable.
- Une colonne de séparation contenant la phase stationnaire ou fixe.
- Une colonne de neutralisation.
- Un enregistreur.

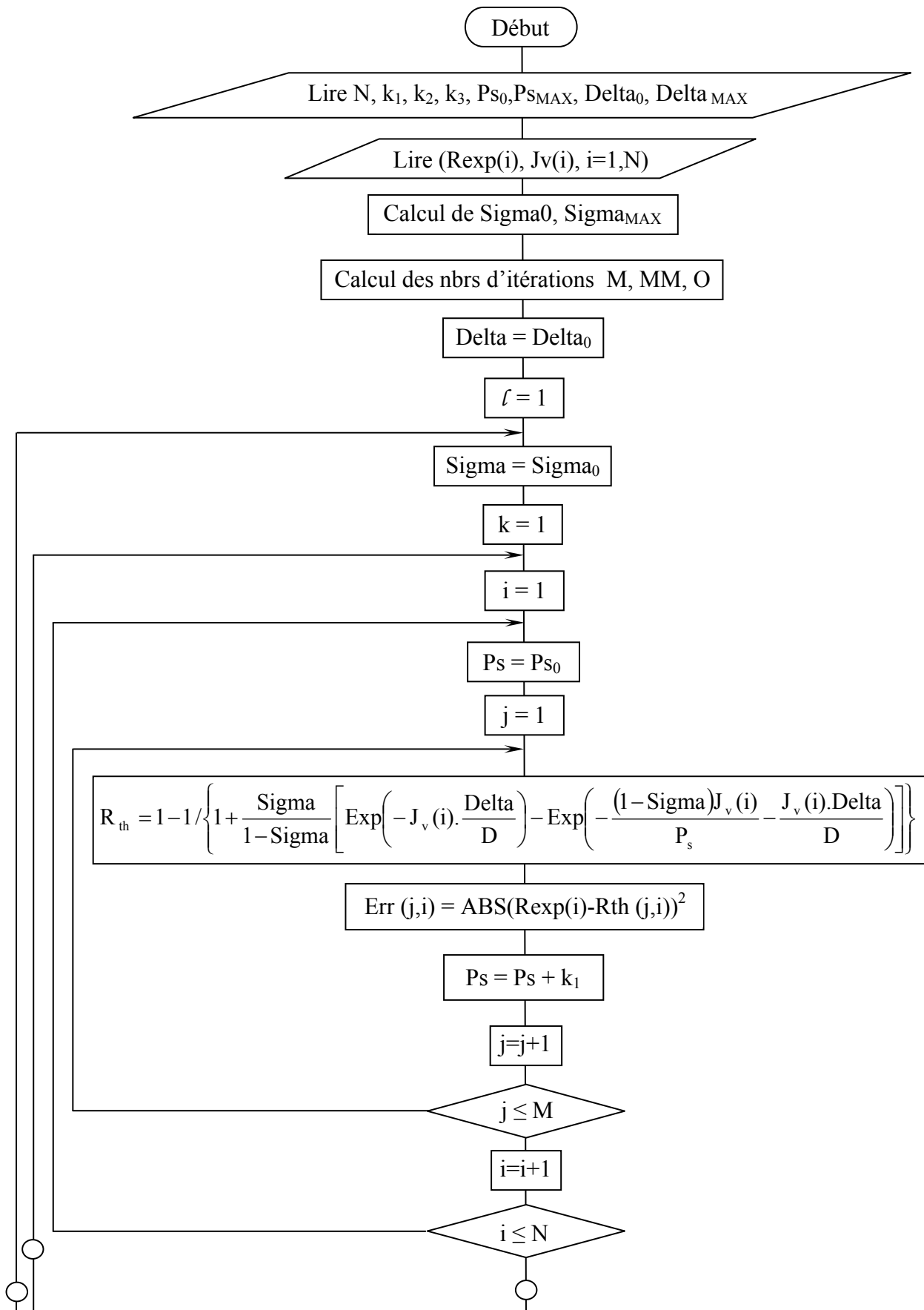
ORGANIGRAMMES DES PROGRAMMES ÉLABORÉS

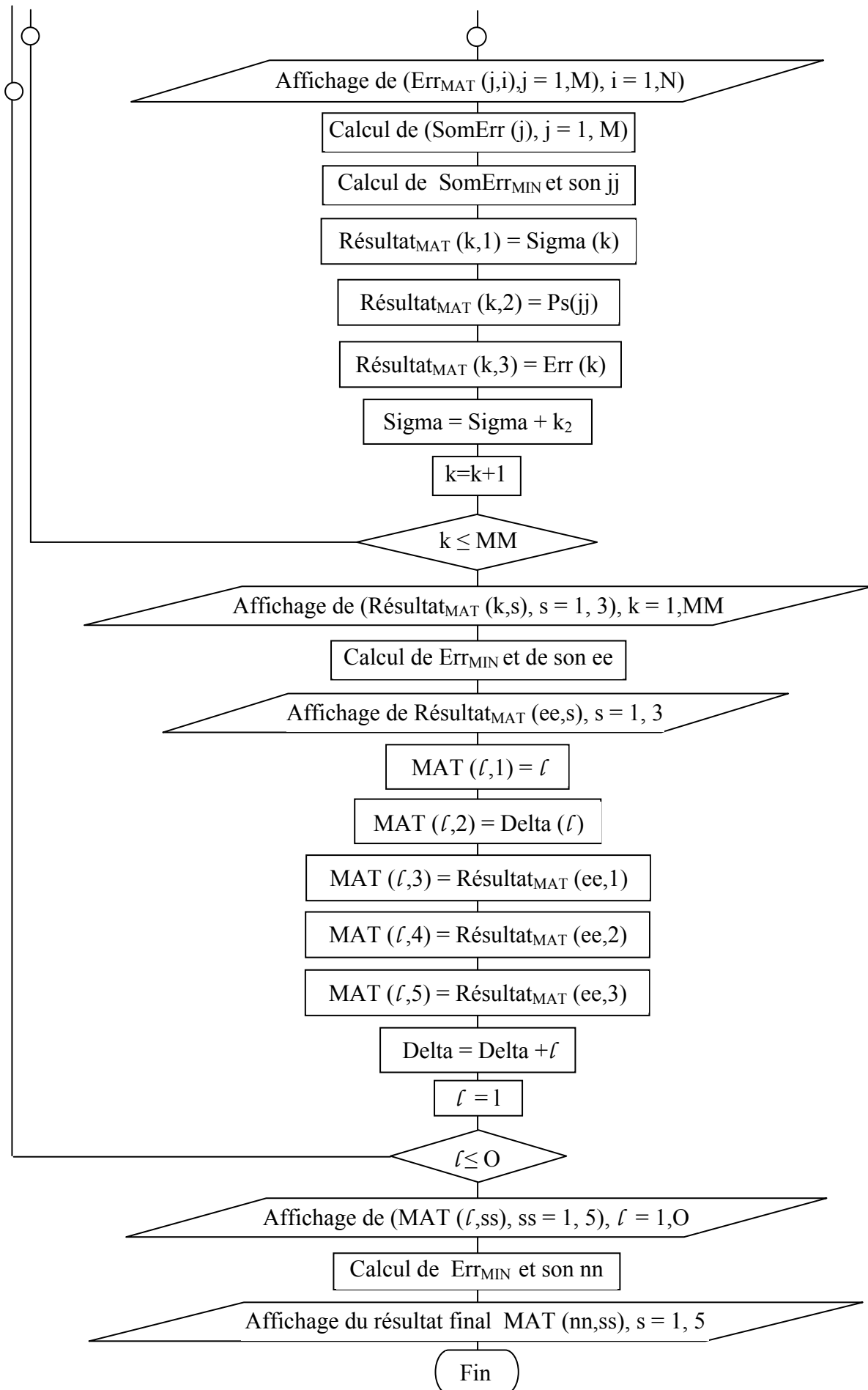
I. Calcul de σ et P_s sans polarisation de la concentration





II. Calcul de σ , P_s et δ avec polarisation de la concentration





LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : MEMBRANES ET PROCEDES MEMBRANAIRES

- Figure 1:** Principe de la séparation membranaire.
Figure 2: Schéma d'une membrane isotrope et anisotrope.
Figure 3: Membrane fibres creuses en polysulfone.
Figure 4: Membrane asymétrique en polysulfone.
Figure 5: Membranes composites d'osmose inverse (Acétate de cellulose et polyamide).
Figure 6: Répartition des débits dans un module membranaire.
Figure 7: Schéma d'un module plan.
Figure 8: Schéma d'un module spiralé.
Figure 9: Schéma d'un module tubulaire.
Figure 10: Schéma d'un module à fibres creuses.

Chapitre II : LA NANOFILTRATION

- Figure 11:** Place de la nanofiltration dans les techniques de séparation membranaires.
Figure 12: Schéma d'une membrane de nanofiltration.
Figure 13: Polymères entrant dans la composition des membranes organiques de NF.
Figure 14: Les configurations des modules dans une installation de séparation par membrane.
Figure 15: Schéma d'une installation à simple passage.
Figure 16: Schéma d'une installation avec système de recirculation.
Figure 17: Place de la nanofiltration dans la chaîne de potabilisation.
Figure 18: Phénomène de polarisation de la concentration.
Figure 19: Formation de la couche de gel.
Figure 20: Les différentes formes de colmatage.

Chapitre III : LA POLARISATION DE LA CONCENTRATION

- Figure 21-a:** Profil de la vitesse d'écoulement en présence du phénomène de PC.
Figure 21-b: Formation de la couche de polarisation.
Figure 22: Phénomène de PC selon la théorie du film.
Figure 23: Phénomène de PC selon l'approche hydrodynamique.
Figure 24: Phénomène de PC selon l'approche thermodynamique/hydrodynamique.

Chapitre IV : ETUDE EXPERIMENTALE

- Figure 25:** Schéma du pilote de nanofiltration.
Figure 26: Evolution du flux de solvant en fonction de la pression.
Figure 27: Influence de la pression sur la rétention de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mM}$.
Figure 28: Influence de la pression sur la rétention de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mM}$.
Figure 29: Influence de la pression sur la rétention de CuCl_2 , $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mM}$.
Figure 30: Variation des taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 25, 50 \text{ et } 75 \text{ mM}$).
Figure 31: Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les différentes concentrations de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ utilisées.

- Figure 32:** Variation des taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Cu}^{2+}] = 25, 50$ et 75 mM).
- Figure 33 :** Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les différentes concentrations de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ utilisées.
- Figure 34:** Variation des taux de rétention en fonction de la pression pour trois concentrations différentes de CuCl_2 ($[\text{Cu}^{2+}] = 25, 50$ et 75 mM).
- Figure 35:** Variation du flux du perméat en fonction de la pression pour les différentes concentrations de CuCl_2 utilisées.
- Figure 36:** Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 25 mM en cations.
- Figure 37:** Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 50 mM en cations.
- Figure 38:** Influence de la nature des co-ions et des contre-ions sur la rétention à 75 mM en cations.
- Figure 39:** Evolution du flux de solvant en fonction de la pression transmembranaire.
- Figure 40:** Influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90 \text{ L/h}$).
- Figure 41:** Influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90 \text{ L/h}$).
- Figure 42:** Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 90 \text{ L/h}$).
- Figure 43:** Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 103 \text{ L/h}$).
- Figure 44:** Influence de la concentration sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 120 \text{ L/h}$).
- Figure 45:** Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 90 \text{ L/h}$).
- Figure 46:** Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 103 \text{ L/h}$).
- Figure 47:** Influence de la concentration sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM , $Q = 120 \text{ L/h}$).
- Figure 48:** Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 49:** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$).
- Figure 50:** Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions nitrates d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 51:** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$).
- Figure 52:** Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 53:** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés (MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$).
- Figure 54:** Influence du débit de recirculation sur la rétention des ions chlorures d'une solution de MgCl_2 ($[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mM}$, $Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 55:** Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les trois débits de recirculation utilisés (MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mM}$).

Chapitre V : MODELISATION DU PHENOMENE DE POLARISATION EN NANOFILTRATION

- Figure 56:** Conditions aux limites lors du transfert de matière à travers la membrane.
- Figure 57:** Profil de la concentration dans le système Membrane / Solution.
- Figure 58:** Profil de la concentration dans le système Film / Membrane.
- Figure 59:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90$ L/h).
- Figure 60:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103$ L/h).
- Figure 61:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120$ L/h).
- Figure 62:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90$ L/h).
- Figure 63:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103$ L/h).
- Figure 64:** Evolution de la rétention théorique du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120$ L/h).
- Figure 65:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90$ L/h).
- Figure 66:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103$ L/h).
- Figure 67:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 10 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120$ L/h).
- Figure 68:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 90$ L/h).
- Figure 69:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 103$ L/h).
- Figure 70:** Evolution de la rétention théorique du sel MgCl_2 , 20 mM, en fonction du flux de perméat sans et avec polarisation de la concentration ($Q = 120$ L/h).
- Figure 71:** Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 72:** Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 73:** Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 74:** Evolution de la concentration au niveau de la membrane en fonction du flux de perméat pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 20$ mM ($Q = 90, 103$ et 120 L/h).
- Figure 75:** Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat, $Q = 90$ L/h.
- Figure 76:** Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat, $Q = 103$ L/h.
- Figure 77:** Evolution des rétentions observées et réelles du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du flux de perméat, $Q = 120$ L/h.
- Figure 78:** Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat, $Q = 90$ L/h.
- Figure 79:** Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat, $Q = 103$ L/h.
- Figure 80:** Evolution des rétentions observées et réelles du MgCl_2 en fonction du flux de perméat, $Q = 120$ L/h.

- Figure 81:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).
- Figure 82:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).
- Figure 83:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).
- Figure 84:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ mM}$ ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).
- Figure 85:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$ à 4 bar ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).
- Figure 86:** Profils de la concentration dans la couche de polarisation pour MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$ à 5 bar ($Q = 90, 103 \text{ et } 120 \text{ L/h}$).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Avantages et inconvénients des membranes organiques les plus utilisées.

Tableau I. 2: Avantages et inconvénients des différents modules.

Tableau I. 3: Caractéristiques des procédés de séparation membranaires.

Tableau I. 4: Caractéristiques des procédés membranaires à gradient de pression.

Tableau II. 1: Les différentes applications industrielles possibles de la nanofiltration.

Tableau IV. 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la membrane Nanomax-50.

Tableau V. 1 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$.

Tableau V. 2 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$.

Tableau V. 3 : Valeurs estimées de σ , P_s et δ pour le MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM .

Tableau V. 4 : Module de polarisation, Γ , pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ mM}$.

Tableau V. 5 : Module de polarisation, Γ , pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mM}$.

Tableau V. 6 : Module de polarisation, Γ , pour le MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 10$ et 20 mM .

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Lettres latines

C_i	concentration de l'ion i	$[\text{mol.L}^{-1}]$
$C_{i,0}$	concentration de l'ion i dans l'alimentation	$[\text{mol.L}^{-1}]$
$C_{i,p}$	concentration de l'ion i dans le perméat	$[\text{mol.L}^{-1}]$
$C_{i,m}$	concentration de l'ion i à la surface de la membrane	$[\text{mol.L}^{-1}]$
D_{AB}	coefficient de diffusion du binaire AB	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
D_i	coefficient de diffusion de l'ion i	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
$D_{i,p}$	coefficient de diffusion de l'ion i dans le pore	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
F	constante de Faraday	$[\text{C.mol}^{-1}]$
h	hauteur du canal	$[\text{m}]$
J_w	flux de solvant (eau) pure	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
J_i	flux de l'ion i	$[\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
J_v	flux du perméat	$[\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
$K_{i,c}$	facteur de transfert de l'ion i par convection	$[-]$
k	constante de Boltzman	$[\text{J.K}^{-1}]$
k_t	coefficient de transfert de matière	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
L_p	perméabilité hydraulique de la membrane	$[\text{m}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}]$
l	longueur de la membrane	$[\text{m}]$
P_i^*	perméabilité de l'ion i	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
P_s	perméabilité locale du soluté	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
Q_p	débit volumique du perméat	$[\text{m}^3.\text{s}^{-1}]$
$\mathcal{R}$	constante des gaz parfait	$[\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$
R	rétenion	$[-]$
R_{obs}	rétenion observée	$[-]$
R_m	résistance hydraulique de la membrane	$[\text{Pa}.\text{s}.\text{m}^{-1}]$
R_{pC}	résistance dans la couche de polarisation	$[\text{Pa}.\text{s}.\text{m}^{-1}]$
R_r	rétenion réelle	$[-]$
S	surface active de la membrane	$[\text{m}^2]$
S_ϕ	terme source	$[-]$
T	température	$[\text{K}]$
u	vitesse axiale du soluté	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
u_0	vitesse axiale initiale du soluté	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
V	vitesse du solvant	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
V_i	volume molaire partiel de l'ion i	$[\text{m}^3.\text{mol}^{-1}]$
v	vitesse longitudinale du soluté	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
v_p	vitesse longitudinale du soluté dans le perméat	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
x	distance	$[\text{m}]$
Z_i	numéro de charge de l'ion i	$[-]$
z_i	valence de l'ion i	$[-]$

Lettres grecques

ΔP	pression transmembranaire	[bar]
Δx	épaisseur de la membrane	[m]
$\Delta \Pi_{PC}$	différence des pressions osmotiques dans la couche de polarisation	[Pa]
δ	épaisseur de la couche de polarisation	[m]
ε	erreur	[—]
Γ	coefficient de polarisation	[—]
Γ_{φ}	diffusivité de φ	[—]
γ_i	coefficient d'activité de l'ion i dans le pore	[—]
φ	variable généralisée	[—]
μ	viscosité cinématique du fluide	[Pa.s]
Π_0	pression osmotique dans la solution d'alimentation	[Pa]
Π_p	pression osmotique dans le perméat	[Pa]
Π_m	pression osmotique au niveau de la membrane	[Pa]
ρ	densité du fluide	[kg.m ⁻³]
σ	coefficient de réflexion du sel	[—]
σ_i	coefficient de réflexion de l'ion i	[—]
ω_A	fraction massique du soluté	[g.kg ⁻¹]
ω_{Am}	fraction massique du soluté A à la surface de la membrane	[g.kg ⁻¹]
ω_{Ap}	fraction massique du soluté A dans le perméat	[g.kg ⁻¹]
$\bar{\omega}_{Am}$	fraction massique moyenne du soluté A à la surface de la membrane	[g.kg ⁻¹]
ψ	potentiel électrostatique du système	[V]