

Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Etude des paramètres influents

Nanofiltration of ammonium nitrate solutions. Study of influent parameters

L. Paugam, S. Taha, J. Cabon, N. Gondrexon and G. Dorange

Volume 14, Number 4, 2001

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705430ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705430ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N. & Dorange, G. (2001). Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Etude des paramètres influents. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 14(4), 511–523. <https://doi.org/10.7202/705430ar>

Article abstract

Many water sources deal with the problem of increasing nitrate concentrations above authorised levels for drinking water. In order to minimise this amount of pollution and to achieve high quality of water and reused water in the distribution system, membrane processes are becoming a promising technology. Indeed, they present the major advantages of a small land area requirement, low temperature operation, continuous separation, better effluent quality, little or no sludge production and a large reduction in the quantities of chemical additives. Reverse osmosis has already been used to remove most of the nitrates together with the other solutes, but the disadvantage is that this technique induces a total demineralisation of the treated water. Another possible filtration process, nanofiltration, has been investigated in this study while no extensive research has been carried out on its nitrate removal potential. Theories cannot adequately predict the influence of operating parameters on membrane performance. Consequently, new membranes and modules must be experimentally evaluated for each new application. The main objective of this study was to provide fundamental data for designing an operation of nanofiltration under various operating conditions such as transmembrane pressure, cross-flow velocity and initial feed concentration for drinking water and water reuse purposes.

The retention rate rises with an increase of the applied pressure, reaches a maximum and then decreases. Such a result is quite different from those usually mentioned in the literature where the retention increases and reaches a plateau when the pressure grows. The singular decrease of the retention rate observed in this study could be explained in terms of a concentration polarization phenomenon. However, since the volumetric flux increased linearly with the pressure and remained close to the pure water flux, it might be thought that such an assumption is not valid in the case of this work. Therefore, another hypothesis has to be provided to explain the variation of the retention with transmembrane pressure. As the size of NH_4^+ ion (ionic radius=0.148 nm) is lower than that of the pore of membrane (diameter=1 nm), cations can enter the pores where they are partially retained due to surface forces (electrostatic and friction forces). When the pressure increases, these forces remain constant while drag forces increase due to the flux in the pore. At low pressure ($\Delta P < 5$ bars), the surface forces are stronger than the drag forces. Therefore, the solute flux remains low while the solvent flux increases with the pressure, leading to an increase in the solute retention. Above a given pressure (≈ 5 bars), the drag forces become higher than the surface forces. Consequently, the retention rate decreases.

As can be observed in the obtained results, the retention rate decreased when the feed concentration was increased regardless of the operating pressure. This effect is mainly attributed to the cation shielding of the effective charge of the membrane. This characteristic can be explained by the fact that the electric repulsion becomes less efficient at higher concentration. It has been recognized that the effective charge density of the membrane decreases with an increase in the feed concentration of an ionic solution. Consequently, the retention rate of the co-ion due to charge effect is reduced. It follows that a greater amount of nitrate ions could permeate when feed solutions of higher concentration are applied.

The effect of cross-flow velocity on the fluxes is insignificant since the permeate flux depends only on transmembrane pressure. However, the retention performance increases with velocity. The lower the cross-flow velocity, the higher the interaction between the solute and the membrane. Therefore, at low cross-flow rate, the solute amount that enters the membrane pores is high. When the drag forces become stronger than the surface forces, as explained above, the retention sharply decreases. At high cross-flow velocity, the feed circulation transports a large solute amount and therefore, the solute amount that enters the pores is reduced and is less sensitive to operating pressure. In consequence, the sensitivity of the retention to transmembrane pressure is not so marked. It might be thought that for a very high cross-flow velocity, the retention increases and then remains constant.

It was demonstrated in this work that nanofiltration can be successfully used to remove nitrates from water. The retention was shown to depend strongly on operating parameters such as feed solution concentration, applied pressure and circulation cross-flow rate. In fact, the retention is mainly determined by the intensity of the solute / membrane interaction. This interaction comes from two main forces: a tangential one due to the feed solute flow (illustrated by the cross-flow velocity effect) and a radial one in the pores due to drag forces (illustrated by the transmembrane pressure effect). Moreover, it was observed that the valence of the associated ions is an important factor that can affect nitrate retention. It can be expected that the optimization of the separation performance will result of the best combination of all these parameters. Therefore, with a view to a future industrial application, it will be necessary to take into consideration the chemical composition of the resource and to adapt the operating conditions to the desired objectives.

Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Étude des paramètres influents

Nanofiltration of ammonium nitrate solutions.
Study of influent parameters

L. PAUGAM*, S. TAHA, J. CABON, N. GONDREXON, G. DORANGE

Reçu le 21 décembre 1999, accepté le 7 mai 2001**.

SUMMARY

Many water sources deal with the problem of increasing nitrate concentrations above authorised levels for drinking water. In order to minimise this amount of pollution and to achieve high quality of water and reused water in the distribution system, membrane processes are becoming a promising technology. Indeed, they present the major advantages of a small land area requirement, low temperature operation, continuous separation, better effluent quality, little or no sludge production and a large reduction in the quantities of chemical additives. Reverse osmosis has already been used to remove most of the nitrates together with the other solutes, but the disadvantage is that this technique induces a total demineralisation of the treated water. Another possible filtration process, nanofiltration, has been investigated in this study while no extensive research has been carried out on its nitrate removal potential.

Theories cannot adequately predict the influence of operating parameters on membrane performance. Consequently, new membranes and modules must be experimentally evaluated for each new application. The main objective of this study was to provide fundamental data for designing an operation of nanofiltration under various operating conditions such as transmembrane pressure, cross-flow velocity and initial feed concentration for drinking water and water reuse purposes.

The retention rate rises with an increase of the applied pressure, reaches a maximum and then decreases. Such a result is quite different from those usually mentioned in the literature where the retention increases and reaches a plateau when the pressure grows. The singular decrease of the retention rate observed in this study could be explained in terms of a concentration polarization phenomenon. However, since the volumetric flux increased linearly with

Département procédés et analyses pour l'environnement, Laboratoire de chimie des eaux et de l'environnement, ENSCR, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes, France.

* Correspondance. E-mail : lydiepaugam@yahoo.com

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 2002.

the pressure and remained close to the pure water flux, it might be thought that such an assumption is not valid in the case of this work. Therefore, another hypothesis has to be provided to explain the variation of the retention with transmembrane pressure. As the size of NH_4^+ ion (ionic radius = 0.148 nm) is lower than that of the pore of membrane (diameter = 1 nm), cations can enter the pores where they are partially retained due to surface forces (electrostatic and friction forces). When the pressure increases, these forces remain constant while drag forces increase due to the flux in the pore. At low pressure ($\Delta P < 5$ bars), the surface forces are stronger than the drag forces. Therefore, the solute flux remains low while the solvent flux increases with the pressure, leading to an increase in the solute retention. Above a given pressure ($\cong 5$ bars), the drag forces become higher than the surface forces. Consequently, the retention rate decreases.

As can be observed in the obtained results, the retention rate decreased when the feed concentration was increased regardless of the operating pressure. This effect is mainly attributed to the cation shielding of the effective charge of the membrane. This characteristic can be explained by the fact that the electric repulsion becomes less efficient at higher concentration. It has been recognized that the effective charge density of the membrane decreases with an increase in the feed concentration of an ionic solution. Consequently, the retention rate of the co-ion due to charge effect is reduced. It follows that a greater amount of nitrate ions could permeate when feed solutions of higher concentration are applied.

The effect of cross-flow velocity on the fluxes is insignificant since the permeate flux depends only on transmembrane pressure. However, the retention performance increases with velocity. The lower the cross-flow velocity, the higher the interaction between the solute and the membrane. Therefore, at low cross-flow rate, the solute amount that enters the membrane pores is high. When the drag forces become stronger than the surface forces, as explained above, the retention sharply decreases. At high cross-flow velocity, the feed circulation transports a large solute amount and therefore, the solute amount that enters the pores is reduced and is less sensitive to operating pressure. In consequence, the sensitivity of the retention to transmembrane pressure is not so marked. It might be thought that for a very high cross-flow velocity, the retention increases and then remains constant.

It was demonstrated in this work that nanofiltration can be successfully used to remove nitrates from water. The retention was shown to depend strongly on operating parameters such as feed solution concentration, applied pressure and circulation cross-flow rate. In fact, the retention is mainly determined by the intensity of the solute/membrane interaction. This interaction comes from two main forces: a tangential one due to the feed solute flow (illustrated by the cross-flow velocity effect) and a radial one in the pores due to drag forces (illustrated by the transmembrane pressure effect). Moreover, it was observed that the valence of the associated ions is an important factor that can affect nitrate retention. It can be expected that the optimization of the separation performance will result of the best combination of all these parameters. Therefore, with a view to a future industrial application, it will be necessary to take into consideration the chemical composition of the resource and to adapt the operating conditions to the desired objectives.

Key-words: *nanofiltration, ammonium nitrate, operating parameters, nitrate removal, surface forces, radial and tangential forces, cross-flow velocity, water treatment.*

RÉSUMÉ

Cet article propose une étude de la rétention du nitrate d'ammonium par une membrane commerciale de nanofiltration (Nanomax 50). Les effets de la pression, de la concentration et de la vitesse d'écoulement tangentiel ont été

étudiés avec le souci d'une meilleure compréhension du mécanisme de transport des ions nitrate et en vue d'une optimisation de la rétention. Le taux de rétention des ions nitrate augmente dans un premier temps avec la pression, atteint un maximum puis diminue. La rétention, pour des pressions élevées, peut cependant être améliorée en augmentant la vitesse d'écoulement tangentiel. La séparation résulterait d'un rapport de différentes forces : une force d'entraînement radial dans le pore (illustrée par l'effet de la pression transmembranaire), une force d'entraînement tangentiel vers le rétentat (illustrée par l'effet de la vitesse d'écoulement tangentiel) et une force de surface traduisant les interactions membrane-soluté (illustrée par l'effet de la concentration). L'équation de SPIEGLER et KEDEM est proposée en première approche de modélisation pour une valeur limite de pression.

Mots clés : nanofiltration, nitrate d'ammonium, paramètres opératoires, élimination des nitrates, forces de surface, forces d'entraînement radiale et tangentielle, vitesse d'écoulement tangentiel, traitement de l'eau.

1 – INTRODUCTION

L'eau destinée à la consommation humaine est prélevée dans le milieu naturel ; en Bretagne, elle provient à 80 % des eaux de surfaces (rivières, lacs, retenues d'eau) et à 20 % des eaux souterraines. La teneur en nitrates dans ces eaux a brusquement augmenté depuis une trentaine d'années. Cette pollution provient principalement de l'agriculture (engrais minéraux et déjections animales), des eaux résiduelles des collectivités et de certaines industries. Lorsque la concentration en nitrates dans le sol dépasse trop largement les besoins des cultures, ces ions se retrouvent à des doses excessives dans la ressource en eau.

Les nitrates n'ont peu ou pas d'effets toxiques sur la flore et la faune, mais participent (associés au phosphore) à l'eutrophisation. Ces composés azotés enrichissent l'eau en éléments nutritifs et provoquent un développement accéléré des algues et des végétaux d'espèces supérieures ; ceci entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question. Chez l'homme, le danger provient de leurs dérivés de transformation dans l'organisme : les nitrites, les nitrosamines, etc. En effet, la formation des nitrites, par réduction des nitrates sous l'influence d'une action bactérienne, est l'un des facteurs à l'origine d'une perturbation de l'oxygénation du sang chez les nourrissons : la méthémoglobinémie. Cette intoxication a pour origine l'utilisation d'eau chargée en nitrates pour la préparation des biberons de lait en poudre. Dans l'estomac de l'enfant en bas âge, le liquide gastrique, insuffisamment acide, permet le développement de germes réducteurs ; les nitrites ainsi formés passent dans la circulation générale et sont responsables de la formation de méthémoglobine. Le pouvoir d'absorption de l'oxygène par le sang est ainsi progressivement diminué et se traduit par des phénomènes d'asphyxie interne. Par ailleurs, des nitrosamines peuvent également se former *in vivo*. Elles prennent naissance par action des nitrites (produit de la réduction bactérienne des nitrates) sur les amines secondaires ou tertiaires présentes dans les aliments. Ces nitrosamines se sont déjà révélées être cancérigènes chez l'animal, provoquant des tumeurs du foie, de

l'œsophage, des reins, etc. Elles sont, chez l'homme, suspectées de participer à l'apparition de cancers digestifs.

C'est pourquoi, il est apparu essentiel d'éviter les concentrations importantes en précurseurs favorisant l'apparition *in vivo* de nitrites et de nitrosamines et donc de réglementer la teneur en nitrates des eaux destinées à la consommation. En France, le décret 89.3, pris en application de la directive européenne du 15 juillet 1980, limite, à titre de précaution, la teneur en nitrate à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les eaux destinées à la consommation humaine (signalons que cette limite n'est que de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'Amérique du Nord). Lorsque les concentrations présentes dans l'eau dépassent cette limite, des traitements appropriés doivent être mis en œuvre.

Parmi les solutions actuelles pour le traitement de ces eaux polluées, la mise en place de procédés de traitement par voie biologique (dénitrification) ou par résine échangeuse d'ions est généralement envisagée. Devant une diminution du nombre de ressources dont la potabilisation est facilement réalisable par ces traitements conventionnels, la nanofiltration peut se présenter comme une alternative intéressante (DE WITTE, 1996 ; MANDRA *et al.*, 1993). Ce procédé membranaire, se situant à la transition entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, permet d'éliminer plus efficacement une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants).

Les membranes de nanofiltration présentent des caractéristiques particulières : une taille réduite de pore (de l'ordre du nanomètre), ainsi que des charges fixes sur leur surface. Ces propriétés spécifiques compliquent les mécanismes de transfert. Par ailleurs le manque d'informations sur la structure et les propriétés physicochimiques des membranes commerciales, rend difficile la prévision quantitative des performances du procédé avant sa mise en œuvre malgré les nombreux progrès réalisés dans le domaine de la modélisation (BOWEN et MUKHTAR, 1996 ; WANG *et al.*, 1995).

C'est dans ce cadre que se situe cette étude dans laquelle nous nous sommes intéressés à l'élimination du nitrate d'ammonium par une membrane commerciale de nanofiltration. Les effets de la pression, de la concentration et de la vitesse d'écoulement tangentiel ont été étudiés dans le but d'acquérir des connaissances sur le mécanisme de transfert de l'ion nitrate. Le modèle de SPIGLER et KEDEM (1966), ne nécessitant pas de données précises sur la membrane, a été testé sur les résultats obtenus.

2 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Description du pilote

Le pilote utilisé (*figure 1*) est un appareil commercial MILLIPORE PROSCALE d'une capacité de 12 litres. Toutes les expériences ont été effectuées en mode discontinu avec un retour total du rétentat et du perméat vers le bac d'alimentation afin de maintenir constante la concentration dans la solution à traiter.

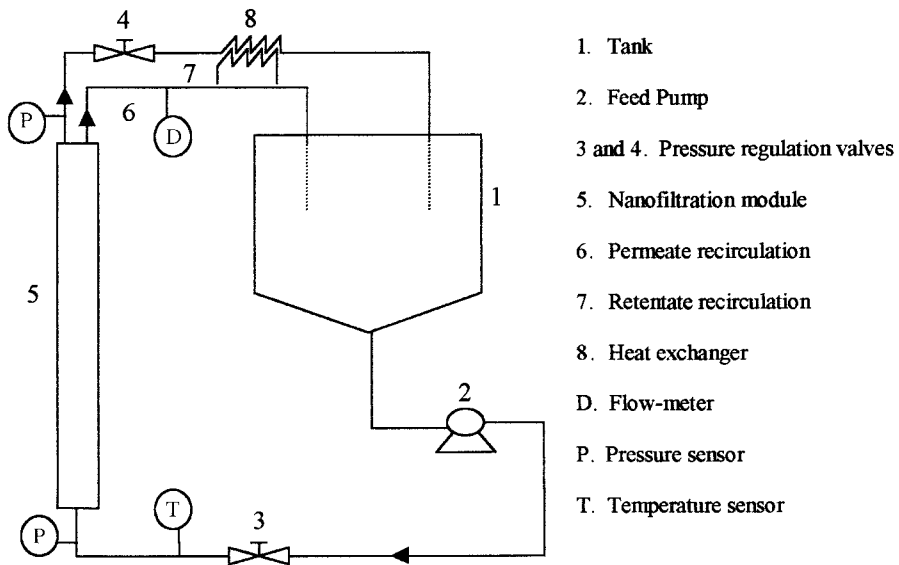


Figure 1 Schéma du pilote de nanofiltration.
Diagram of the nanofiltration pilot installation.

2.2 Caractéristiques de la membrane

Il s'agit d'une membrane spiralée composite en polyamide de type Nanomax 50 (Millipore, États-Unis) présentant une surface filtrante de $0,37 \text{ m}^2$ et un seuil de coupure de 350 daltons.

2.3 Mode opératoire

Les expériences ont été réalisées sur 8 litres de solutions de nitrate d'ammonium à 3 concentrations différentes en nitrates ($50, 100$ et $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Dans un premier temps, des échantillons de rétentat et de perméat ont été prélevés après 15, 20, 30, 45, 60 et 90 min de filtration. Étant donné que les concentrations ne variaient plus au-delà de 20 min, cette durée de filtration a été choisie et fixée pour toutes les expériences suivantes.

Les essais relatifs à l'influence de la pression ont été effectués dans un intervalle allant de 1 à 10 bars. La température de la solution est maintenue à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et son pH initial est de 5,8. Bien que ce dernier paramètre soit susceptible d'influencer l'élimination d'un ion (MEHIGUENE *et al.*, 1999), nous nous sommes limités dans cette étude à des solutions dont le pH initial était celui de solutions préparées dans de l'eau déminéralisée.

Après chaque expérience, la membrane est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à pH 2, puis elle est rincée à l'eau jusqu'à obtention du flux initial et de la conductivité de l'eau déminéralisée de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.4 Méthodes analytiques

Le suivi analytique de la concentration des nitrates en solution est réalisé à l'aide d'une chaîne de chromatographie comprenant une pompe (WATERS 501) dont le débit est fixé à $1,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, un détecteur conductimétrique (WATERS 431) et une colonne anionique (Shodex I-524A). L'éluant contient pour un litre : 0,207 g d'acide parahydroxybenzoïque, 5 mL de méthanol et de l'éthanolamine afin d'ajuster le pH de cette solution à 8.

La concentration des cations NH_4^+ est déterminée par spectrophotométrie au moyen de la méthode de NESSLER.

2.5 Exploitation des résultats

Les paramètres pris en compte sont :

- le flux de perméation, déduit des mesures expérimentales du volume (ΔV) recueilli dans un intervalle de temps fixé (Δt), donné par l'équation :

$$J_v = \frac{\Delta V}{(\Delta t \times S)} \quad (1)$$

dans laquelle S représente la surface de la membrane ;

- le taux de rétention observé, calculé à partir de la relation suivante :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (2)$$

dans laquelle C_p et C_o désignent respectivement la concentration dans le perméat et la concentration initiale.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Effet de la pression

Sur les figures 2 et 3 sont représentées respectivement la variation du flux de perméat et celle du taux de rétention, obtenus pour des pressions allant de 1 à 10 bars.

Ces résultats montrent que, quelle que soit la solution considérée, le flux de solvant augmente linéairement lorsque la pression croît et suit la loi de Darcy :

$$J_v = L_p \times \Delta P$$

À partir des valeurs de la figure 2 nous avons calculé la perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane, représentée par la pente de la droite :

$$L_p = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$$

Aucun écart n'est observé entre la droite relative à l'eau et celle correspondant aux autres solutions. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les ions étant

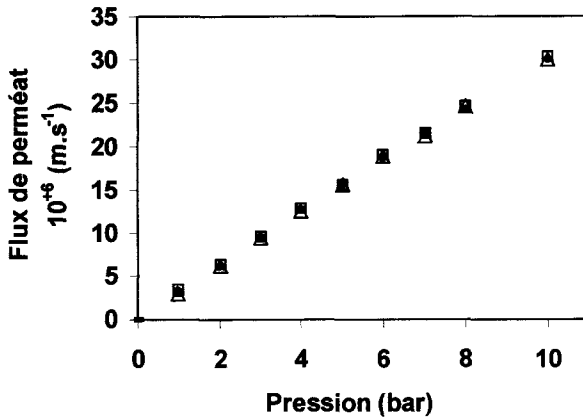


Figure 2 Variation du flux à l'eau (–) et du flux du perméat en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en NH_4NO_3 [□ 50, ● 100 et △ 200 mg (NO_3)-L⁻¹].

Solvent flux and permeate flux variations as a function of the pressure for three different concentrations of NH_4NO_3 [□ 50, ● 100 and △ 200 mg (NO_3)-L⁻¹].

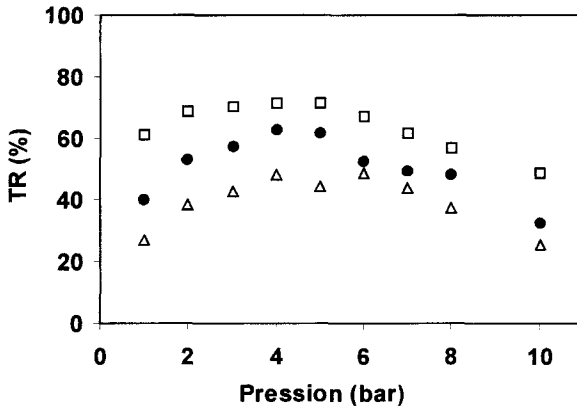


Figure 3 Variation du taux de rétention des nitrates en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en NH_4NO_3 [□ 50, ● 100 et △ 200 mg (NO_3)-L⁻¹].

Variation of nitrate retention as a function of pressure for three different concentrations of NH_4NO_3 [□ 50, ● 100 and △ 200 mg (NO_3)-L⁻¹].

de plus en plus rejetés loin de la surface membranaire, le gradient de concentration est faible ; il en découle une différence de pression osmotique faible ayant pour conséquence un maintien de la pression effective.

Quelle que soit la concentration étudiée, l'évolution du taux de rétention des nitrates avec la pression présente la même allure (figure 3) ; le taux de rétention des ions NH_4^+ est le même que celui des ions nitrates (respect de l'électroneu-

tralité). Notons que cette rétention augmente dans un premier temps et diminue ensuite lorsque la pression dépasse 5 bars. Ces résultats diffèrent de la plupart de ceux présentés dans la littérature et relatifs à la nanofiltration de solutions salines binaires. Généralement, la rétention augmente continuellement avec la pression ou se stabilise et reste constante au-delà d'une certaine valeur (XU et LEBRUN, 1999 ; RANATATAMSKUL *et al.*, 1998 ; SHAEP *et al.*, 1998 ; RAUTENBACH et GRÖSCHL, 1990). La diminution du taux de rétention observée ici pourrait s'expliquer par une polarisation de concentration (XU et SPENCER, 1997). Cependant, la contribution de ce phénomène, s'il existe ici, doit être faible car l'évolution du flux volumique en fonction de la pression demeure linéaire et pratiquement confondue avec le flux à l'eau, quelles que soient les concentrations étudiées. Une autre hypothèse peut être avancée pour expliquer cette variation inhabituelle.

Les ions NH_4^+ , caractérisés par un rayon ionique petit (0,148 nm) et une énergie d'hydratation relativement faible ($320 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), peuvent pénétrer les pores de la membrane (diamètre = 1 nm) où ils sont partiellement retenus par les forces de surface de la membrane (forces électrostatiques, forces de friction). Lorsque la pression croît, les forces de surface restent constantes alors que les forces d'entraînement, dues au flux dans les pores, augmentent. Aux faibles pressions (de 0 à 5 bars environ), les forces de surface sont plus importantes que les forces d'entraînement dans le pore ; dans ce cas, le flux de soluté reste faible alors que le flux de solvant augmente continuellement avec la pression. Ceci conduit à une diminution de la concentration en soluté dans le perméat et donc à une augmentation du taux de rétention. Au-delà d'une certaine pression (environ 5 bars), les forces d'entraînement deviennent supérieures aux forces de surface. En conséquence, le transport de soluté augmente, ce qui donne lieu à une décroissance du taux de rétention. Une telle variation du taux de rétention a déjà été observée pour une solution de NaCl (PONTALIER *et al.*, 1997) et de CdCl_2 (GARBA *et al.*, 1996), mais pour des pressions plus élevées (20-30 bars).

3.2 Effet de la concentration

Les résultats de la *figure 3* montrent, par ailleurs, que l'augmentation de la concentration se traduit par une diminution du taux de rétention des ions nitrate. Ce comportement généralement interprété (BATICLE *et al.*, 1997 ; SZANIAWSKA et SPENCER, 1996 ; JEANTET et MAUBOIS, 1995) par le phénomène d'écrantage : l'augmentation de la concentration en contre-ions (NH_4^+) entraîne la formation croissante d'un écran neutralisant les charges négatives de la membrane. Les forces de répulsion entre les sites négatifs de la membrane et les co-ions (NO_3^-) sont, de ce fait, diminuées. À faible concentration, l'effet d'écran est très faible, la répulsion des anions est importante et elle conduit à des rétentions élevées. Lorsque la concentration est plus importante, l'effet d'écran s'amplifie et le potentiel de la membrane s'affaiblit. En conséquence, la répulsion entre la membrane et les co-ions NO_3^- diminue ; ces derniers traversent plus facilement la membrane et la rétention s'en trouve amoindrie.

3.3 Effet de la vitesse d'écoulement tangentiel

L'influence de la vitesse d'écoulement tangentiel sur le flux du perméat et sur le taux de rétention est présentée sur les *figures 4* et *5* respectivement.

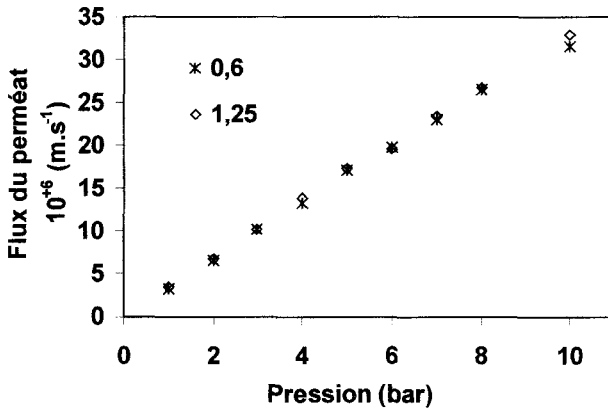


Figure 4 Effet de deux vitesses d'écoulement tangentiel ($0,6$ et $1,25 m \cdot s^{-1}$) sur le flux du perméat d'une solution de NH_4NO_3 ($200 mg (NO_3^-) \cdot L^{-1}$).
Effect of two cross-flow velocities (0.6 and $1.25 m \cdot s^{-1}$) on the permeate flux for a NH_4NO_3 ($200 mg (NO_3^-) \cdot L^{-1}$) solution.

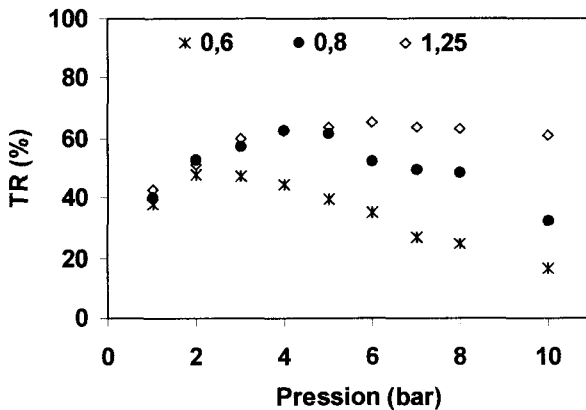


Figure 5 Effet de 3 vitesses d'écoulement tangentiel ($0,6$, $0,8$ et $1,25 m \cdot s^{-1}$) sur le taux de rétention d'une solution de NH_4NO_3 ($100 mg (NO_3^-) \cdot L^{-1}$).
Effect of three cross-flow velocities (0.6 , 0.8 and $1.25 m \cdot s^{-1}$) on the retention rate of a NH_4NO_3 ($100 mg (NO_3^-) \cdot L^{-1}$) solution.

Le flux du perméat ne subit pas d'influence de la vitesse d'écoulement tangentiel, il dépend exclusivement de la pression transmembranaire. En revanche, une augmentation de cette vitesse conduit à une augmentation du taux de rétention. Cette variation de la rétention en fonction de la vitesse s'observe pour les 3 concentrations étudiées (tableau 1).

En effet, plus la vitesse d'écoulement tangentiel est faible, plus les interactions membrane-soluté sont facilitées. C'est pourquoi, à faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. Dans ce cas de figure, lorsque les forces d'entraînement dans le pore deviennent plus fortes que les forces de

Tableau 1 Variation du taux de rétention des nitrates en fonction de la vitesse d'écoulement tangentiel pour des concentrations de 50, 100 et 200 mg·L⁻¹ et une pression de 10 bars.

Table 1 Variation of nitrate retention rate as a function of the cross-flow velocity for three different concentrations [50, 100 and 200 mg (NO₃)·L⁻¹] at a pressure of 10 bars.

Concentrations mg (NO ₃)·L ⁻¹	50			100			200		
Vitesse d'écoulement tangentiel (m·s ⁻¹)	0,6	0,8	1,25	0,6	0,8	1,25	0,6	0,8	1,25
Taux de rétention TR (%)	19,7	47,6	73,7	16,3	32,5	59	14,9	25,5	50

surface, la rétention diminue rapidement comme cela a été démontré précédemment. En revanche, à vitesse d'écoulement tangentiel élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat est plus important et la quantité de soluté pénétrant dans le pore de la membrane est réduite. Plus cette quantité de soluté dans le pore est faible, moins la pression (forces d'entraînement) est influente car les forces de surface sont, dans ce cas, plus efficaces.

4 – MODÉLISATION

Dans la suite de notre étude nous avons utilisé le modèle de SPIEGLER et KEDEM (1966) pour décrire l'évolution des ions nitrates en fonction de la pression.

Ce modèle est basé sur la méthode phénoménologique et peut donc être utilisé lorsqu'on ne connaît ni la structure de la membrane, ni les mécanismes de transport du soluté. La méthode consiste à considérer la membrane comme une boîte noire parcourue par des flux sous l'influence des forces généralisées et à établir une relation linéaire entre le flux de chaque soluté et ces forces agissant sur le système : gradient de pression, potentiel électrostatique et potentiel chimique. Dans ce cas le flux s'exprime par la relation (3) :

$$J_i = \sum_j L_{ij} \cdot F_{ij} \quad (3)$$

dans laquelle L_{ij} sont les coefficients phénoménologiques, F_{ij} les forces appliquées sur le soluté et J_i le flux de soluté.

La membrane est considérée comme une succession d'éléments membranaires idéaux d'épaisseur infinitésimale, en équilibre avec des solutions imaginaires diluées et idéales. D'après ce modèle les flux locaux de solvant (J_v) et de soluté (J_s) peuvent être exprimés par les relations (4) et (5).

$$J_v = -L_p \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \tag{4}$$

$$J_s = -\bar{P} \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s J_v \tag{5}$$

L_p , p , x , π , \bar{P} , C_s et σ représentent respectivement la perméabilité hydraulique, la pression, la distance, la pression osmotique, la perméabilité locale du soluté, la concentration en soluté dans la membrane et le coefficient de réflexion. Les 3 paramètres de transport σ , L_p et \bar{P} , sont nécessaires pour définir le système (membrane, soluté).

En supposant σ et \bar{P} indépendants de la concentration, et en posant $P = \bar{P}/\Delta x$, l'intégration des équations (4) et (5) aux conditions limites ($x = 0$, $C_s = C_0$) et ($x = \Delta x$, $C_s = C_p$), combinée à l'équation (2) exprimant le taux de rejet, conduit à l'expression (6) reliant le taux de rétention au flux de solvant à travers la membrane (MEHIGUENE *et al.*, 1999). P et Δx représentent respectivement la perméabilité globale et l'épaisseur de la membrane.

$$TR = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \exp \frac{(\sigma - 1) J_v}{P}} \tag{6}$$

Lorsque le flux tend vers l'infini, le taux de rétention tend vers une valeur constante σ . Cette relation a permis de déterminer expérimentalement les coefficients de transport (σ , P) à partir de l'évolution du taux de rétention du soluté en fonction du flux de solvant pour différentes concentrations en nitrates. Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau 2*.

Tableau 2 Coefficient de réflexion σ et perméabilité P du soluté, obtenus par le modèle de SPIEGLER et KEDEM.

Table 2 Reflection coefficient σ and permeability P , calculated by the SPIEGLER and KEDEM model.

	50 mg (NO ₃)-L ⁻¹	100 mg (NO ₃)-L ⁻¹	200 mg (NO ₃)-L ⁻¹
σ	0,72	0,66	0,48
P 10 ⁺⁶ (m·s ⁻¹)	1,01	2,57	2,95

Le changement de concentration modifie la sélectivité de la membrane ; il fait varier, en effet, considérablement les paramètres de transport (σ et P). L'augmentation de la concentration entraîne une diminution du coefficient de réflexion et une augmentation de la perméabilité. Ce résultat est dû au phénomène d'écrantage décrit précédemment.

Les taux de rétention théoriques (obtenus en introduisant les valeurs calculées de σ et P dans le modèle) ont été représentés en fonction des taux de rétention expérimentaux sur la *figure 6*.

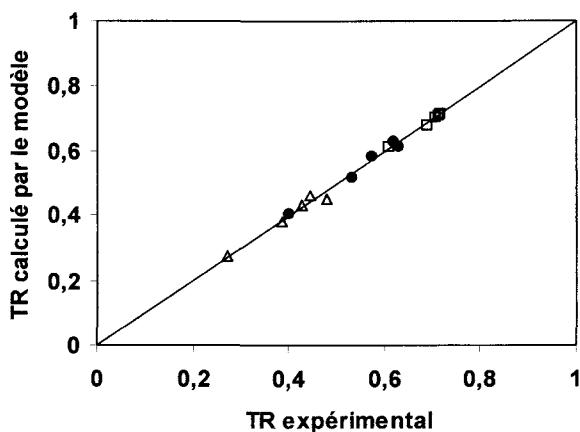


Figure 6 Diagramme de parité entre les taux de rétention expérimentaux et ceux calculés par le modèle de SPIEGLER et KEDEM.

Diagram of the correlation between experimental and calculated (by the SPIEGLER and KEDEM model) retention rates.

Au vu de ce diagramme de parité, il est possible de conclure à une bonne description des résultats expérimentaux par le modèle choisi, pour des pressions inférieures à 5 bars.

Notons qu'à vitesse d'écoulement tangential plus élevée, la corrélation avec les résultats expérimentaux peut être étendue jusqu'à une pression d'environ 10 bars.

5 – CONCLUSION

Cette étude a permis de confirmer l'intérêt de la nanofiltration pour l'élimination des nitrates. Les taux de rétention, atteignant parfois les 70 %, sont en effet très prometteurs ; ils dépendent notamment de la pression appliquée, de la concentration de la solution et de la vitesse de recirculation. La rétention des ions résulterait d'un rapport de forces :

- une force d'entraînement tangential vers le rétentat (illustrée par l'effet de la vitesse d'écoulement tangential) ;
- une force d'entraînement radiale dans le pore (illustrée par l'effet de la pression transmembranaire) ;
- une force de surface traduisant l'interaction membrane-soluté (illustrée par l'effet de la concentration).

L'optimisation des performances de séparation passe donc par une prise en considération de la composition chimique de la solution à traiter mais aussi de la structure et de la composition de la membrane.

En première approche de modélisation, la comparaison des résultats expérimentaux aux valeurs calculées montre, comme l'indique le diagramme de parité,

un accord entre la pratique et le modèle appliqué lorsqu'on étudie l'évolution des taux de rétention en fonction de la pression dans la gamme 0-5 bars. Par ailleurs, nous avons observé que les deux paramètres de transport caractérisant le modèle varient avec la concentration ; leur évolution est liée à l'effet d'écran du cation facilitant le passage du soluté. Les travaux actuellement entrepris s'attachent à modéliser le comportement des nitrates dans la gamme complète des pressions ; une étude parallèle sur l'influence du milieu (solutions plus complexes et eaux naturelles) et l'influence du type de membrane est actuellement en cours.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BATICLE P., KIEFER C., LAKHCHAF N., LARBOT A., LECLERC O., PERSIN M., SARRAZIN J., 1997. Salt filtration on gamma alumina nanofiltration membranes fired at two different temperatures. *J. Membr. Sci.*, 135, 1-8.
- BOWEN W.R., MUKHTAR H., 1996. Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 112, 263-274.
- DE WITTE J.P., 1996. La nanofiltration, une technique alternative de dessalement. *Eau, Ind., Nuisances*, 189, 28-30.
- GARBA Y., TAHA S., GONDREXON N., DORANGE G., 1996. *Recueil de conférences du 7^e colloque AQUATEC*. Limoges, 22 novembre 1996.
- JEANTET R., MAUBOIS J.L., 1995. Sélectivité de membranes de nanofiltration : effet du pH, de la nature et de la concentration des solutions. *Lait*, 75, 595-610.
- MANDRA V., ANSELME C., DANIEL L., 1993. Place de la nanofiltration dans une chaîne de traitement d'eau. *Eau, Ind., Nuisances*, 161, 54-58.
- MEHIGUENE K., GARBA Y., TAHA S., GONDREXON N., DORANGE G., 1999. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling. *Sep. Purif. Technol.*, 15, 181-187.
- PONTALIER P.Y., ISMAIL A., GHOUL M., 1997. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 12, 175-181.
- RANATAMSKUL C., URASE T., YAMAMOTO K., 1998. Description of behaviour in rejection of pollutants in ultra low pressure nanofiltration. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (4-5), 453-462.
- RAUTENBACH R., GRÖSCHL A., 1990. Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination*, 77, 73-84.
- SHAEP J., VAN DER BRUGGEN B., VANDERCASTEELE C., WILMS D., 1998. Retention mechanisms in nanofiltration. *Environ. Sci. Res.*, 55, 117-125.
- SPIEGLER K.S., KEDEM O., 1966. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*, 1, 311-326.
- SZANIAWSKA D., SPENCER H.G., 1996. Solute-solute separations of binary-solute solutions using formed in place membranes. *Desalination*, 105, 21-24.
- WANG X.L., TSURU T., TOGOH M., NAKAO S.I., KIMURA S., 1995. Transport of organic electrolytes with electrostatic and steric-hindrance effects through nanofiltration membranes. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 28 (4), 372-380.
- XU Y., LEBRUN R.E., 1999. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *J. Membr. Sci.*, 158, 93-104.
- XU X., SPENCER H.G., 1997. Transport of electrolytes through a weak acid nanofiltration membrane: Effects of flux and crossflow velocity interpreted using a fine-porous membrane model. *Desalination*, 113, 85-93.