



## ETUDE DU COLMATAGE DES MEMBRANES♦

**Gabriela Ciobanu<sup>1\*</sup>, Gabriela Carja<sup>1</sup>, Lacramioara Istrati<sup>2</sup>,  
Maria Harja<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Faculté de Chimie Industrielle, Université Technique “Gh. Asachi” Iași,  
Bvd. D. Mangeron, Nr. 71 A, 700050 Iași, Roumanie*

<sup>3</sup>*Faculté d’Ingénierie, Université de Bacău, Calea Mărășești, Nr. 157,  
600115 Bacău, Roumanie*

\*Correspondance : E-mail: gciobanu03@yahoo.co.uk

**Abstract:** Fouling is the main problem in most applications of membrane technologies for water and wastewater treatment. Fouling can be defined as a decline in flux with time of operation. The flux decline related to fouling is best observed when all other parameters are set to constant values. When the system is operated under constant pressure mode, fouling is indicated by flux decline. On the other hand, transmembrane pressure increase will represent the degree of fouling when the system is operated in a constant flux mode. Resistance and fouling are closely related and the factors affecting resistance also play an important role in membrane fouling. According to most definitions, however, membrane fouling is different from concentration polarization effects and means a decline in flux or an increase in transmembrane pressure that is irreversible unless the membrane is cleaned. This research was to study the treatment of surface water (Bahlui river, Iași, Romania) using membranes, and fouling process. Two selected membrane types, cellulose acetate membrane with pore size 0.2  $\mu\text{m}$  and polyurethane membrane with pore size 1  $\mu\text{m}$  were used in this study.

**Keywords:** *membranes, water filtration, fouling*

---

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

---

## INTRODUCTION

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage, sur les indicateurs de colmatage ou sur les mécanismes de colmatage [1 - 9].

Le colmatage découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire est opéré à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps. D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes, des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion / disposition d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membrane causée par le colmatage. Le colmatage (gâteau) équivaut à une résistance supplémentaire à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans l'eau à traiter, il peut y avoir une adsorption et / ou dépôt de substances colmatantes sur la paroi interne de pores. Dans les modèles de colmatage proposés par plusieurs auteurs, les chercheurs considèrent qu'il y a d'abord un blocage / obstruction de pores, suivi par la croissance d'un gâteau à la surface de la membrane. Ce gâteau se caractérise par une porosité propre, par une résistance spécifique opposée à l'écoulement à travers la membrane, une cohésion, une densité spécifique, et une granulométrie plus ou moins homogène [1-9].

Un très large spectre d'espèces peuvent contribuer au colmatage, comme des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des particules colloïdales, des particules en suspension et des microorganismes.

La partie du colmatage qui peut être enlevée par lavage est appelée «colmatage réversible». Le colmatage qui correspond à la perte «définitive» d'une partie de la perméabilité est généralement appelé «colmatage irréversible». A priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane.

La présente étude, à l'échelle de laboratoire, consiste à comparer le colmatage en ultrafiltration en écoulement frontal et tangentiel dans les plusieurs séries de membranes à base de polyuréthane et d'acétate de cellulose. Les membranes obtenues ont été employées pour la filtration de l'eau de la rivière Bahlui, à Iași, Roumanie, dans le but d'augmenter le degré de pureté de cette eau. Durant c'essai, nous avons cherché à mettre en évidence l'impact des variables indépendantes (type de membrane et mode d'opération) sur les variables dépendantes (cinétique de colmatage et performances de séparation).

## MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

### Matériaux utilisés

On a employé deux types de polymères, à savoir l'acétate de cellulose (39 % acétyl et  $M_m = 37000$ , fournis par Fluka) et le polyuréthane ( $M_m = 45800$ , fournis par l'Institut de Chimie Macromoléculaire "P. Poni" Iași). Les solvants utilisés ont été la N,N, diméthylformamide (fournis par Aldrich), l'acétone (fournis par Aldrich), formamide (fournis par Aldrich) et l'eau déionisée, lesquelles jouent le rôle de solvants / non-solvants lors de la préparation des solutions de coulée initiale.

### Préparation des membranes asymétriques

Les membranes ont été préparées par les méthodes d'inversion de phase, à partir de certains rapports quantitatifs de polymère : solvant : non-solvant. Les gels obtenus ont été coulés sur une surface plane en verre, à 18 - 25 °C et uniformisés en vue d'obtenir une couche d'une épaisseur de 100 - 500  $\mu\text{m}$ . Juste après la coulée, les membranes ont été immergées dans de l'eau, sous température contrôlée et, finalement, séchées dans de l'air, toujours dans des conditions contrôlées. On a préparé deux séries des membranes polymériques à partir: d'acétate de cellulose (série AC) et de polyuréthane (série PU). On a sélectionné les deux membranes (AC-1 et PU-1) présentant les qualités les meilleures pour la filtration.

### Caractérisation des membranes

La morphologie des échantillons a été étudiée par la technique de la microscopie électronique de balayage (MEB), en employant un appareil du type TESLA-BS-300. Les diamètres des pores ont été déterminés par la méthode du point de bulle (Bubble-point test) à l'aide d'un appareil de laboratoire.

### Mesure des performances des membranes

Les tests des perméation ont été réalisés à l'aide d'une installation de laboratoire dont la pièce principale est la cellule de perméation à coulée directe (frontal) où la membrane est montée. La surface effective de perméation de chaque membrane a été de 12,5  $\text{cm}^2$ . Les expériences se sont déroulées sous vide, en visant la perméabilité (P), le débit d'eau (D) et le flux du perméat (F). Le Tableau 1 présente une partie des caractéristiques physiques et de perméation des membranes préparées.

**Tableau 1.** Les caractéristiques physiques et de perméation des membranes

Caractéristique	AC-1	PU-1
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	120	115
Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )	0,2 - 0,3	1 - 2
Porosité (%)	67	75
P (m/h)	0,764	2,1122
D ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) $\cdot 10^6$	955	2640,25
F ( $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )	764	2112,2

Pour l'analyse de colmatage en ultrafiltration d'eau, deux montages de filtration membranaire ont été utilisés, le premier en mode d'écoulement tangentiel, et un deuxième en mode d'écoulement frontal. Les cellules de filtration tangentielle et de filtration frontale ont été fabriquées à notre université.

Plusieurs analyses ont été effectuées durant la filtration d'eaux naturelles: pH et conductivité électrique (avec un appareil type CONSORT C831), spectrophotométrie UV 254 nm (avec spectrophotomètre JASCO V – 550 iRM UV – VIS). La conductivité électrique est une mesure du pouvoir ionique de l'eau; directement reliée à la présence de sels; paramètre de contrôle pour la caractérisation d'une source d'eau; paramètre indirectement relié au colmatage. La spectrophotométrie UV 254 nm est une mesure de la présence de la matière organique humique (acides humiques et fulviques), hydrophobe, facilement coagulable; rapportée comme étant associée à la présence du fer; paramètre directement relié au colmatage.

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Premièrement, nous allons présenter et discuter les résultats de nos essais de filtration membranaire en termes d'évolution du flux de perméation dans le temps. La présentation et la discussion des performances de séparation des membranes constitueront la deuxième partie de cette étude.

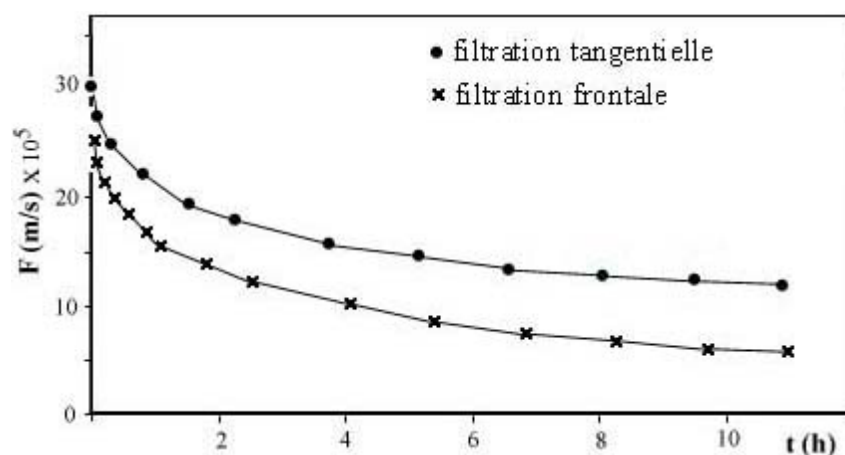
### **Évolution du flux de perméation dans le temps**

Lorsqu'une pression transmembranaire constante est appliquée sur une membrane, il y a perméation d'eau à travers cette membrane. Au fur et à mesure que la membrane se colmate, le débit de perméation diminue. La vitesse et la manière dont le débit de perméation et le flux de perméation ( $F$ ) diminuent dans le temps dépendent de la membrane, de l'eau filtrée et des conditions d'opération. Dans la présente section, les graphes de  $F$  en fonction du temps ( $t$ ) sont présentés et discutés.

Les résultats des essais de filtration membranaire d'eaux sont comparés à la Figure 1. Ces essais correspondent à la filtration de l'eau des Bahlui, Iași, respectivement suivant les modes d'ultrafiltration frontale et d'ultrafiltration tangentielle. Les résultats sont présentés en terme de flux de perméation ( $F$ ) en fonction du temps ( $t$ ). Il apparaît que le colmatage a été nettement plus rapide en ultrafiltration frontale qu'en ultrafiltration tangentielle. Ces résultats s'expliquent par l'effet de l'écoulement tangentiel qui réduit l'accumulation de matière à la surface de la membrane en favorisant le rétro-transport vers le cœur de l'écoulement. Il faut noter que, de manière pratique, ce gain au niveau du colmatage se fait au prix d'une dépense d'énergie supplémentaire.

Les graphes de la Figure 1 sont pour la membrane à base de polyuréthane (spécimen PU-1). Pour la membrane à base d'acétate de cellulose (spécimen AC-1), les graphes sont similaires, mais le flux de perméation est diminué. Cela pourrait laisser croire que les mécanismes de colmatage sont les mêmes en filtration tangentielle et en filtration frontale, et ce parce que les conditions d'écoulement tangentielle et les conditions d'écoulement frontale sont les mêmes. En fait les membranes AC-1 et PU-1 diffèrent par leur taille des pores, porosité et par leur perméabilité (voir Tableau 1). La membrane

AC-1 a une structure plus dense et donc un pouvoir de séparation plus élevé que la membrane PU-1. La perméabilité de la membrane AC-1 est plus faible que celle de la membrane PU-1.



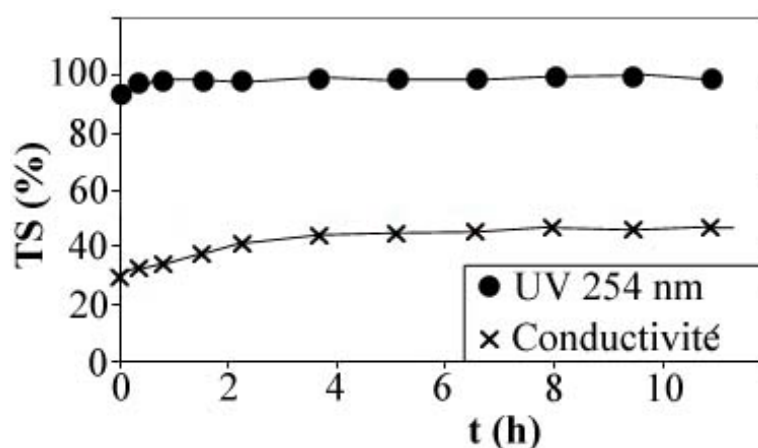
**Figure 1.** Évolution du flux de perméation dans le temps, dans le cas de la filtration d'eau de Bahlui avec de membrane à base de polyuréthane (spécimen PU-1)

### Performances de séparation des membranes

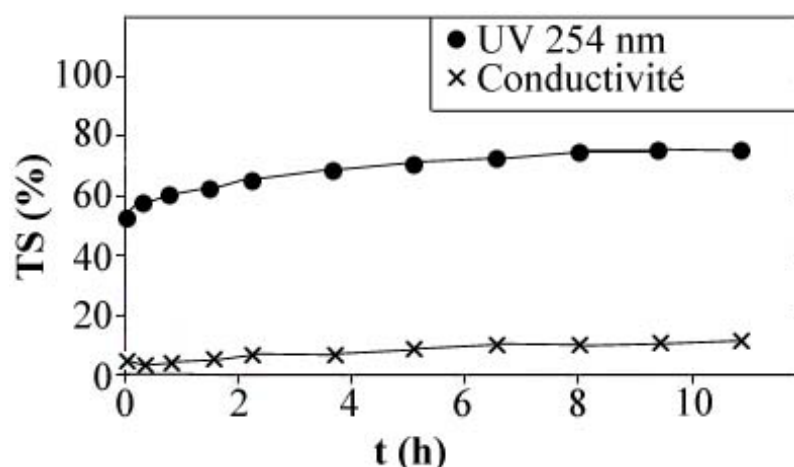
Les paramètres qualitatifs qui ont été suivis pendant les essais de filtration sont:

- UV 254 nm: on considère habituellement que l'absorbance UV à 254 nm est un indicateur de la matière organique de type humique; cette fraction de la matière organique est généralement associée au colmatage des membranes et est coagulable;
- Conductivité: espèces à l'origine du pouvoir ionique de l'eau; mesure indirecte de la teneur globale en sels.

Les résultats des essais de la filtration tangentielle d'eau de Bahlui, Iași sont montrés à la Figures 2 et 3. Les résultats sont présentés en terme de taux de séparation ou rétention TS (valeurs exprimées en pourcentages) en fonction du temps (t). Ces résultats sont représentatifs de tous les essais réalisés avec des échantillons d'eau de Bahlui.



**Figure 2.** Séparation en filtration tangentielle d'eau de Bahlui avec de membrane à base d'acétate de cellulose (spécimen AC-1)



**Figure 3.** Séparation en filtration tangentielle d'eau de Bahlui avec de membrane à base de polyuréthane (spécimen PU-1)

Les taux de séparation initiaux sont représentatifs de la qualité de l'eau naturelle. Le taux de séparation de l'UV 254 nm est presque total en membrane AC-1 (95-100%), et ce dès le début du test, tandis qu'il est de l'ordre de 60 % en membrane PU-1. L'UV 254 nm correspond aux substances humiques qui sont des colloïdes relativement gros et donc il est normal que les taux de séparation de l'UV 254 nm soit supérieur à celui de l'ensemble de la conductivité. Le fait que la membrane AC-1 retienne beaucoup plus l'UV 254 nm que la membrane PU-1 était prévisible compte tenu de la taille des pores et de la porosité respectifs de ces deux membranes.

Le taux de séparation exprimé par la conductivité est presque nul au début de l'essai de filtration avec membrane PU-1 tandis qu'il est de l'ordre de 30 % en filtration avec membrane AC-1. La séparation des ions en membrane AC-1 dépend de leur charge. À noter qu'une faible séparation des ions en membrane AC-1 est plutôt intéressant du point de vue pratique car cela réduit les besoins en reminéralisation du perméat.

Globalement les taux de séparation augmentent au cours des essais. Cela est plus marqué en membrane PU-1 qu'en membrane AC-1. Il y a au moins trois causes possibles pour les augmentations des taux de séparations:

- la formation d'un gâteau qui peut jouer le rôle d'une membrane ayant sa propre sélectivité et qui se superpose à la membrane originale;
- les changements des propriétés de surface, notamment l'augmentation de la charge de surface due à l'adsorption de substances humiques chargées négativement;
- la réduction de la taille des pores des membranes. Cette dernière cause est valable particulièrement pour la membrane PU-1 qui a une structure plus ouverte et donc qui est plus susceptible d'un colmatage interne.

## CONCLUSIONS

Les procédés membranaire font partie des nouvelles technologies qui peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable à partir de l'eau de surface puisqu'ils permettent d'enlever les ions, les particules inertes en suspension, les colloïdes organiques et les micro-organismes pathogènes. Le colmatage

des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage, sur les indicateurs de colmatage ou sur les mécanismes de colmatage.

La présente étude, à l'échelle de laboratoire, consiste à comparer le colmatage en ultrafiltration en écoulement frontal et en écoulement tangentiel dans les plusieurs séries de membranes à base de polyuréthane et d'acétate de cellulose.

Les membranes obtenues ont été employées pour la filtration de l'eau de la rivière Bahlui, à Iași, Roumanie, dans le but d'augmenter le degré de pureté de cette eau.

Durant c'essai, nous avons cherché à mettre en évidence l'impact des variables indépendantes (type de membrane et mode d'opération) sur les variables dépendantes (cinétique de colmatage et performances de séparation). Les résultats sont présentés en terme de flux de perméation (F) en fonction du temps (t) et en terme de taux de séparation ou rétention TS (valeurs exprimées en pourcentages) en fonction du temps (t). Il apparaît que le colmatage a été nettement plus rapide en ultrafiltration frontale qu'en ultrafiltration tangentielle. Globalement les taux de séparation augmentent au cours des essais. Cela est plus marqué en membrane PU-1 qu'en membrane AC-1. Il y a au moins trois causes possibles pour les augmentations des taux de séparations: la formation d'un gâteau qui se superpose à la membrane originale, les changements des propriétés de surface due à l'adsorption de substances humiques chargées négativement et la réduction de la taille des pores des membranes.

## REMERCIEMENT

La présente étude ont été soutenir à l'aide de Grant CNCSIS : NANOMODEL/2006.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Schippers, J.C., Verdouw, J.: The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, **1980**, 32, 137-148.
2. Chudacek, M.W., Fane, A.G.: The dynamics of polarisation in unstirred and stirred ultrafiltration, *Journal of Membrane Sciences*, **1984**, 21, 145-160.
3. Lahoussine – Turcaud, V., Wiesner, M.R., Bottero, J.Y.: Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pre-treatment, *Journal of Membrane Science*, **1990**, 52, 173-190.
4. Wiesner, M.R., Chellam, S.: Mass Transport Considerations for Pressure - Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment, *Journal American Water Works Association*, **1992**, 83(1), 88-92.
5. Hong, S., Elimelech, M.: Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, **1997**, 132, 159-181.
6. Jacangelo, J.G., Chellam, S., Bonacquisti, T.P.: Treatment of surface water by double membrane systems: assessment of fouling, permeate water quality and costs, *Water Supply*, **2000**, 18(1), 438-441.

7. Guigui, C., Bonnelye, V., Durand - Bourlier, L., Rouch, J.C., Aptel, P.: Combination of coagulation and ultrafiltration for drinking water production: impact of process configuration and module design, *Water Supply*, **2001**, **1**, 107-118.
8. Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Dickson, M.R., El - Hodali, D.E.Y., Schippers, J.C.: The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanism and proposed reference membrane, *Journal of Membrane Sciences*, **2002**, **197**, 1-21.
9. Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Aniye, M.P., Schippers, J.C.: Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems, *Journal of Membrane Sciences*, **2003**, **220/B**, 97-116.