

# Membranes: principes et applications de la Nanofiltration

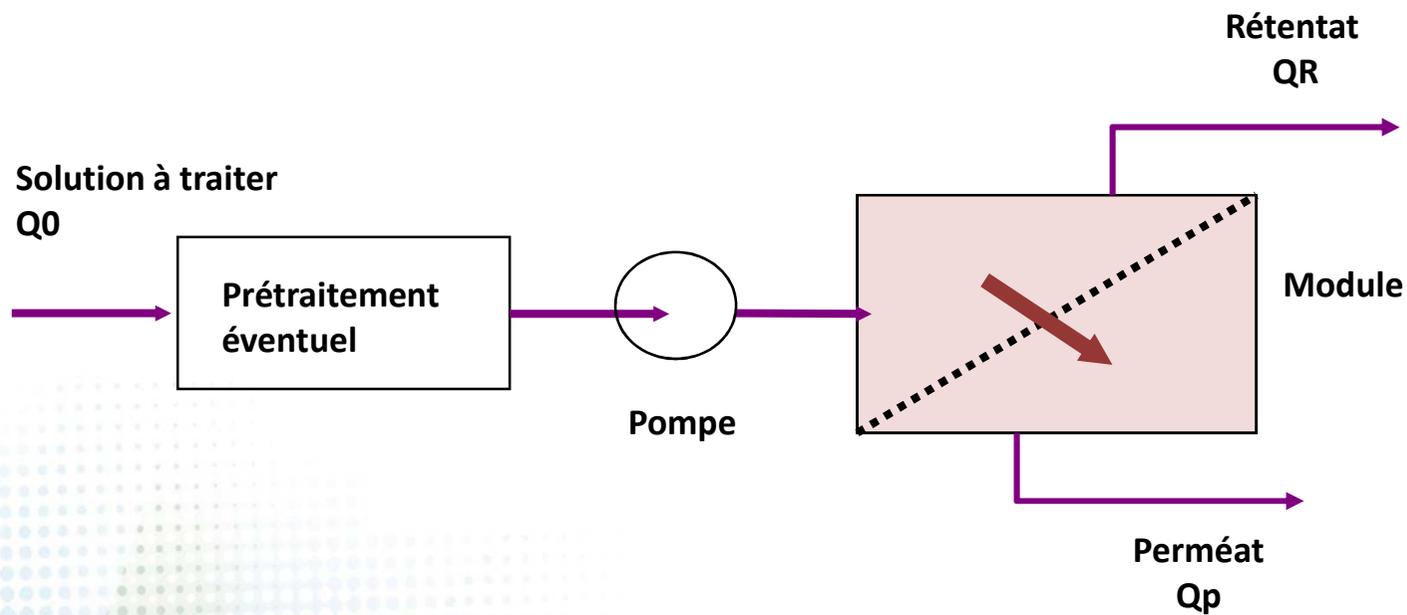
*Christel CAUSSERAND  
Laboratoire de Génie Chimique  
Université Paul Sabatier  
bât 2R1 RdC  
31 062 TOULOUSE CEDEX 9  
caussera@chimie.ups-tlse.fr  
05-61-55-86-90*



Université  
de Toulouse

# Principe

Membrane contacteur entre 2 phases

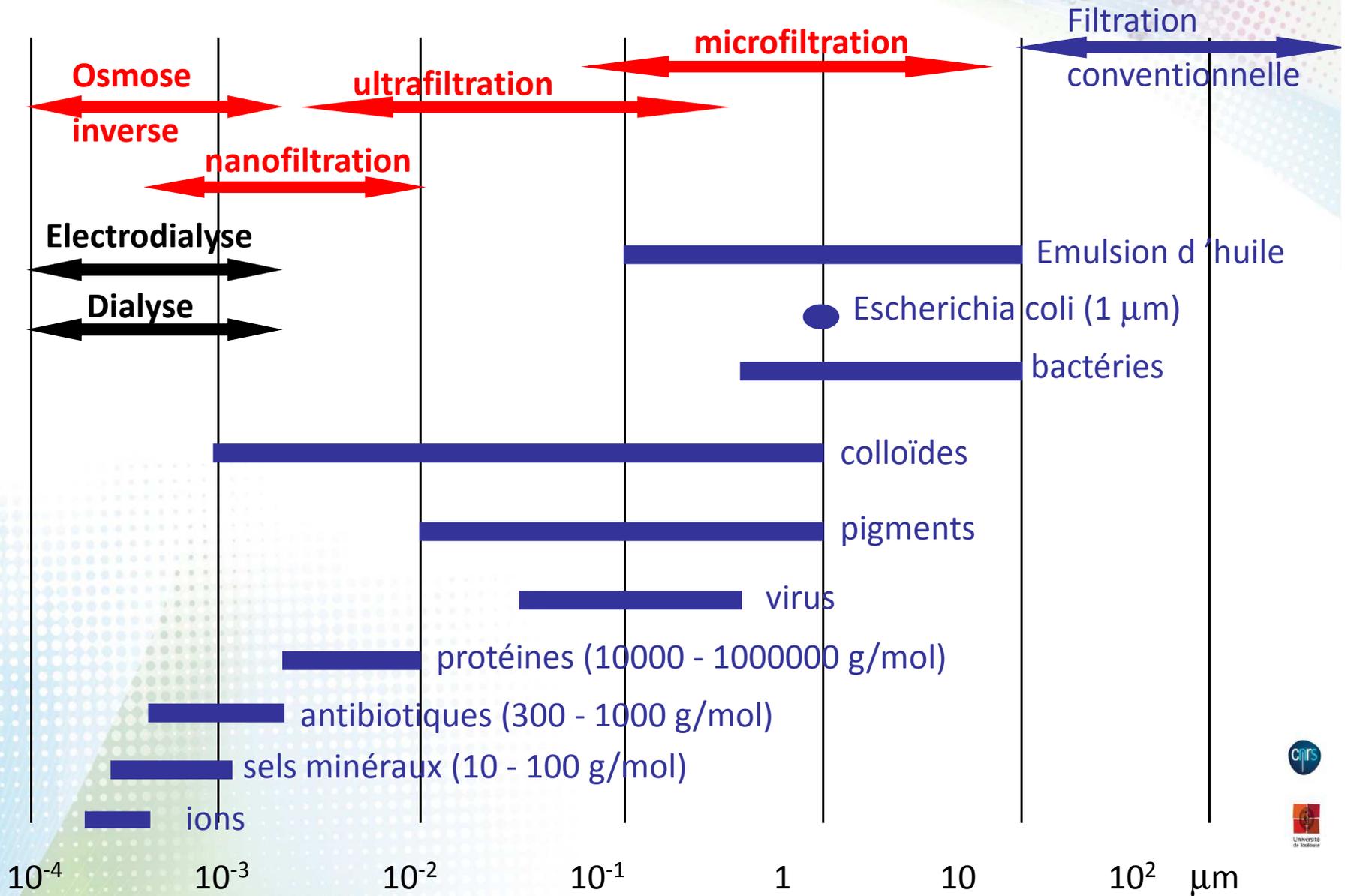


Force  
agissante



transfert de solvant  
transfert sélectif de solutés

# Classification



# Classification

Procédés membranaires utilisant la pression comme force agissante

procédé	Diamètre des pores (nm)	Perméabilité à l'eau des membranes (L. h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Pression appliquée (10 <sup>5</sup> Pa ou bar)	Densité de flux volumique (L. h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
Osmose inverse	Matériau dense	3 à 20	30 à 80	10 à 60
Nanofiltration	1	10 à 100	10 à 40	50 à 100
Ultrafiltration	1 à 100	50 à 500	1 à 5	50 à 500
Microfiltration	10 <sup>2</sup> à 10 <sup>4</sup>	500 à 10 000	0,5 à 1,0	150 à 1500

# Cas de la nanofiltration

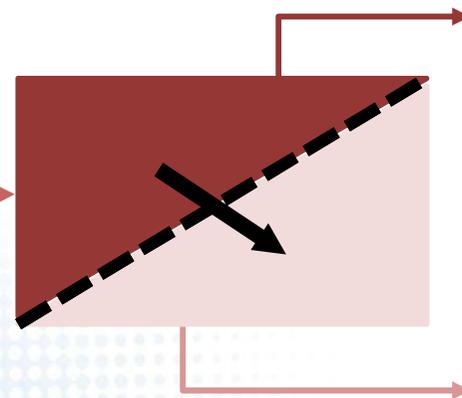
## Qu'est-ce que la Nanofiltration?

Membranes NF: poreuses chargées diamètre pores 1nm d'où procédé entre OI et UF en termes de taille de solutés retenus et de mécanismes de transfert

- « Basse UF »
- « OI faible pression ou sélective »
- Rétention selon la taille et la charge

## Que peut-on en faire?

alimentation



### rétention

- sels ionisés multivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...)
- composés organiques non ionisés  $\text{MM} > 300$  g/mol

### Passage

- sels ionisés monovalents
- composés organiques non ionisés  $\text{MM} < 300$  g/mol

## Comment évaluer ses performances?

- productivité: flux de perméation
- Efficacité: sélectivité vis-à-vis des solutés en solution

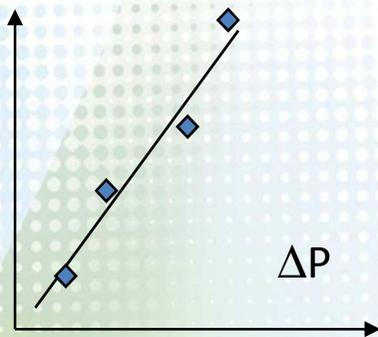
# Performances – Transfert de solvant

Le transfert de solvant à travers la membrane conditionne l'efficacité du procédé en terme de productivité

**En l'absence d'espèces retenues, le flux de perméation est directement proportionnel à la pression transmembranaire appliquée**

$$\frac{Q_p}{S} = J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad L_p = \frac{1}{R_m} \quad \text{Loi de Darcy}$$

$J = Q_p/S$



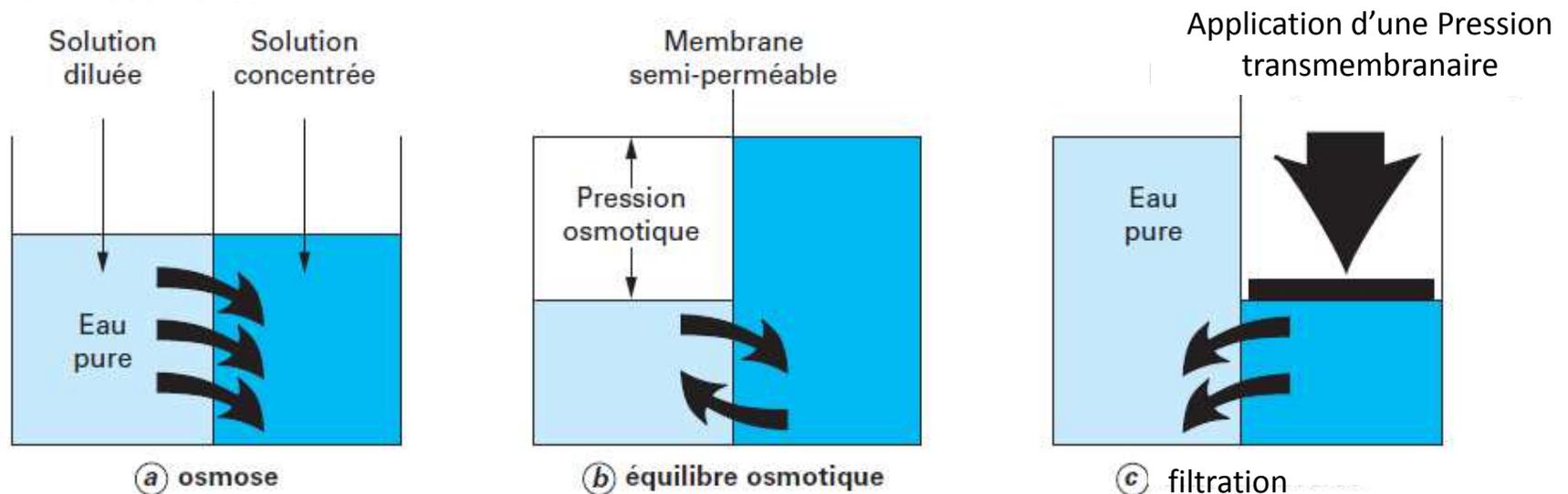
- Q<sub>p</sub>: débit de perméat (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)
- S: Surface de la membrane (m<sup>2</sup>)
- J: densité de flux de perméation du solvant (m.s<sup>-1</sup>)
- ΔP: différence de pression transmembranaire (Pa)
- μ: viscosité dynamique du solvant (Pa.s)
- R<sub>m</sub>: résistance hydraulique de la membrane (m<sup>-1</sup>)
- L<sub>p</sub>: perméabilité de la membrane (m)

# Performances – Transfert de solvant

Lorsque la membrane est utilisée pour retenir un soluté, le flux décroît du fait de 2 phénomènes

## 1- Impact de la contre pression osmotique

- liée au fait que la concentration en soluté est plus élevée dans le rétentat que dans le perméat: s'en suit un flux d'eau à travers la membrane depuis le compartiment perméat vers le compartiment rétentat



# Performances – Transfert de solvant

Lorsque la membrane est utilisée pour retenir un soluté, le flux décroît du fait de 2 phénomènes

## 1- Impact de la contre pression osmotique

- liée au fait que la concentration en soluté est plus élevée dans le rétentat que dans le perméat: s'en suit un flux d'eau à travers la membrane depuis le compartiment perméat vers le compartiment rétentat
- réduit l'effet de la pression appliquée  
Avec contre pression osmotique

$$\Delta P_{\text{efficace}} = \Delta P - \Delta \pi$$

$$\Delta \pi = \pi_{\text{rétentat}} - \pi_{\text{perméat}}$$

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu_p R_m}$$

Loi osmotique

## Estimation de la pression osmotique – Cas général

Loi de **Van 't Hoff** (limitée aux solutions diluées):

$$\pi = RTC$$

$\pi$  pression osmotique (Pa)

R cste des gaz parfaits: 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T température absolue (K)

C concentration molaire du soluté (mol.m<sup>-3</sup>)

## Pression osmotique des électrolytes

Si le soluté est dissocié en  $i$  ions de nature différente, la pression osmotique est  $i$  fois plus élevée

$$\pi = iRTC$$

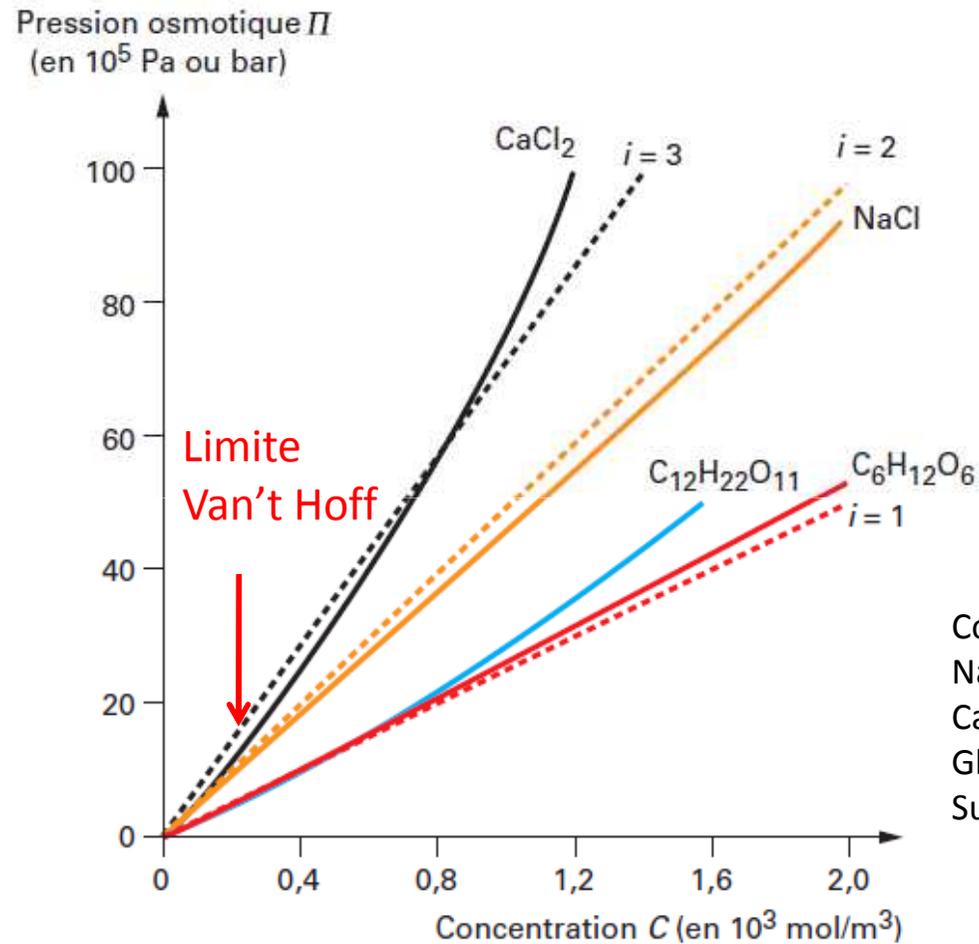
NaCl       $i=2$

CaCl<sub>2</sub>     $i=3$

AlCl<sub>3</sub>       $i=4$

# Performances – Transfert de solvant

Pressions osmotiques en fonction de la concentration molaire en soluté à 20°C



Correspondance  $0,4 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$   
 NaCl = 23 g/L  
 CaCl<sub>2</sub> = 44 g/L  
 Glucose = 72 g/L  
 Sucrose = 137 g/L

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> saccharose ou sucrose

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> glucose

– en trait plein : valeurs expérimentales

– en tireté : valeurs calculées par la loi de Van't Hoff

# Performances – Transfert de solvant

Comparaison de la contre pression osmotique à 25°C de solutions aqueuses à la pression de fonctionnement des procédés membranaires utilisés pour leur séparation

Espèces	Masse molaire (g/mol ou Da)	Diamètre (nm)	Pression osmotique (bar)	Procédé de séparation	Pression appliquée moyenne (bar)
NaCl (3 % en masse)	58,45		25	OI	50
Saccharose (3 % en masse)	342		2,3	NF	10
Albumine (3 % en masse)	65 000		0,011	UF-NF	1
Dextran (3 % en masse)	110 000		0,02	UF	1
Dispersion colloïdale (10 % en volume)		100	0,01	UF	1

La contre pression osmotique devient vite négligeable lorsque la taille des espèces solubilisées ou dispersées augmente

Elle joue donc un rôle

- majeur en osmose inverse et en Nanofiltration
- plus faible en UF
- nul en MF

# Performances – Transfert de solvant

**Lorsque la membrane est utilisée pour retenir un soluté, le flux décroît du fait de 2 phénomènes**

## 2- Impact du colmatage

Ensemble des phénomènes physiques, chimiques, biologiques se produisant à la surface de la membrane ou dans sa structure dont la conséquence est une diminution de perméabilité

Dans le cas de la filtration de sels, ceux-ci peuvent atteindre sur la membrane la limite de solubilité, ce qui provoque un phénomène de précipitation

A la résistance de la membrane s'ajoute une résistance supplémentaire

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_P (R_m + R_C)}$$

Loi des résistances en série

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu_P (R_m + R_C)}$$

2 phénomènes simultanément

# Performances – Sélectivité

## Nanofiltration

Membranes poreuses chargées

Effets stérique

Effets de charge

*Effets de l'hydratation*

$\Phi$  coefficient de partage

du soluté entre la membrane et la solution en amont

Dépend de la nature des interactions entre le soluté et le milieu poreux

$$\Phi = \frac{\bar{C}_{\text{dans la membrane}}}{C_{\text{solution}}}$$

# Performances – Sélectivité

Membrane de densité de charge  $X_d$  (mole/unité de volume)

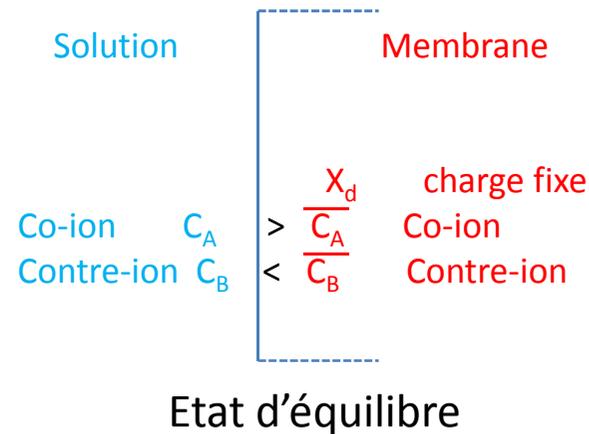


A co-ion

B contre-ion

$Z_A$  et  $Z_B$  valences des ions

$v_A$  et  $v_B$  coef stoechiométriques



## Exclusion de Donnan (1911):

Détermine comment se distribuent les ions d'un sel entre solution et membrane

Permet d'expliquer la rétention d'un sel par une membrane chargée si on considère que la **rétention en co-ions détermine la rétention totale en sel**

$$\frac{\bar{C}_A}{C_A} = \left( \frac{Z_A C_A}{X_d + Z_A \bar{C}_A} \right)^{\frac{|Z_A|}{|Z_B|}}$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_A} = 0 \quad \text{rétention totale}$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_A} = 1 \quad \text{rétention nulle}$$

# Performances – Sélectivité

## Exclusion de Donnan : 2 cas extrêmes

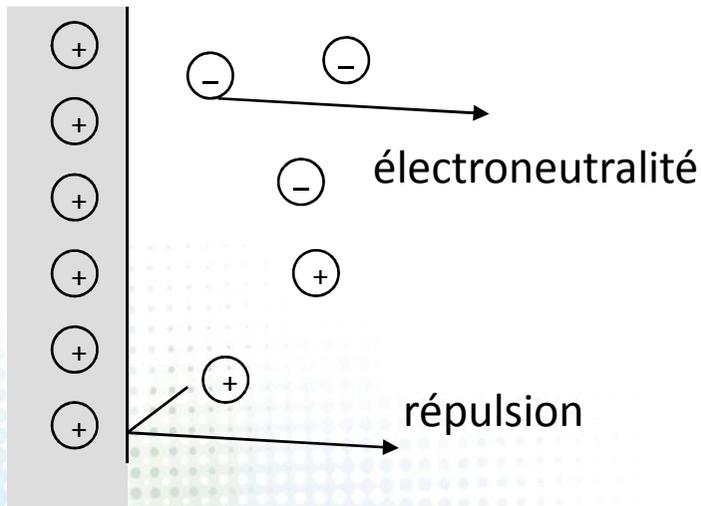
$$\frac{C_A}{X_d} \ll 1$$

concentration en sel faible p/à charge de la membrane

$$\frac{C_A}{X_d} \gg 1$$

concentration en sel élevée et membrane peu chargée

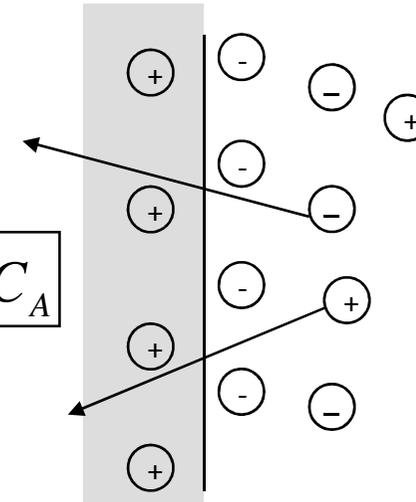
$$\bar{C}_A \rightarrow 0$$



Membrane fortement chargée : les co-ions sont repoussés et les contre-ions restent en solution par électroneutralité:

**Rétention du sel**

$$\bar{C}_A = C_A$$



Membrane faiblement chargée : une faible fraction de contre ions suffit à compenser les charges de la membrane, le reste des contre ions accompagnés de leurs co ions peuvent traverser la membrane:

**Transfert du sel**

# Performances – Sélectivité

## Exclusion de Donnan

$\frac{\bar{C}_A}{C_A}$  est d'autant plus faible, c'est-à-dire la rétention en sel élevée, que:

- $C_A$  la concentration en solution du co-ion (et donc la concentration en sel) est faible
- $X_d$  la densité de charge de la membrane (mole/m<sup>3</sup>) est élevée (en valeur absolue)
- $Z_A$  la valence du co-ion est importante
- $Z_B$  la valence du contre-ion est faible

$$\frac{\bar{C}_A}{C_A} = \left( \frac{Z_A C_A}{X_d + Z_A \bar{C}_A} \right)^{\frac{|Z_A|}{|Z_B|}}$$

Membrane chargée  
positivement  
 $X_d = 100 \text{ mol/m}^3$

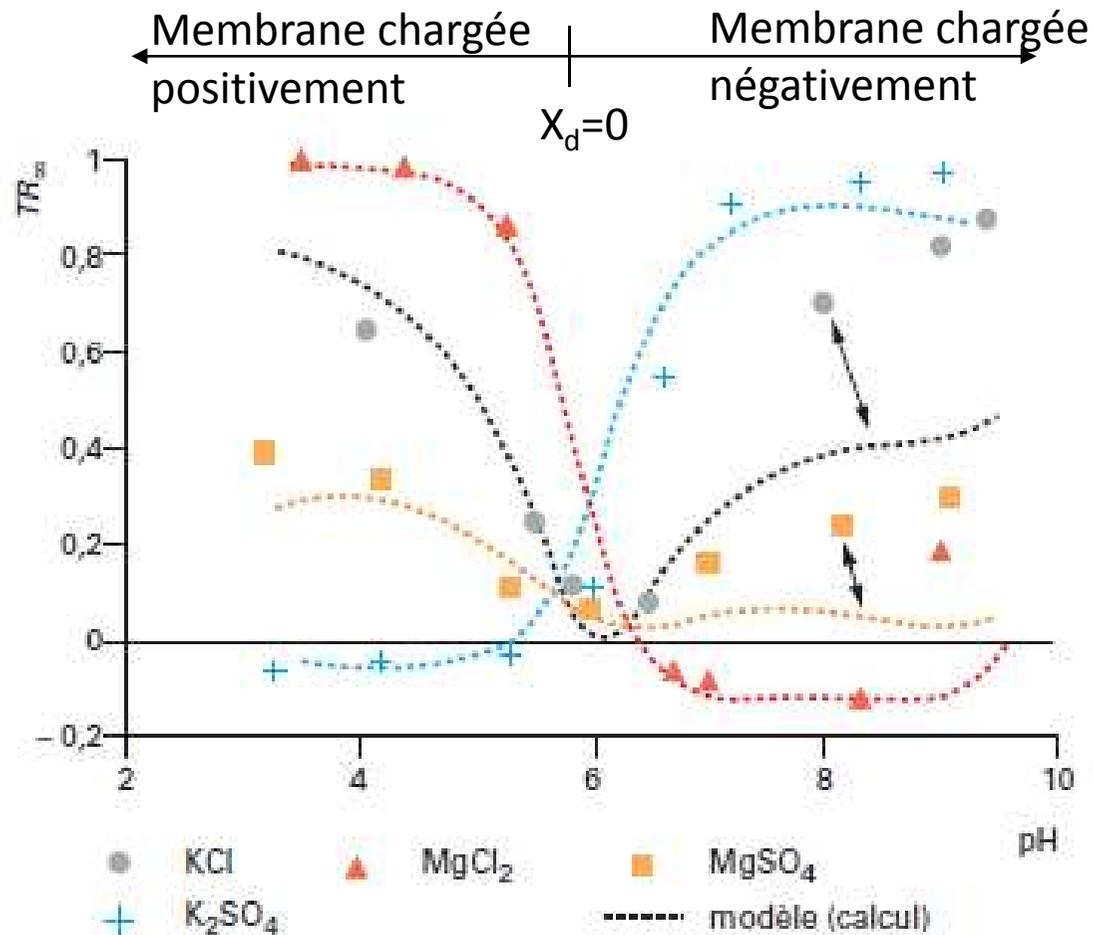
$C_A$ (mol/m <sup>3</sup> )	$Z_A$	$Z_B$	$\bar{C}_A/C_A$
1	1	-1	0,01
10	1	-1	0,10
90	1	-1	0,59
10	2	-1	0,04
10	1	-2	0,31

# Performances – Sélectivité

**Exclusion de Donnan:** Impact du pH - Cas d'une membrane de NF de point isoélectrique à un pH 6,2

$$TR = 1 - \Phi \cdot K$$

$C_{sel}$  fixée à 1 mol/m<sup>3</sup>



(LABBEZ et al. Journal of Colloid and Interface Science, 262(1), 1, p. 200-211 (2003).)

membranes céramiques TAMI Industry  
(Nyons, France) structure multicouche  
peau TiO<sub>2</sub>  
Sous couche ZrO<sub>2</sub>  
Support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

# Applications

Elimination (ou concentration) des composés organiques MM>200-1000 g/mole  
Déminéralisation sélective

## Industrie agroalimentaire

- Extraction de produits végétaux
- récupération des sucres dans les étapes de procédés alimentaires
- Adoucissement des jus de fruit

## Industrie laitière

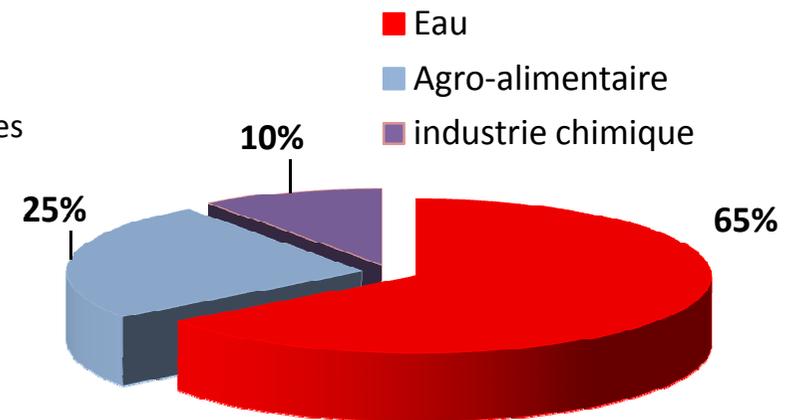
- concentration du lait et du petit lait pour la fabrication des fromages
- Déminéralisation du lactosérum

## Industrie pharmaceutique

- Séparation et concentration de principes actifs

## Traitement d'eau et d'effluents

- Elimination des pesticides, des nitrates des eaux souterraines
- Adoucissement des eaux saumâtres (enlèvement des ions bivalents Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>)
- Abattement de la Demande Chimique en Oxygène du filtrat
- Elimination des métaux lourds des eaux usées
- Récupération des colorants et d'ions divers dans les effluents aqueux
- régénération des effluents des bains d'électrodéposition
- Recyclage des eaux usées de laverie
- concentration des lessives épuisées de sulfites à partir des effluents de l'industrie du papier



# Applications

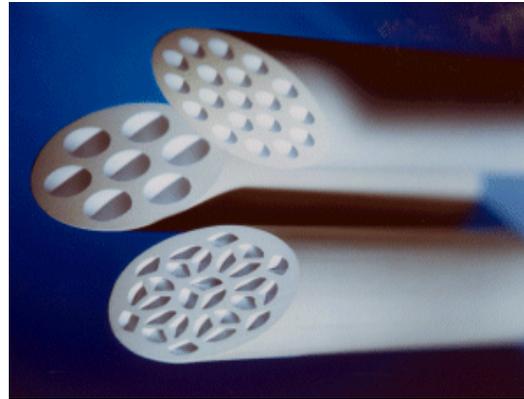
## Adoucissement

La dureté de l'eau provient de certains sels. Elle est principalement due aux ions Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et Bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ). Ces ions ou minéraux peuvent poser des problèmes d'entartrage dans les canalisations d'eau chaude, les appareillages d'eau potable et les systèmes de traitement d'eau.

Les adoucisseurs sont des échangeurs d'ions spécifiques, qui sont conçus pour éliminer les ions ayant une charge positive supérieure à 1.

Les membranes de NF, capables de retenir les sels ionisés multivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...), peuvent donc servir à l'adoucissement  
Diminution de la dureté de 60-80 %

# Applications



# Membranes: principes et applications de la Nanofiltration

*Christel CAUSSERAND  
Laboratoire de Génie Chimique  
Université Paul Sabatier  
bât 2R1 RdC  
31 062 TOULOUSE CEDEX 9  
caussera@chimie.ups-tlse.fr  
05-61-55-86-90*



Université  
de Toulouse