

# Ultrafiltration : polarisation de concentration

par P. Aptel, M. Cilfton et V. Sanchez

*(Laboratoire de génie chimique, LA 192, Laboratoire de chimie-physique et électrochimie, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex)*

L'ultrafiltration est un procédé qui permet de concentrer des solutions de macromolécules ou des suspensions colloïdales. Elle a déjà trouvé un nombre d'applications industrielles, notamment dans l'industrie automobile et l'industrie laitière, mais il est certain que son importance industrielle augmenterait énormément si son efficacité n'était pas si fortement limitée par la polarisation de concentration et par le colmatage des membranes. Pour le moment, ces deux phénomènes, qui sont étroitement liés, sont assez mal compris et il est difficile de prévoir de façon quantitative quel sera leur effet sur le rendement du procédé dans tel ou tel cas d'application. Cette communication sera consacrée surtout au problème de la polarisation de concentration : nous n'avons aucune solution définitive à offrir mais nous tenterons de rendre plus claires les implications pratiques de ce phénomène et nous esquisserons très rapidement un plan de la « terre inconnue » de ce domaine dont il faudrait encore poursuivre l'exploration.

Dans un appareil d'ultrafiltration, le liquide à traiter circule sous pression en contact avec une membrane synthétique et finement poreuse. Sous l'effet de la pression, le solvant (l'eau, en général) et les solutés de petite taille passent au travers de la membrane, mais les macromolécules et les particules colloïdales sont retenues. La matière retenue par la membrane a tendance à s'accumuler à sa surface et à former une couche qui entrave le passage du solvant. C'est la formation de cette couche que l'on appelle « polarisation de concentration ». Sous certaines conditions, les concentrations des solutés macromoléculaires à la surface de la membrane peuvent atteindre des valeurs telles qu'un gel se forme. Ce gel offre encore plus de résistance au passage du solvant et son épaisseur tend à croître dans le temps, ce qui provoque une diminution progressive du rendement de l'appareil.

On trouve en général que ces gels, une fois formés, sont très difficiles à éliminer : il faut recourir à une série de lavages spécialement conçus selon la nature du produit. On peut supposer que ce problème de colmatage des membranes aurait moins d'importance s'il était possible de contrôler la polarisation qui représente la première étape de son apparition.

## Flux limite

L'effet le plus immédiat de la polarisation de concentration est d'imposer une limite aux débits de perméat que l'on peut obtenir à l'aide d'un appareil donné en augmentant la pression appliquée sans modifier les autres conditions opératoires. Lorsqu'on augmente la pression appliquée à partir d'une valeur nulle, on trouve d'abord que le débit d'ultrafiltrat augmente avec la pression d'une façon presque linéaire. Mais, lorsque la pression atteint une certaine valeur, l'augmentation du débit ralentit et l'on arrive très vite à une pression au-delà de laquelle, pour toute augmentation additionnelle de la pression, on n'obtient aucune augmentation du flux d'ultrafiltrant. On atteint sous ces conditions le flux limite. C'est ce que montre la figure 1.

Certains aspects de ce phénomène sont tout à fait clairs. Dans la zone 1 de la figure 1, lorsqu'on augmente la pression appliquée, puisqu'il y a augmentation du flux d'ultrafiltrat, cela implique une augmentation du flux convectif de soluté vers la membrane. Ce flux convectif doit être équilibré par un flux diffusif du soluté en sens inverse, qui doit augmenter aussi. L'épaisseur de la couche

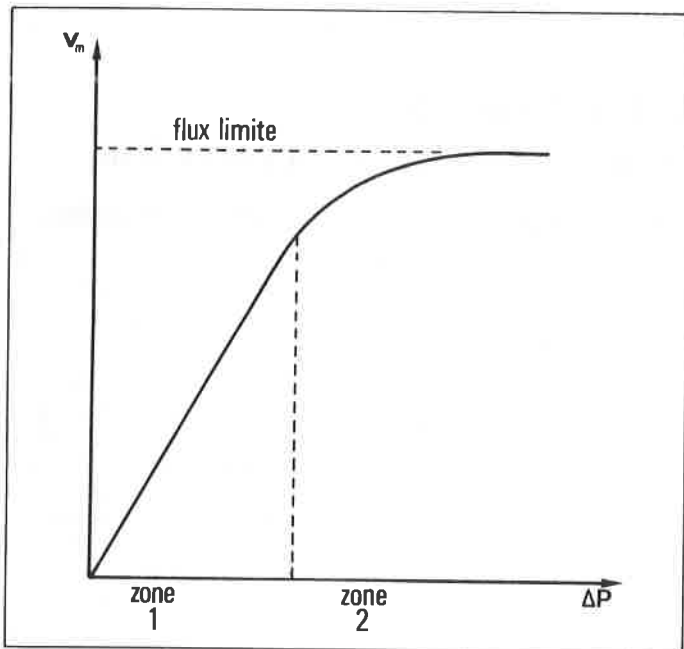


Figure 1. Variation de la vitesse de perméation  $v_m$  en fonction de la pression appliquée  $\Delta P$ .

limite semble varier peu selon la pression appliquée : aussi, pour que le flux diffusif augmente, la différence de concentration dans la couche doit augmenter. Donc augmenter la pression appliquée, cela implique augmenter la concentration du soluté macromoléculaire à la surface de la membrane.

Deux explications ont été proposées pour rendre compte du fléchissement de la courbe dans la zone 2 :

### 1. L'hypothèse du gel

Cette théorie, due à Michaels (1), a été longtemps considérée comme la seule explication recevable. Elle affirme que, dans la zone 2, la concentration en macromolécules à la surface de la membrane a atteint une valeur critique où la solution est saturée et commence à se gélifier. A ce moment-là, la concentration à la surface de la membrane ne peut plus augmenter : faire monter la pression ne fait donc qu'augmenter l'épaisseur de la couche de gel, qui oppose ainsi une résistance plus grande au passage du solvant.

### 2. L'hypothèse osmotique

Il semble que Goldsmith (2) ait été le premier à insister sur l'importance de la pression osmotique en ultrafiltration. Il a fait remarquer que les pressions osmotiques des solutions de macromolécules ne sont point négligeables, comme on pourrait le croire à partir de la loi de Van't Hoff. En effet, cette loi n'est valable qu'à dilution infinie, mais à des concentrations que l'on pourrait rencontrer dans la couche limite en ultrafiltration, la pression osmotique augmente avec la concentration d'une façon à peu près exponentielle. Donc, dans la zone 2, la concentration à la membrane aurait atteint une valeur pour laquelle la pression osmotique qui s'oppose à la pression opératoire n'est plus négligeable par rapport à celle-ci. Le flux limite est atteint lorsque toute augmentation de la pression appliquée est annulée par une augmentation de la pression osmotique. De cette façon, on peut arriver au flux limite sans provoquer la formation d'un gel. Cette hypothèse a été confirmée dans une publication récente de Vilker et coll. (3) qui ont pu ultrafiltrer des solutions de bovalbumine jusqu'à une concentration de 600 g/l à la membrane sans rencontrer la formation d'un gel. D'autre part, leur observation des profils de concentration en ultrafiltration indique que, sous des conditions de flux limite, la concentration à la membrane est bien celle qui donnerait la pression osmotique correspondant au flux observé. Wales (4) a souligné que la plupart des solutions de

protéines ne se gélifient que lorsque les protéines sont dénaturées et il a rappelé qu'il ne faut pas perdre de vue la distinction entre une solution visqueuse et un gel.

## Le modèle du film

A partir de l'hypothèse du gel on a pu développer un traitement mathématique de l'ultrafiltration qui, à cause de sa simplicité et en dépit de ses insuffisances, reste le modèle le plus couramment utilisé.

Dans ce modèle la couche limite de transfert de matière est assimilée à une couche de liquide stagnante ou peu agitée, d'épaisseur  $\delta$ . On suppose que la solution en dehors de la couche est bien agitée et de concentration uniforme  $C'$ . Au moment où le flux limite est atteint, la concentration à la surface de la membrane est égale à  $C_g$ , la concentration de gélification. L'intégration de l'équation de Fick, dans ce cas, est très simple et donne le résultat suivant :

$$v_{lim} = k \ln \frac{C'}{C_g} \quad (I)$$

où :

- $v_{lim}$  = valeur limite de la vitesse de perméation,  $m.s^{-1}$ ,
- $k = D/\delta$  = coefficient de transfert de matière,  $m.s^{-1}$ ,
- $D$  = coefficient de diffusion  $m^2.s^{-1}$ .

Porter (5) a tracé  $v_{lim}$  en fonction de  $\ln C'$ , pour diverses valeurs du débit d'alimentation : il trouve bien des droites qui indiquent toutes une même valeur de  $C_g$ . Mais, on peut se demander pourquoi la valeur de la concentration de gélification pour l'albumine humaine est de 45 % dans un appareil et de 28 % dans un autre. Encore plus étonnants sont certains résultats de Strathmann (6) : analysés à l'aide de l'équation I, ils indiquent que l'hémoglobine devrait se gélifier à 3,4 %, ce qui est évidemment absurde.

D'autre part, Porter (5) propose une équation pour calculer le coefficient de transfert de matière en régime laminaire, c'est l'équation de Levêque :

$$Sh = 1,62 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{0,33} \quad (II)$$

ou pour le cas particulier d'un canal à section rectangulaire :

$$k = 0,816 \left\{ \frac{3 u_0 D^2}{bL} \right\}^{0,33} \quad (III)$$

où :

- $b$  = demi-hauteur du canal,
- $L$  = longueur du canal.

On peut comparer cette équation avec certains résultats publiés. Sur le tableau I se trouvent deux séries de valeurs expérimentales pour  $v_{lim}$  tirées de deux publications différentes et des valeurs de  $v_{lim}$  calculées à partir des équations I et III. On voit que l'accord entre valeurs observées et valeurs calculées n'est que très approximatif.

Pour remédier aux difficultés éprouvées avec cette équation, Shen et Probstein (7) ont recommandé que la valeur de  $D$ , le coefficient de diffusion généralement déterminé à basse concentration, soit remplacé par  $D_g$ , le coefficient de diffusion des macromolécules à la concentration de gélification. La notion d'un tel coefficient est *a priori* d'une validité douteuse puisqu'on sait que les gels ne diffusent pas. En plus, les mesures de coefficient de diffusion dans les solutions concentrées de macromolécules sont très difficiles et peu fiables. Donc, on ne trouve pas d'autre moyen pour déterminer  $D_g$  que de mesurer des flux limites en ultrafiltration (9).

En dépit de ses insuffisances, la théorie du film a le mérite d'attirer l'attention sur certains aspects essentiels de la polarisation. Elle identifie les paramètres principaux et prédit de façon approximative leurs influences sur le flux limite. On y voit très bien

**Tableau 1. Comparaison entre la théorie du film et l'expérience.**

Source : Blatt et coll. (8),  $b = 0,0127$  cm,  $L = 40,64$  cm

Soluté	C' g/l	$u_0$ cm/s	$10^3 v_{lim}$ cm/s	
			Expérience	Théorie du film
Bovalbumine $pH = 7$ $C_g = 580$ g/l (8)	10	51,7	2,45	1,58
	50	51,7	1,55	0,95
	50	129,2	2,02	1,29
	100	51,7	1,04	0,68
	100	129,2	1,41	0,93
	100	258,3	1,84	1,17

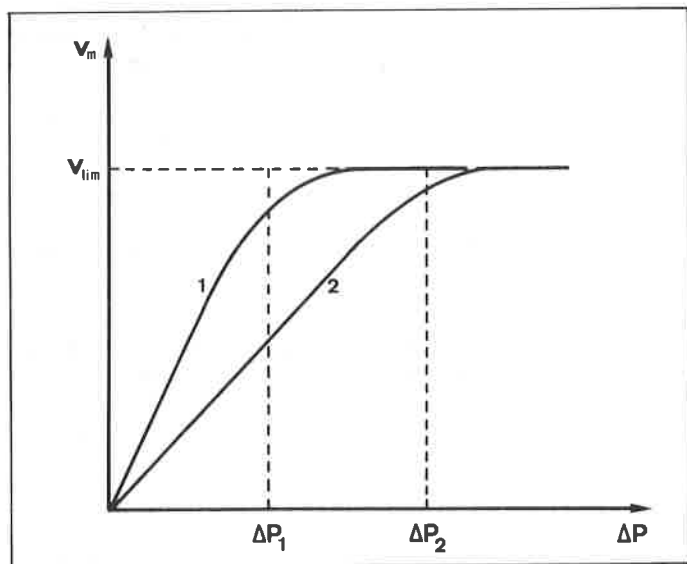
Source : Probstein et coll. (9),  $b = 0,19$  cm,  $L = 48$  cm

Soluté	C' g/l	$u_0$ cm/s	$10^3 v_{lim}$ cm/s	
			Expérience	Théorie du film
Bovalbumine $pH = 4,7$ $C_g = 340$ g/l (9)	24,4	11,5	0,267	0,238
	25,7	17,3	0,292	0,267
	27,4	23,0	0,315	0,297
	16,8	34,5	0,428	0,316
	17,5	40,3	0,473	0,335
	19,5	46,1	0,500	0,356
	20,2	51,8	0,533	0,372

l'importance d'assurer une vitesse de circulation élevée, dans un canal le plus mince possible. Le fait que la perméabilité hydraulique de la membrane n'intervient plus dans l'expression du flux limite est aussi un point notable.

Sur ce dernier point, on pourrait être tenté de croire que, puisque le flux limite ne varie pas selon la perméabilité de la membrane, il n'y a aucun avantage à tirer de l'utilisation d'une membrane qui serait plus perméable, tout en ayant la même sélectivité. Ceci n'est pas tout à fait le cas. On peut illustrer ce point avec la figure 2.

Si, avec deux membranes de perméabilités différentes, on traite la même solution d'alimentation, dans un même appareil et sous les mêmes conditions hydrodynamiques, on trouvera deux courbes de flux de perméat en fonction de la pression appliquée. La



**Figure 2. Le flux limite pour deux membranes de perméabilités différentes.**

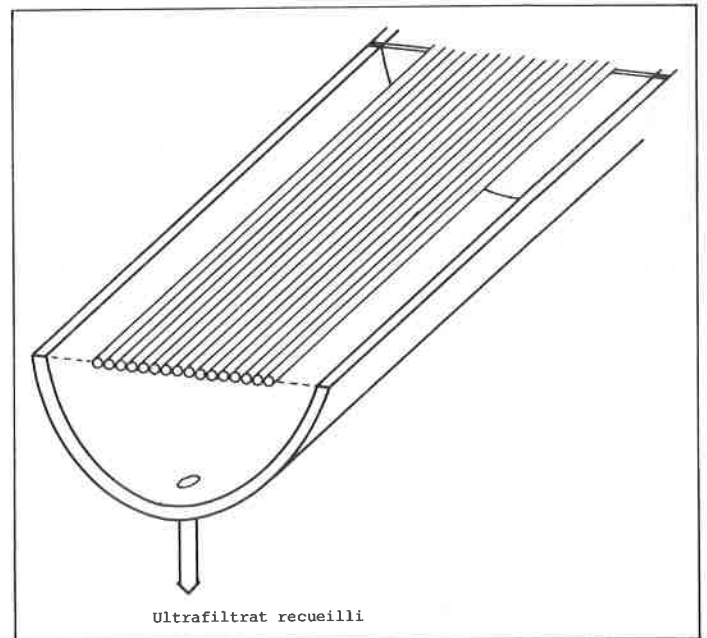
membrane 1, étant plus perméable, permettra d'atteindre le flux limite à une pression appliquée  $\Delta P_1$  plus faible que la pression nécessaire ( $\Delta P_2$ ) avec la membrane 2. Par conséquent, l'opération avec une membrane plus perméable permet de réduire l'énergie de pompage nécessaire pour une séparation donnée.

## Autres modèles

Certains auteurs ont essayé de développer des modèles plus précis de la polarisation de concentration en ultrafiltration (10-17). Leurs efforts ont porté surtout sur la prise en compte des variations selon la concentration des propriétés de la solution macromoléculaire (viscosité, coefficient de diffusion, pression osmotique) et sur une approche plus réaliste des conditions hydrodynamiques qui règnent au voisinage de la membrane. Certains (5, 18) ont insisté sur l'importance de tenir compte de la migration latérale de macromolécules dans un champ de cisaillement (ce qu'on appelle le « pinch effect »). Ces modèles bien plus compliqués et moins maniables n'ont toujours pas réussi à prédire avec précision les effets de la polarisation de concentration.

## Modèle proposé

Dans des travaux récents (19) dans notre laboratoire, on a étudié le flux limite en ultrafiltration avec un appareil à fibres creuses. Le faisceau de vingt fibres avait une longueur d'un mètre et l'ultrafiltrat a été recueilli dans une série de cases de longueur 10 cm chacune (fig. 3). De cette façon on peut arriver à mesurer l'évolution de la vitesse de perméation en fonction de la distance à partir de l'entrée du faisceau de fibres.



**Figure 3. Compartiment du module à fibres creuses divisé en cases.**

On voit sur la figure 4 trois exemples de résultats de ces expériences. Le débit d'ultrafiltrat dans chaque case est donné en fonction de la position de la case le long du faisceau. Ces résultats ont été obtenus avec des solutions de polymère synthétique, la polyvinylpyrrolidone ( $M_n = 117\ 000$ ), à trois concentrations et à trois vitesses de circulation différentes. Il faut noter que l'augmentation de la concentration implique une augmentation de viscosité et, par conséquent, une diminution du débit à l'intérieur de la fibre (pour garder une perte de charge à peu près constante). Ce qui est notable dans ces mesures expérimentales est le fait que la vitesse de perméation de la membrane varie très peu avec la longueur de fibre parcourue. On peut supposer alors que si la perméation au travers de la membrane ne varie pas selon la

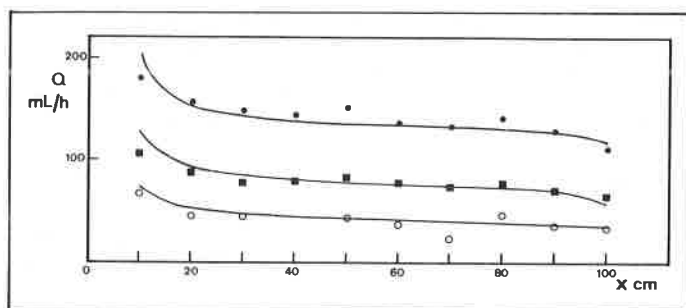


Figure 4. Le débit  $Q$  de chaque case en fonction de sa position le long du module.

Conditions expérimentales : concentration d'alimentation  $C'$ , vitesse moyenne de circulation  $u_0$ , pression à l'entrée du module  $P_0$ . Valeur calculée de l'épaisseur limite de la couche  $\delta_{lim}$  en pourcentage du rayon de la fibre.

$C'$ (g/l)	$u_0$ (cm/s)	$P_0$ (bar)	$\delta_{lim}$ (% R)
● 5	3,2	2,02	0,67
■ 10	2,2	2,02	1,15
○ 20	0,95	2,24	2,00

pression à l'intérieur de la fibre, c'est parce qu'elle est limitée par la vitesse de transfert de matière (la polarisation de concentration) imposée par le polymère.

On a comparé ces résultats à un modèle numérique de la polarisation, où un modèle intégral de la couche, qui ressemble à celui de Leung et Probstein (13), a été incorporé dans une intégration numérique le long de la fibre (20). Dans ce modèle, le flux est limité par l'augmentation de la pression osmotique : sans formation de « gel ». On a commencé par supposer avec Leung et Probstein (13) que l'épaisseur de la couche limite continue à croître le long de la membrane à cause d'une accumulation de soluté de plus en plus importante. Un calcul fait selon cette hypothèse indique que la vitesse de perméation de la membrane est bien limitée par le transfert de matière et cela dès les premiers centimètres du faisceau. Mais, si la couche est plus épaisse vers la sortie de la fibre, cela implique un transfert de matière plus lent et une vitesse de perméation plus faible que vers l'entrée. Par conséquent, un modèle de ce type prédit une vitesse de perméation qui varie sensiblement selon la distance à partir de l'entrée de la fibre et qui est, d'autre part, plus faible que la vitesse observée. Cette constatation nous a conduit à l'idée que l'épaisseur de la couche ne peut pas augmenter indéfiniment mais doit être limitée dans sa croissance en raison probablement de l'apparition de phénomènes d'instabilité.

Lorsque, dans le modèle mathématique, la croissance de la couche a été limitée pour qu'elle ne dépasse pas une certaine valeur maximale, on a pu calculer les valeurs de flux de perméation données par les courbes de la figure 4. (Il faut noter que l'utilisation d'une ligne continue pour représenter des valeurs discrètes n'est pas tout à fait légitime mais se justifie simplement parce qu'elle facilite la lecture de la figure). On note que les valeurs obtenues sont assez proches des valeurs observées et qu'elles présentent la même constance relative. Malheureusement, la valeur de l'épaisseur limite de la couche,  $\delta_{lim}$ , varie d'un cas à l'autre et pour le moment on n'a pas de moyen théorique pour prédire cette valeur.

L'hypothèse que la couche de polarisation devienne instable au-delà d'une certaine épaisseur peut sembler douteuse à première vue. Il faut rappeler d'abord que la viscosité de la solution varie très fortement à l'intérieur de la couche limite. Par conséquent, le liquide se trouvant le plus près de la membrane est nettement freiné par sa propre viscosité, cet effet s'atténuant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la membrane. Cela donne un profil de vitesse de circulation de la forme indiquée sur la figure 5.

Un tel profil de vitesse qui comporte un point d'inflexion donne toujours, selon un théorème de Rayleigh (21), un écoulement

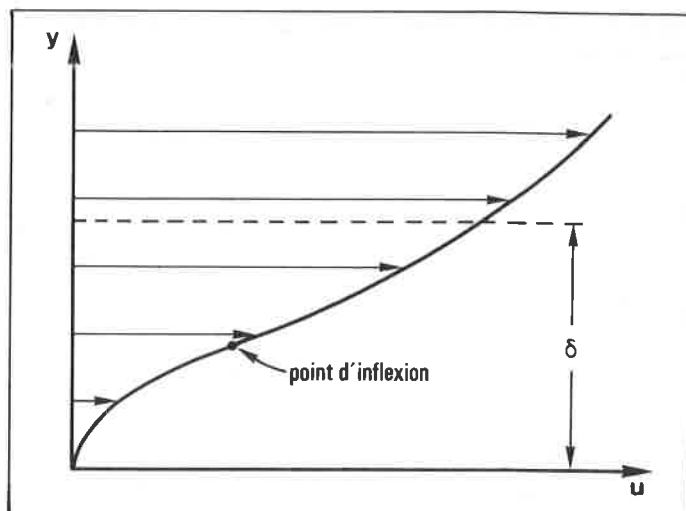


Figure 5. Forme du profil de vitesse à l'intérieur de la couche limite : la vitesse  $u$  parallèle à la membrane en fonction de la distance  $y$  de la surface de la membrane.

instable ou naissent facilement des remous laminaires qui auront pour effet d'accélérer le transfert de matière. Donc, on voit se dessiner un nouveau modèle de la couche limite en ultrafiltration. Des travaux actuellement en cours sont destinés à déterminer, par un calcul détaillé de l'hydrodynamique de la couche limite, si un tel modèle pourrait expliquer les phénomènes observés. Ce modèle, avec son « transport accéléré », pourrait rendre compte des vitesses de perméation plus grandes que prévues que l'on a essayées d'expliquer jusqu'ici en ayant recours aux mécanismes de « pinch effect ».

## Bibliographie

- (1) A. S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, 1968, **64**, 31
- (2) R. L. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1971, **10**, 113
- (3) V. L. Vilker, C. K. Colton, K. A. Smith, *A.I.Ch.E. J.*, 1981, **27**, 632
- (4) M. Wales, *ACS Symp. Ser.*, 1981, **153**, 159
- (5) M. C. Porter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1972, **11**, 234
- (6) H. Strathmann, *Chem. Ing. Techn.*, 1973, **45**, 825
- (7) J. J. S. Shen, R. F. Probstein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1977, **16**, 459
- (8) W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels, L. Nelsen, *Membrane Science and Technology*, p. 47, Plenum Press, New York (1970)
- (9) R. F. Probstein, W. F. Leung, Y. Alliance, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 1228
- (10) A. A. Kozinski, E. N. Lightfoot, *A.I.Ch.E. J.*, 1972, **18**, 1030
- (11) H. D. Papenfuss, J. F. Gross, F. Sanchez-Ruiz, *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, 1978, **74**, 218
- (12) R. F. Probstein, J. S. Shen, W. F. Leung, *Desalination*, 1978, **24**, 1
- (13) W. F. Leung, R. F. Probstein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1979, **18**, 274
- (14) R. Shingh, R. L. Laurence, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 1979, **12**, 721
- (15) R. Rautenbach, H. Holtz, *Ger. Chem. Eng.*, 1980, **3**, 180
- (16) D. R. Trettin, M. R. Doshi, *Chem. Eng. Commun.*, 1980, **4**, 507
- (17) M. J. Clifton, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1982)
- (18) R. F. Madsen, *Hyperfiltration and ultrafiltration in plate and frame systems*, Elsevier, New York (1977)
- (19) Thèse en cours, F. Ivaldi et J. P. Lafaille
- (20) H. D. Papenfuss, J. D. Gross, S. T. Thorson, *A.I.Ch.E. J.*, 1979, **25**, 170
- (21) H. Schlichting, *Boundary-Layer Theory*, Mc Graw-Hill, New York (1968).