

Filtration de solutions salines sur des membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration.

Filtration of salt solutions on membrane nanofiltration and low ultrafiltration

ALAMI YOUNSSI, S¹.

Résumé

Les membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration permettent la séparation des espèces de petite taille et elles sont intéressantes pour la filtration de solutions ioniques. Les phénomènes d'interactions entre le matériau membranaire et le soluté dépendent du pH de la solution filtrée et de la nature de l'électrolyte.

Les propriétés filtrantes des membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration sont liées aux propriétés de surface des matériaux (charge de surface, diamètre de pore, groupements greffés, ...). Les phénomènes d'interactions matériau membranaire - soluté doivent être compris et expliqués pour améliorer les performances des membranes en filtration.

La filtration de différentes solutions salines sur les membranes de nano et d'ultrafiltration a montré que le taux de rejet dépend d'une part de la nature des ions, de leur charge et de leur taille, et d'autre part de la charge de surface de la membrane. D'autres essais de filtration de solutions contenant des sels métalliques ou des sels à caractère acido – basique ont été réalisés. Les taux de rejet observés montrent des potentialités intéressantes pour le traitement final des rejets liquides industriels.

Mots clés :

membrane, nanofiltration, ultrafiltration, filtration, interaction électrique

Abstract

The nanofiltration and low ultrafiltration membranes base allow the separation of species of small sizes and they are interesting for the filtration of ionic solutions. The phenomena of interaction between the membrane material and solute depend on the pH of the filtered solution and the nature of the electrolyte.

The properties filters of nanofiltration membranes and ultrafiltration are related to surface properties of materials (surface charge, pore diameter, groups grafted...). The phenomena of interactions membranaire-solute material must be understood and explained to improve the performance of membrane filtration.

The filtration of various salt solutions on the membrane of nano and ultrafiltration showed that the rejection rate depends both on the nature of ions, their charge and their size, and from the burden of surface of the membrane. Other engines filtration solutions containing metal salts or salts with acid-base nature were made. The rejection rate observed show potential interest to the final treatment of industrial liquid waste.

Keywords :

membranes, nanofiltration, ultrafiltration, filtration, electrical interaction

¹ *Correspondant : Saad ALAMI YOUNSSI, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan II Mohammedia. BP 146 Mohammedia 20650 Maroc. Tel : 023 3147 05 – Fax : 023 31 53 53.

1. Introduction

La nanofiltration et la basse ultrafiltration sont des opérations utilisées dans nombreux secteurs industriels. Le choix de la membrane et les conditions opératoires nécessite en une série importante d'essais destinée à analyser les capacités d'une membrane donnée pour traiter un problème donné. Cette méthode au coup par coup, est loin d'être réellement convaincante quant aux choix qu'elle entraîne. De plus, elle implique de nombreux tests d'où une perte de temps et d'argent. Pour répondre à un problème de filtration, il est fondamental de connaître de façon précise la solution à traiter ainsi que la membrane (Figure 1) pour pouvoir décrire et prévoir les résultats. Il faut pour cela mieux comprendre les différents mécanismes qui gouvernent la rétention des solutés.

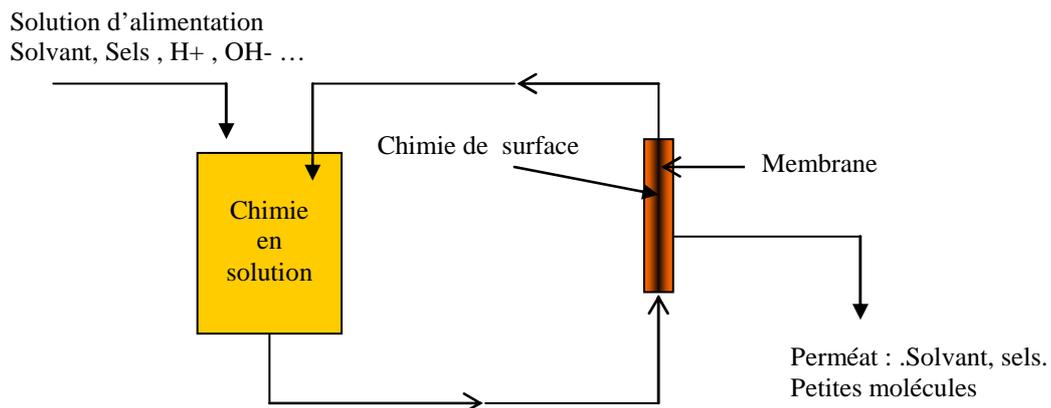


Figure 1 : Filtration de solutions sur membrane de nanofiltration et de basse ultrafiltration

2. Les modèles décrivant le taux de rejet dans le cas de la nanofiltration et la basse ultrafiltration

2.1. Les forces d'interactions lors de la filtration d'un soluté ionique

Les rétentions de sels observées sont assez différentes selon les types des membranes et la nature des solutés filtrés. En effet lorsqu'un soluté se trouve à proximité de la membrane, il est soumis à des forces d'interactions différentes dont nous allons préciser la nature. L'intensité de ces forces ne dépend pas que du type de membrane et du soluté filtré mais aussi des conditions de

travail telle que la pression, le pH et la concentration des solutés.

Il existe deux types de membrane, les membranes neutres et les membranes chargées. Le premier comprend des membranes neutres (organiques) où l'on considère que la rétention du soluté ne dépend que de sa taille ; le second comprend les membranes chargées, dans ce cas les mécanismes de rétention sont plus complexes que ceux intervenant pour les membranes neutres.

Plusieurs forces agissent lors du transfert du soluté au travers des membranes de nanofiltration et basse d'ultrafiltration [1,2] :

- Les forces diélectriques qui seraient dues aux répulsions entre ions de même

signe dans la membrane.

- Les forces coulombiennes qui sont dues à l'attraction et la répulsion entre les ions et la charge de surface de la membrane.
- Les forces d'hydratation qui sont liées à l'hydratation des ions.

Des modèles simples ont été utilisés pour calculer la contribution de chaque force selon la taille des pores de la membrane. Pour l'énergie d'interactions coulombiennes, le modèle de Levine [3] a été utilisé, il prévoit une augmentation de la

rétenion lorsque la charge de la membrane et celle du co-ion augmentent.

La contribution des forces diélectriques est calculée selon la théorie électrostatique de Parsegian [4]. Enfin les forces d’hydratation sont estimées à partir du modèle concentrique de solvatation d’un point proposé par Franck et Evans [5].

L’énergie nécessaire pour déplacer un ion du sein de la solution jusqu’au pore de la membrane est la somme de ces trois énergies (coulombienne, d’hydratation et diélectrique) dont l’allure est reportée sur la figure 2 pour l’ion K^+ [2,3].

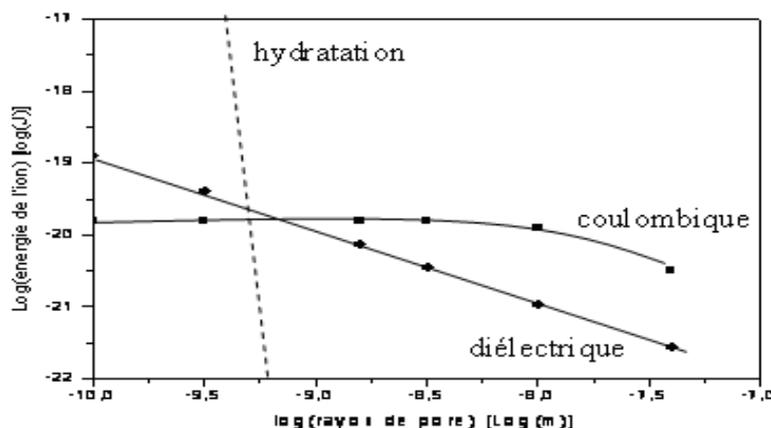


Figure 2 : Energie nécessaire pour que l’ion K^+ puisse traverser la membrane en fonction du rayon des pores de la membrane

La figure 2 montre clairement que lorsque le rayon de pore est inférieur au nanomètre, la contribution de l’énergie d’hydratation est la plus importante et donc un ion ne pourra franchir la membrane que si l’énergie qui lui est apportée est capable de le déshydrater. Pour un rayon de pore supérieur ou égal à un nanomètre, l’énergie d’hydratation diminue rapidement et les énergies d’interaction coulombienne deviennent prépondérantes. On note aussi que la contribution de l’énergie diélectrique est beaucoup moins importante que les deux autres contributions.

A partir de ces considérations deux effets jouent un rôle prépondérant pour expliquer les variations de la rétenion des sels sur différentes membranes de nanofiltration et

basse d’ultrafiltration : l’effet de taille et l’effet de charge.

2.2. Modèle de rejet selon la taille

Dans ce modèle, la rétenion du soluté dépend de la taille de son rayon d’hydratation, ce paramètre domine lorsque le diamètre des pores de la membrane est faible. Il en sera ainsi pour des cations comme Ni^{2+} , Ca^{2+} fortement hydratés qui seront donc fortement retenus. En revanche, les cations de type Na^+ , plus faiblement solvatés, pourront traverser certains types de membrane de nanofiltration et de basse d’ultrafiltration (figure 3).

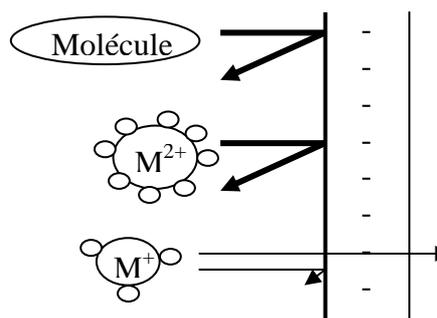


Figure 3. Modèle de rejet selon la taille dans le cas d’une membrane chargée négativement.

2.3. Modèle de rejet selon la charge

Les interactions coulombiennes dominent lorsque le diamètre de pores de la membrane est supérieur à 1 nm (figure 4). La rétenion de l’espèce filtrée dépend alors de la charge de la membrane ainsi que la charge du co-ion. Plus la charge du co-ion

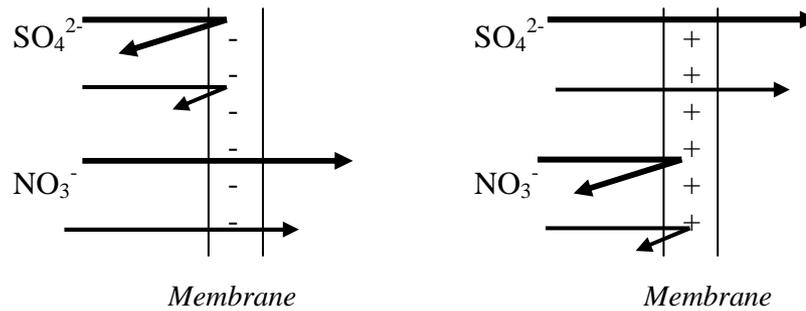


Figure 4. Modèle de rejet selon la charge

sera élevée, plus il aura tendance à être exclu de la couche diffuse présente à la surface des pores de la membrane par un mécanisme d'exclusion de Donnan [6,7] (répulsion électrostatique). Le contre-ion intervient aussi si ce dernier possède une charge plus grande que celle du co-ion ou si l'affinité de celui-ci vis-à-vis de la membrane (adsorption spécifique) est importante.

3. Application des membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration dans la rétention des cations métalliques

Les rejets industriels de solutions contenant métaux lourds posent un important problème tant pour l'économie que pour l'environnement. Des études ont été réalisées sur différentes membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration pour récupérer les métaux lourds contenus dans des eaux de rejet [8,9]. Les résultats montrent que de bonnes performances peuvent être obtenues (exemple Rétention (Ni^{2+})=95%, Rétention (Cu^{2+})=94%).

3.1. Filtration de sels sur des membranes de nanofiltration organiques et Minérales

Cas des nanofiltres organiques

Afin de déterminer le comportement des membranes, des études comparatives concernant la filtration de différentes solutions salines sur des membranes de nanofiltration organiques [12,13] ; les principaux résultats sont reportés dans le tableau 1, ils montrent que :

La rétention du sel augmente avec la charge du co-ion (ion de même charge que la membrane) et pour certaines membranes, cette rétention décroît quand la charge du cation est élevée ; pour la plupart des membranes la charge des ions gouverne la rétention.

Tableau 1 : Taux de rétention de sels sur différentes membranes organiques de nano filtration. Cas des nanofiltres minérales.

type de membrane	% Taux de rétention			
	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
UTC-60	85	99,9	85	99,8
NTR-7450	51	92	13	32
PSA	17	95	39	92

Pour certaines membranes (exemple la PAS) la rétention de MgCl₂ est supérieure à celle de NaCl bien que la membrane porte une charge de surface négative, ce qui peut indiquer la présence d'un effet de taille lié à l'hydratation des ions Mg²⁺.

Des solutions de nitrate et de chlorure de cuivre II, de cadmium II et de nickel II ont été filtrées pour mettre en évidence les performances de la membrane de nanofiltration en alumine □ [14,15] dans le traitement de solutions contenant des cations de métaux lourds toxiques.

Les résultats obtenus rassemblés sur le tableau 2 montrent que le taux de rejet est très élevé. Cela peut être expliquée par le fait que la membrane est chargée positivement au pH de travail, ce qui conduit à une forte exclusion par effet de Donnan du cation métallique.

Tableau 2 : Filtration de solutions salines sur la membrane de nanofiltration en alumine □

sel filtré	Concentration (mol.l ⁻¹)	pH	% rétention
Cu(NO ₃) ₂	10 ⁻³	6,0	97
Cd(NO ₃) ₂	10 ⁻³	5,6	96
Ni(NO ₃) ₂	10 ⁻³	5,6	96
Cu(Cl) ₂	10 ⁻³	5,5	91
Cd (Cl) ₂	10 ⁻³	5,1	90
Ni(Cl) ₂	10 ⁻³	5,5	90

3.2 Filtration des cations métalliques ou des sels à caractère acido-basique sur des membranes minérales de basse ultrafiltration

La filtration des sels métalliques et des sels à caractère acido - basique a été effectuée sur une membrane minérale d'ultrafiltration en ZnAl₂O₄-TiO₂ déposée sur support à base d'argile marocaine. Cette membrane présente un diamètre de pore de l'ordre de 4 nm, une perméabilité à l'eau égale à 9 L/hm²bar et un de seuil de coupure de 3000 Dalton [16].

3.2.1. Filtration des sels métalliques

Des solutions de sels de métaux lourds à la concentration 10⁻³ M ont été filtrées sur la membrane d'ultrafiltration en ZnAl₂O₄-TiO₂ à différents pH, les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Rétention des nitrates Pb^{II}, Cd^{II} et Cr^{III} (10⁻³M) en fonction du pH sur la membrane d'ultrafiltration en ZnAl₂O₄-TiO₂ [17]

	pH	% rétention
Pb(NO ₃) ₂	3,9	94
	5,0	93
	5,8	93
Cd(NO ₃) ₂	4,5	87
	5,3	87
	6,2	87
Cr(NO ₃) ₃	2,6	93
	3,5	94
	3,7	95

Dans la gamme de pH explorée, le taux de rejet est élevé, cet effet peut être expliqué par le fait que la membrane chargée positivement entraîne une forte exclusion des ions métalliques divalents et trivalents par effet Donnan.

3.2.2. Filtration des sels à caractère acido-basique

Nous avons utilisé la membrane la membrane minérale d'ultrafiltration en ZnAl₂O₄-TiO₂ pour la filtration d'autres solutions : acétate de sodium, fluorure de sodium et phosphate disodique.

Le taux de rejet du phosphate de sodium est faible aux pH inférieurs à 5 et le potentiel d'écoulement correspondant est faiblement positif ou négatif. La comparaison avec le potentiel d'écoulement obtenu avec le sel NaCl pour des pH acides prouve l'adsorption de l'ion phosphate sur la surface de la membrane, ce qui diminue sa charge d'après l'équilibre de complexation.



Entre le pH 5 et 8, une augmentation de la rétention est observée tandis que le potentiel d'écoulement devient de plus en plus négatif. Ces résultats sont en accord avec le changement de l'anion H₂PO₄⁻ en HPO₄²⁻ qui porte deux charges négatives et le développement de fortes interactions électriques entre l'anion HPO₄²⁻ et la charge négative de la surface de la membrane (Figure 5). Le point isoélectrique de la membrane a aussi changé d'environ 9 pour NaCl à 4.4 en présence du phosphate de sodium dû à la forte adsorption des ions phosphates (figure 6).

Pour l'acétate de sodium et le fluorure de sodium des résultats analogue sont observés. Les taux de rejets sont faibles pour des valeurs de pH inférieurs au pKa où l'anion CH₃COO⁻ ou F⁻ sont protonnée en CH₃COOH et HF d'après leur diagrammes de répartition (Figure 7 et 8). Pour les valeurs du pH au-delà de pKa, l'augmentation de la rétention est due à l'interaction entre la charge de surface de la membrane et le co-ion.

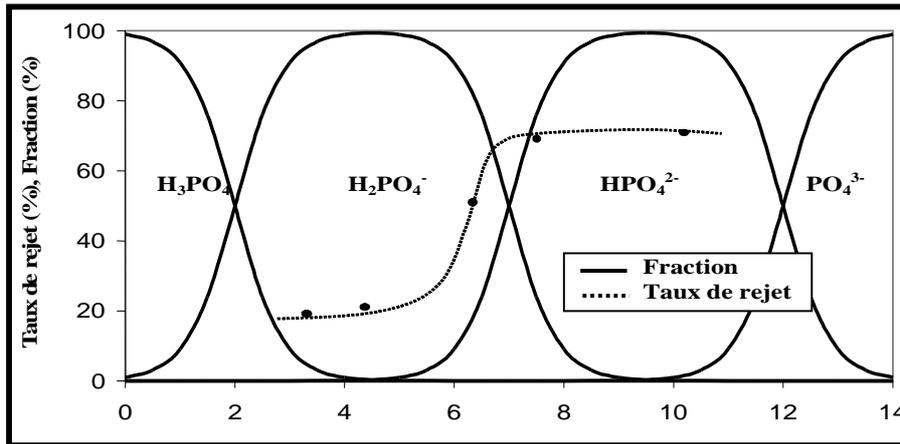


Figure 5 : Diagramme de répartition et taux de rejet du phosphate de sodium ($C=10^{-3}M$, $\Delta P= 8bar$)

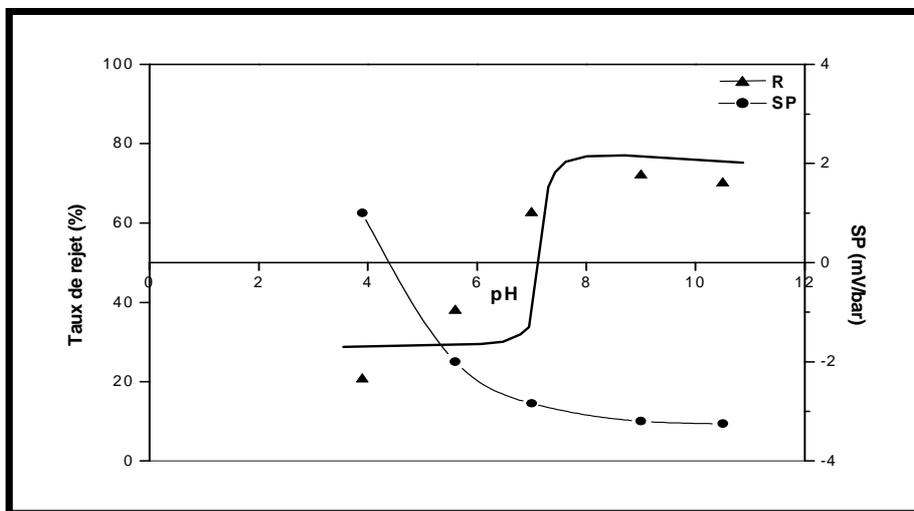


Figure 6 : Potentiel d'écoulement et taux de rejet du phosphate de sodium en fonction du pH ($C = 10^{-3}M$, $\Delta P= 8bar$).

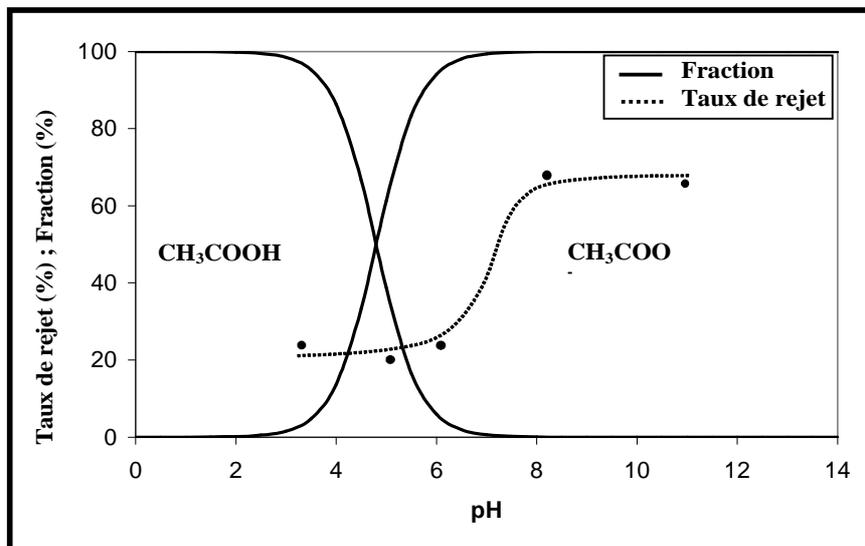


Figure 7 : Diagramme de répartition et taux de rejet de l'acétate de sodium ($C = 10^{-3}M$, $\Delta P= 8bar$).

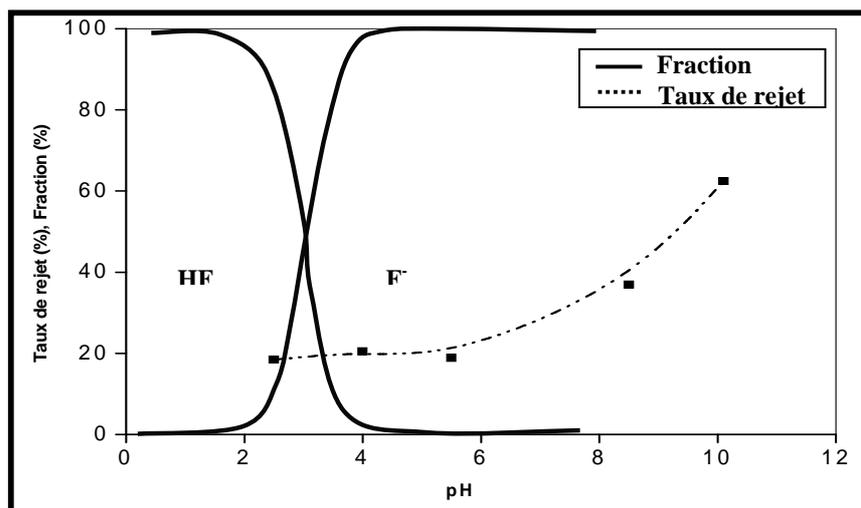


Figure 8 : Diagramme de répartition et taux de rejet de fluorure d'acide ($C = 10^{-3}M$, $\Delta P = 8\text{bar}$).

4. Conclusion

La filtration des solutions salines au moyen des membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration a montré que le taux de rejet dépend d'une part de la nature des ions, de leur charge et leur concentration, et d'autre part de la charge de surface de matériaux membranaire. Les membranes de nanofiltration et de basse ultrafiltration ont montré des résultats intéressants concernant l'élimination des métaux lourds, leur rétention est gouvernée par l'exclusion de Donnan. La filtration des sels à caractère acido - basique a montré que la rétention dépend fortement de la charge des ions et du pH de la solution.

5. Bibliographie

- [1] R. G. Macoun, Y. R. Shen, A. G. Fane, C. J. D. Fell, Nanofiltration theory and applications to ionic separations, Proceedings 9th Australian Engineering Conference, Newcastle, Australia, Chemica (1991) 398.
- [2] A. G. Fane, A. R. Awang, M. Bolko, R. Macoun, R. Schofield, Y. R. Shen, F. Zha, Metal recovery from waste water using membranes, Water. Sci. Technol. 25 (1992) 5.
- [3] S. Levine, J. R. Marriot, G. Neale, N. Epstein, J. Colloid Interface Sci. 52 (1975) 136.
- [4] A. Parsegian, Nature 221 (1969) 841.
- [5] H. S. Franck, M. W. Evans, J. Chem. Phys. 13 (1945) 507.
- [6] F. G. Donnan, Z. Electrochem. 13 (1913) 57.
- [7] X. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura, Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, J. Chem. Eng. Jpn. 28 (1995) 186.
- [8] A. Bougen, M. Rabiller-Bandry, B. Chaufer, F. Michel, Retention of heavy metal ion with nanofiltration inorganic membranes by grafting chelating groups, Sep. Purif. Tech. 25 (2001) 219.
- [9] V. N. Mynin, G. V. Terpugov, Purification of waste water from heavy metals by using ceramic membrane and natural polyelectrolytes, Desalination 119 (1998) 361.

- [10] I. Voigt, M. Stahn, St, Wöhner, A. Junghans, J. Rost, W. Voigt, Integrated cleaning of coloured waste water by ceramic NF membranes, *Sep. Purif. Tech.* 25 (2001) 509.
- [11] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination* 138 (2001) 75.
- [12] D. BHATTACHARYYA and R. ADAMS, C. Press (Ed), Handbook on removal of heavy metals from industrial wastewaters, (1991).
- [13] K. IKEDA, T. NAKANO, H. ITO, T. KUBOTA and S. YAMAMOTO, *Desalination* 68 (1988), 109.
- [14] S. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, Rejection of mineral salt on a gamma alumina nanofiltration membrane: application to environmental processes, *J. Membr. Sci.* 102 (1995) 123.
- [15] S. Alami-Younssi, A. Iraqi, M. Rafiq, A. Larbot, M. Persin and J. Sarrazin, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Sep. Purif. Tech.* 32(2003) 175.
- [16] N. Saffaj, S. Alami-Younssi, A. Albizane, A. Messouadi, M. Bouhria, A. Larbot, M. Persin, M. Cretin, Filtration de solutions ioniques sur des membranes d'ultrafiltration à base d'oxyde de titane et d'aluminate de zinc sur support de cordierite, *Rechts Progrés en Génie de Procédés* 89 (2003) 507.
- [17] N. Saffaj, S. Alami-Younssi, A. Albizane, A. Messouadi, M. Bouhria, M. Persin, M. Cretin, and A. Larbot, Elaboration and properties of $\text{TiO}_2\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ ultrafiltration membranes deposited on cordierite support, *Sep. Purif. Tech.* 36, (2004), 107.