Caractérisation du dispositif de séparation membranaire

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation du dispositif de séparation membranaire. Nous commençons par une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un fluide dans ce dispositif. Ensuite, nous nous intéressons à la caractérisation de la membrane de séparation et pour finir, nous présentons et discutons les résultats de transport et de séparation des fluides au sein du dispositif pour des fluides monophasiques et biphasiques.

3.1 Modélisation hydrodynamique du dispositif de séparation membranaire

3.1.1 Hypothèse de travail

La modélisation des phénomènes physiques liés à l'écoulement d'une émulsion dans le dispositif de séparation membranaire ainsi qu'à la séparation des fluides est complexe. Cependant, il est possible de simplifier cette modélisation en ne considérant qu'un fluide monophasique, newtonien et mouillant la membrane.

Dans une puce microfluidique, certains phénomènes physiques prédominant à l'échelle macroscopique deviennent négligeables, comme la gravité et d'autres, négligeables à l'échelle macroscopique, prédominent, comme la capillarité. De plus, dans les systèmes microfluidiques, le nombre de Reynolds est généralement faible ($R_e < 1$) et par conséquent les écoulements dans les canaux sont des écoulements laminaires. Cet écoulement va suivre alors un **profil de vitesse de type « Poiseuille »**. (Figure 83)



Figure 83 : Ecoulement type « Poiseuille » du fluide à un débit $Q(m^3/s)$ dans un canal de rayon r sous l'effet d'une différence de pression $\Delta P = P_A - P_B(Pa)$

Dans un canal microfluidique, une différence de pression ΔP (en Pa) entraîne l'écoulement du fluide à un débit volumique Q (en m³/s). Il existe une relation linéaire entre ces deux grandeurs dont le coefficient de proportionnalité dépend de la géométrie du canal et de la viscosité du fluide en écoulement. Cette relation est définie par l'équation de Poiseuille suivante pour un écoulement dans un canal :

$$\Delta P = P_A - P_B = R_H * Q \tag{18}$$

Avec R_H la résistance hydraulique (en Pa.s.m⁻³) qui est donnée dans le cas d'un canal circulaire par $R_H = \frac{8\eta l}{\pi r^4}$, avec l la longueur du canal (m), η la viscosité dynamique du fluide considéré (Pa.s) et r le rayon de la section circulaire (m) et dans le cas d'un canal rectangulaire par $R_H = \frac{12\eta l}{(1-0.63\frac{h}{w})h^3w}$, avec h et w respectivement les hauteur et largeur de la section rectangulaire (m).



Figure 84 : Schéma montrant la géométrie d'un canal rectangulaire (a) et circulaire (b).

Il est courant de faire une analogie entre l'écoulement d'un fluide dans une conduite et le passage du courant dans une résistance. Pour cela, la pression est alors associée à la tension, le débit volumique à l'intensité du courant électrique et la loi de Poiseuille reliant ΔP et Q est analogue à la loi d'Ohm (Tableau 6).

Tableau 6 : Analogie entre résistance électrique et résistance hydraulique : i est l'intensité du courant traversant la résistance (A), $U = V_A - V_B$ la tension aux bornes de la résistance (V) et R_H la résistance hydraulique (Pa.s.m⁻³).



Cette analogie est utilisée afin de simplifier l'étude du comportement d'un réseau microfluidique en le représentant par son schéma électrique équivalent. En effet, les lois des nœuds et des mailles peuvent être appliquées : conservation du débit à un nœud et variation de pression nulle sur une maille fermée.

Dans le dispositif de séparation (Figure 85.a), une particule de fluide commence par s'écouler dans le premier canal (canal 1) jusqu'au moment où elle traverse la membrane pour rejoindre le second canal (canal 2). Cet écoulement transversal à travers la membrane peut perturber l'écoulement de Poiseuille dans les deux canaux. Cependant, il est possible de négliger cette perturbation du champ de vitesse principal en considérant les dimensions du système : longueur du canal très grande devant l'épaisseur des canaux et un écoulement faible à travers la membrane (par rapport à celui dans les canaux). Cette hypothèse est appelée l'**hypothèse de lubrification** et permet ainsi d'appliquer l'**analogie électrique-hydraulique** dans les canaux.

A partir de ces hypothèses, il est possible de construire un modèle simplifié en raisonnant sur un fluide seul pour identifier les paramètres clés du système et les prendre en compte dans les expériences de séparation qui suivront. Ce modèle repose sur l'analogie

électrique-hydraulique qui permet de décrire facilement le comportement des canaux microfluidiques et de la membrane au passage du fluide grâce à la notion de résistance hydraulique définie précédemment. Il a été décidé de placer un capillaire (longueur et diamètre connus) au niveau de la sortie 1 du dispositif pour mimer l'effet de l'ajout d'autres dispositifs en aval qui peuvent induire une perte de charge supplémentaire dans le processus de séparation (Figure 85.a).



Figure 85 : (a) Schéma du dispositif de séparation membranaire avec un capillaire à la sortie 1 ; (b) Bilan de matière entre x et x+dx

L'idée serait de jouer sur les dimensions de ce capillaire pour assurer une résistance hydraulique suffisamment élevée pour modifier le chemin préférentiel de passage du fluide (passage dans le compartiment supérieur « canal 1 » et sortie par la sortie 1) et en faire passer le maximum via la sortie 2. La résistance hydraulique associée à ce capillaire peut facilement être déterminée avec la loi de Poiseuille pour un capillaire circulaire et sera notée R_s dans la suite de ce manuscrit.

3.1.2 Modèle hydrodynamique

Afin d'écrire les équations qui décrivent le modèle, le système est découpé le long des canaux en portions élémentaires de longueur dx pour y effectuer un bilan de matière (Figure 85.b). Les équations entre x et x+dx sont les suivantes :

 L'écoulement du fluide dans le canal 1 à un débit Q₁ est lié à la variation élémentaire de pression qui peut s'écrire d'après la loi de Poiseuille :

$$\partial_x P_1 = -r_h Q_1(x) \tag{19}$$

avec r_h la résistance hydraulique linéique du canal (résistance hydraulique par unité de longueur en Pa.s.m⁻⁴).

De même, la variation élémentaire de pression liée à l'écoulement du fluide à un débit
 Q₂ dans le canal 2 :

$$\partial_x P_2 = -r_h Q_2(x) \tag{20}$$

avec la même résistance hydraulique linéique car les deux canaux ont les mêmes dimensions.

- la variation de débit dans le canal 1 est liée à l'écoulement du fluide à travers la membrane et peut s'écrire :

$$\partial_x Q_1 = -wV \tag{21}$$

où *w* (m) est la largeur du canal et *V* la vitesse d'écoulement à travers la membrane qui dépend à la fois de la perméabilité de la membrane L_p (m.Pa⁻¹.s⁻¹) et de la différence de pression de part et d'autre de la membrane (P₁-P₂ en Pa) avec

$$V = L_p(P_1 - P_2)$$
(22)

- Ainsi, la variation de débit dans le canal 2 est aussi liée à l'écoulement du fluide à travers la membrane et peut s'écrire :

$$\partial_x Q_2 = + wV \tag{23}$$

La résolution de ce jeu d'équations permet ainsi d'étudier l'influence du débit d'entrée sur les débits en sortie et sur les pressions de part et d'autre de la membrane. Ces équations devront répondre aux conditions aux limites suivantes. (1) le débit du fluide qui arrive dans le canal 1 en x = 0 est celui imposé en entrée Q (donc un débit dans le canal 2, en x = 0, nul par conservation du débit volumique). (2) la sortie 2 est à pression atmosphérique et il sera posé $P_2 = 0$ en x = L pour plus de simplicité. (3) la pression en sortie 1 est liée à la résistance du capillaire d'où $P_1(x = L) = R_sQ_1(L)$, en considérant que la sortie du capillaire en sortie 1 est aussi à pression nulle. Donc les conditions aux limites sont :

$$Q_1 (x = 0) = Q$$
 (24)

$$Q_2 (x = 0) = 0$$
 (25)

$$P_1 (x = L) = R_s Q_1(L)$$
 (26)

Chapitre 3

$$P_2 (x = L) = 0$$
 (27)

La résistance hydraulique linéique des canaux et la perméabilité de la membrane sont des grandeurs connues car intrinsèques au système. Il s'agit donc d'un système de 4 équations linéaires (19, 20, 21, et 23) à 4 inconnues (Q_1 , Q_2 , P_1 et P_2) qui peut être résolu.

Mais avant la résolution de ce système, les paramètres sont adimensionnés (équation 28 à 32) et un nombre adimensionnel (équation 33) est défini.

$$q_1 = \frac{Q_1}{Q} \tag{28}$$

$$q_2 = \frac{Q_2}{Q} \tag{29}$$

$$p_1 = \frac{P_1}{(r_H L Q)}$$
(30)

$$p_2 = \frac{P_2}{(r_H LQ)}$$
(31)

$$\tilde{x} = \frac{x}{L} \tag{32}$$

Et le nombre adimensionnel est le suivant :

$$\xi = L \sqrt{2r_H w L_p} = \sqrt{\frac{2R_h}{R_m}}$$
(33)

Ce nombre compare la résistance du canal à la résistance de la membrane $R_m = \frac{1}{(wLL_p)}$

Donc, le système adimensionné devient alors :

$$\partial_{\tilde{x}} p_1(\tilde{x}) = -q_1(\tilde{x}) \tag{34}$$

$$\partial_{\tilde{\mathbf{x}}} p_2(\tilde{\mathbf{x}}) = -q_2(\tilde{\mathbf{x}}) \tag{35}$$

$$\partial_{\tilde{x}}q_1(\tilde{x}) = -\frac{\xi^2}{2}(p_1 - p_2)$$
 (36)

$$q_1 = 1 - q_2 \tag{37}$$

Avec comme conditions aux limites :

$$q_1(\tilde{\mathbf{x}} = 0) = 1$$
 (38)

$$q_2(\tilde{x}=0) = 0 \tag{39}$$

$$p_1(\tilde{\mathbf{x}} = 1) = {\binom{R_S}{R_h}} q_1(\tilde{\mathbf{x}} = 1)$$
 (40)

$$p_2(\tilde{x} = 1) = 0 \tag{41}$$

Finalement la résolution du système se fait en posant :

$$p = p_1 + p_2 \tag{42}$$

$$\pi = p_1 - p_2 \tag{43}$$

Et on obtient les équations suivantes :

$$p = -(\tilde{\mathbf{x}} - 1) + {\binom{R_s}{R_h}} q_1(1)$$
(44)

$$\pi(\tilde{\mathbf{x}}) = A\cosh(\xi \tilde{\mathbf{x}}) + B\sinh(\xi \tilde{\mathbf{x}})$$
(45)

Le calcul de A et B se fait en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\pi(1) = {\binom{R_s}{R_h}} q_1 = A \cosh(\xi) + B \sinh(\xi)$$
(46)
$$\partial_{\tilde{x}} \pi)_{\tilde{x}=0} = -1 = B\xi$$
(47)

Ainsi, la pression transmembranaire s'exprime de la façon suivante :

$$\pi(\tilde{\mathbf{x}}) = \left(\frac{\tanh(\xi)}{\xi} + \frac{R_s}{R_h} \frac{q_1(1)}{\cosh(\xi)}\right) \cosh(\xi \tilde{\mathbf{x}}) - \frac{\sinh(\xi \tilde{\mathbf{x}})}{\xi}$$
(48)

En dérivant $\pi(\tilde{x})$ et en utilisant $q_1 + q_2 = 1$, on retrouve les débits à la sortie 1 et 2 et le débit le long du le canal. Le débit à la sortie 1 est le suivant :

$$q_1(\tilde{\mathbf{x}} = 1) = \frac{1 - \tanh(\xi)\sinh(\xi) + \cosh(\xi)}{2 + \frac{R_s\xi}{R_h}\tanh(\xi)}$$
(49)

Celui le long du canal est le suivant :

$$2q_1(\tilde{\mathbf{x}}) = 1 - \left(\tanh(\xi) + \frac{R_s}{R_h} \frac{q_1(1)}{\cosh(\xi)} \xi \right) \sinh(\xi \tilde{\mathbf{x}}) + \cosh(\xi \tilde{\mathbf{x}})$$
(50)

Pour une résistance de sortie nulle $R_s = 0$, les équations se simplifient :

$$q_1(\tilde{x} = 1) = \frac{1 - \tanh(\xi)\sinh(\xi) + \cosh(\xi)}{2}$$
(51)

$$2q_1(\tilde{\mathbf{x}}) = 1 - \tanh(\xi)\sinh(\xi\tilde{\mathbf{x}}) + \cosh(\xi\tilde{\mathbf{x}})$$
(52)

La Figure 86 montre l'évolution des débits de sortie 1 et 2 en fonction de ξ dans le cas d'une résistance de sortie nulle.



Figure 86 : $q_1(L)$ en noir et $q_2(L)$ en rouge, pour une résistance de sortie nulle, en fonction de ξ .

Dans le cas où la résistance de la membrane est très grande devant celle des canaux $(\xi \ll 1)$, tout le fluide injecté à un débit Q circule dans le canal 1 et sort par la sortie 1. Le débit à la sortie 1 sera égal à 1 et celui à la sortie 2 sera 0. Tandis que dans le cas où la membrane est très perméable $(\xi \gg 1)$, il y aura une répartition identique du fluide dans les deux canaux et les débits q₁(L) et q₂(L) seront égaux à la moitié du débit injecté Q.

3.2 Caractérisations de la membrane du dispositif de séparation membranaire

Le dispositif utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse étant un dispositif commercial, il a semblé intéressant de caractériser les membranes vendues par le fournisseur. Il faut noter que le matériau polytétrafluoroéthylène (PTFE) est connu pour être hydrophobe mais les membranes utilisées ont été traitées, par un traitement non explicité par le fournisseur, de façon à les rendre hydrophiles.

Le premier type de caractérisation visait à décrire la morphologie des membranes grâce à des clichés en microscopie électronique à balayage (2.5.2). La Figure 87 présente les clichés obtenus pour une membrane hydrophile et une autre hydrophobe (fournies dans les deux cas par Dolomite).



Figure 87 : Photographie MEB d'une membrane : (a) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 1,4K fois, (b) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois, (c) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 1,4K fois (d) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 2,3K fois.

Cette figure montre que la membrane hydrophile (Figure 87 a et b) contient des pores avec des formes plutôt allongées tandis que ceux de la membrane hydrophobe (Figure 87 c et d) sont plutôt circulaires. Cela indique que la différence entre les deux types de membrane en PTFE (hydrophile et hydrophobe) n'est pas due qu'au traitement de la surface mais qu'elle se traduit aussi par un changement de la morphologie de la membrane. Les deux membranes disposent d'une répartition homogène des pores sur toute la surface, en revanche cette dispersion en fonction de l'épaisseur de la membrane n'a pas été étudiée.

La Figure 88 présente l'évolution de la morphologie de la membrane hydrophile après l'utilisation de cette dernière pendant 3 mois d'expérimentation et ayant été en contact avec différents fluides (eau pure, tensioactifs, saumure, décane).



Figure 88: Photographie MEB d'une membrane : (a) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 15 fois, (b) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 45 fois, (c) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone de passage du fluide (d) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone où il n'y a pas de passage de fluide

Les Figure 88.a et b dévoilent que la morphologie de la membrane change au niveau des zones de passage des fluides. Dans ces zones, la morphologie lisse des pores allongés (Figure 88.d) se transforme en une morphologie plus chaotique qui ressemble à des bourgeons (Figure 88.c).

La deuxième caractérisation des membranes concerne les angles de contact entre ces dernières et l'eau. Les photographies des gouttes d'eau déposées sur les différentes membranes sont présentées sur la Figure 89.



Figure 89 : Photographies acquises pour la mesure des angles de contact entre une goutte d'eau et la surface d'une membrane hydrophile neuve (a), d'une membrane hydrophile utilisée pendant 3 mois d'expérimentation (b) et d'une membrane hydrophobe neuve (c).

Les résultats d'angle de contact obtenus sont indiqués dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Angles de contact obtenus avec de l'eau pour différentes membranes

Membrane	Angle de contact (°)
Membrane hydrophile Dolomite neuve	43°
Membrane hydrophile Dolomite usée	47 ^d
Membrane hydrophobe Dolomite neuve	133

Les résultats sont cohérents avec la bibliographie⁷¹, les membranes hydrophiles ont des angles de contact inférieurs à 90° et celle hydrophobe un angle supérieur à 90°.

Les angles de contact entre les deux types de membranes (hydrophiles et hydrophobes) et le décane ont également été évalués. L'angle de contact entre membrane hydrophobe et le décane est de 14°. Ce résultat est cohérent avec la bibliographie⁷¹. Tandis que l'angle entre la membrane hydrophile et le décane est nul (la goutte d'huile s'étalant immédiatement après le dépôt (Figure 90)).

^c Angle de contact obtenu pendant les dix premières secondes après le dépôt de la goutte d'eau, cette valeur devient ensuite 0° parce que l'eau est absorbée par la membrane.



Figure 90 : (a) Photo acquise pour la mesure de l'angle de contact entre une goutte de décane et la surface d'une membrane hydrophile neuve, (b) photo montrant la goutte de décane absorbée par la membrane hydrophile.

Ce résultat est surprenant parce qu'on s'attend à des valeurs supérieures à 90°. Cela indique que le traitement effectué pour rendre le PTFE hydrophile ne lui fait pas perdre son affinité pour le décane. En revanche nous avons vérifié que la présence d'eau qui imprègne la membrane avant le dépôt d'une goutte de décane empêche le passage de la phase organique (la phase organique s'étale sur l'eau sans être aspirée (Figure 91).



Figure 91 : Photo montrant l'étalement d'un goutte de décane sur la membrane hydrophile imprégnée d'eau

C'est pour cela qu'il faut s'assurer pendant l'utilisation de ce dispositif pour séparer une phase aqueuse et une phase huile que la membrane est bien toujours en contact avec la phase aqueuse.

3.3 Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection monophasique

Après avoir présenté un modèle hydrodynamique simplifié du dispositif de séparation et caractérisé sa membrane, nous étudions désormais l'utilisation de ce dispositif au cours de

l'injection d'un fluide monophasique. Tout d'abord, l'impact de la mouillabilité de la membrane sur la perméabilité sera étudié, dans le cas de la membrane hydrophile (en présence d'eau), comme dans le cas de la membrane hydrophobe (en présence d'huile). Ensuite, l'effet du débit d'injection et de l'ajout d'une résistance en sortie 1 seront également évalués dans le cas de la membrane hydrophile. Finalement, l'effet des différents composés de la phase aqueuse (sels et tensioactif), sur le comportement de la membrane, sera étudié.

3.3.1 Impact de la mouillabilité de la membrane

Une comparaison entre la perméabilité d'une membrane hydrophile et celle d'une membrane hydrophobe a été effectuée. Pour cela de l'eau distillée est injectée dans le dispositif de séparation contenant la membrane hydrophile et un fluide organique (décane) est injecté dans le dispositif contenant la membrane hydrophobe. Aucune résistance n'a été ajoutée en sortie 1. La Figure 92 montre l'évolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif.



Figure 92 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif en utilisant une membrane hydrophile avec de l'eau (losange bleu) ou une membrane hydrophobe avec du décane (triangle vert). La droite rouge y=x représente le cas ou tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort en sortie 2.

La droite en rouge sur la Figure 92 représente le cas où tout ce qui est injecté à l'entrée du dispositif sort en sortie 2. Cette figure révèle que les débits des fluides récupérés en sortie 2 dans le cas d'une membrane hydrophile sont plus élevés que ceux récupérés dans le cas d'une membrane hydrophobe. Ces résultats permettent de dire que le la membrane hydrophile semble plus perméable à l'eau que la membrane hydrophobe ne l'est avec le décane.

Pour la suite de ce manuscrit, la membrane utilisée dans le dispositif de séparation membranaire est la membrane hydrophile.

3.3.2 Influence du débit d'injection

Afin d'étudier l'influence du débit d'injection, de l'eau distillée est injectée dans le dispositif de séparation membranaire à différents débits. Les fluides issus des sorties 1 et 2 sont collectés dans des flacons et pesés à l'aide d'une balance pour calculer le pourcentage d'eau récupéré dans chacune des deux sorties. Il faut noter que les tubes aux sorties du dispositif de séparation membranaire ont la même longueur et sont positionnés à la même hauteur par rapport à la paillasse (afin d'assurer l'hypothèse P = 0 en sortie 2 et en sortie du capillaire situé en sortie 1).

La Figure 93 présente le pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 en fonction du débit d'injection.



Figure 93 : Evolution du pourcentage d'eau récupéré en sortie 2 en fonction du débit d'injection du fluide

Le volume d'eau récupéré en sortie 2 est toujours aux alentours de 50 % du volume injecté dans l'entrée du dispositif quel que soit le débit d'injection. Cela permet de montrer que la résistance de la membrane hydrophile est faible devant celle des canaux ($\xi \gg 1$). C'est pour cela qu'il y a une répartition équivalente du fluide dans les deux canaux (S1 et S2) et que les débits q₁(L) et q₂(L) sont égaux à la moitié du débit injecté.

3.3.3 Influence de l'ajout d'une résistance en sortie

L'influence de l'ajout d'une résistance en sortie 1 a été étudiée. Pour cela, un tube en PEEK de 12 cm de longueur et 130 μ m de diamètre interne a été connecté en sortie 1. Ce tube permet d'appliquer une résistance à la sortie 1 de 1,71.10¹³ Pa.s.m⁻³, cette résistance étant calculée par l'équation suivante en prenant l'eau comme fluide injecté :

$$R_{Tube} = \frac{8 \times \eta_{fluide} \times L}{\pi \times R^4}$$
(53)

Avec η_{fluide} la viscosité du fluide en Pa.s, L la longueur du tube en m et R le rayon du canal en m.

Ensuite, de l'eau distillée a été injectée à différents débits dans le dispositif de séparation membranaire. La Figure 94 présente l'impact de l'ajout d'une résistance en sortie 1 sur le débit du fluide récupéré en sortie 2 par rapport au débit du fluide injecté.



Figure 94 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction du débit du fluide injecté à l'entrée du dispositif sans résistance en sortie 1 (triangles verts) ou avec résistance (losanges bleus).
La droite rouge y=x représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2 ; et la droite mauve y=x/2 représente le cas où la membrane de séparation a une forte perméabilité.

D'après la Figure 94, plus de 90 % de la phase aqueuse injectée s'écoule par la sortie 2. Donc l'ajout de la résistance à la sortie 1 a favorisé le passage de l'eau à travers la membrane. Cette observation peut être intéressante par la suite dans le cas où la quantité d'eau récupérée en sortie 2 n'est pas suffisante pour assurer l'analyse des composés d'intérêt (tensioactifs). En ajoutant une résistance appropriée, il sera possible d'augmenter la quantité de phase aqueuse produite en sortie 2. En revanche, la résistance ajoutée ne doit pas dépasser une valeur critique comme expliqué dans le chapitre 1 (*cf.* partie 1.5.2b), car l'ajout d'une résistance augmente la perte de charge et donc la pression dans le canal 1. Cette valeur, déterminée dans la suite du manuscrit, est directement liée à la pression capillaire critique à partir de laquelle la phase organique passera à travers la membrane.

3.3.4 Influence du fluide injecté

Après avoir étudié l'impact d'une résistance en sortie 1, l'influence de différents composés chimiques susceptibles de se trouver dans les effluents de coreflood, a été étudié. Ces expériences ont été réalisées avec la même résistance que celle présentée dans la partie précédente (1,71.10¹³ Pa.s.m⁻³).

La Figure 95 montre l'évolution du débit du fluide récupéré en sortie 2 par rapport au débit du fluide injecté en entrée pour différentes solutions aqueuses. Les solutions utilisées sont : de l'eau distillée, une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L, une solution aqueuse contenant du SDBS à 8 g/L et une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L et du SDBS à 8 g/L.



Figure 95 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif avec une résistance en sortie 1 pour différents fluides : eau distillée (triangles verts), une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L (losanges bleus), une solution

aqueuse contenant du SDBS (Tensioactif) à 8 g/L (croix violettes) et une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L et du SDBS à 8 g/L (étoiles bleues). La droite rouge y=x représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2.

Ces résultats illustrent le fait que quel que soit le fluide aqueux injecté, en présence de la résistance de $1,71.10^{13}$ Pa.s.m⁻³ à la sortie 1, $90\pm5\%$ du fluide injecté est récupéré en sortie 2 pour des débits d'injection compris entre 1 et 10 mL/h. Par conséquent, il n'y a pas d'influence de la composition de la phase aqueuse sur le volume qui est récupéré en sortie 2, pour les compositions testées. Ce résultat est attendu par le fait que les solutés étudiés ne modifient pas fortement la viscosité de la solution injectée. En revanche, ce résultat montre qu'il n'y a pas d'encrassement significatif de la membrane avec les différentes compositions testées.

Pour se rapprocher du cas des effluents de corefloods pour lesquels nous nous plaçons en système Winsor I par dilution (émulsion du type huile dans eau), il est indispensable de tester le dispositif de séparation membranaire avec l'injection d'une émulsion. Pour cela, dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons à la caractérisation du dispositif de séparation membranaire avec l'injection de différentes émulsions.

3.4 Caractérisation du dispositif de séparation avec un fluide diphasique (système modèle)

Les fluides diphasiques utilisés sont des émulsions directes du type huile dans eau (H/E) créées par des puces microfluidiques de types capillaires imbriqués (*cf.* Chapitre 2 partie 2.2.2). Ces émulsions ont pour objectif de représenter de façon simplifiée et maîtrisée les effluents issus des expérimentations de corefloods afin de caractériser le montage. En effet, les émulsions modèles réalisées avec le montage de capillaires imbriqués tendent vers la monodispersité, contrairement aux effluents fortement polydisperses issus de corefloods.

Dans la suite, l'efficacité de la séparation des émulsions à différents débits d'injection est étudiée. De plus, l'influence du ratio débit d'eau/débit d'huile des émulsions injectées, sur la séparation de la membrane, est détaillée. Et finalement, l'influence de la tension interfaciale sur la qualité de la séparation est expliquée. La Figure 96 présente le montage expérimental de référence utilisé pour les expériences de cette partie.



Figure 96 : Schéma du montage expérimental de référence comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire.

Ce montage comporte une puce de capillaires imbriqués permettant la création des émulsions d'huile dans l'eau dont la taille des gouttelettes d'huile est de l'ordre de 500 - 680 μ m. La première puce est connectée au dispositif de séparation membranaire permettant la séparation de l'émulsion injectée à son entrée.

3.4.1 Influence du débit d'injection

Afin d'étudier l'influence du débit d'injection des émulsions sur l'efficacité de la séparation, des émulsions H/E, dont le ratio volumique eau/huile est égal à 2, sont injectées dans le dispositif de séparation avec la membrane hydrophile à 3 débits différents : 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h. La phase aqueuse de l'émulsion est constituée d'eau distillée, de SDBS à 8 g/L de NaCl à 5 g/L et de 5 % du volume total d'isobutanol tandis que la phase organique est constituée de décane coloré avec du rouge organol. Le rouge organol est utilisé pour faciliter la visualisation et la différenciation entre la phase organique et la phase aqueuse. La taille des gouttelettes d'huile générées par ce système est de l'ordre de 500-550 μ m. Après l'injection de l'émulsion dans le dispositif de séparation, les fluides obtenus dans les deux sorties sont collectés dans des petits flacons. La Figure 97 présente les flacons remplis par les fluides collectés dans les sorties 1 et 2 (voir Figure 96) aux débits 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h pendant 3 heures, 2 heures et 1 heure respectivement.



Figure 97 : Photographie des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système modèle, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)

Les trois flacons correspondant à la sortie 2 ne contiennent qu'une seule phase de couleur rose pâle, tandis que les flacons correspondant à la sortie 1 contiennent deux phases : une phase surnageante huileuse de couleur rouge et une phase sédimentée aqueuse de couleur rose.

Afin de déterminer la composition de chacune des phases, des titrages par la méthode « Karl Fischer » ont été effectués. Les teneurs en eau mesurées par ces titrages sont présentées sur la Figure 98.



Figure 98 : Teneurs en eau des effluents collectés mesurés par titrages Karl Fischer pour la phase aqueuse (triangle vert) et la phase organique (croix violette) initialement injectées pour la création des émulsions, les phases récupérées en sortie 2 (losanges bleus) et les phases surnageantes (carrés rouges) récupérées en sortie 1 aux trois débits d'injection (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)

D'après la Figure 98, les phases roses récupérées dans les flacons de la sortie 2 sont à plus de 86 $\%_{massique}$ constituées d'eau tandis que les surnageantes, de couleur rouge, récupérées dans les flacons de la sortie 1 ne contiennent pas d'eau (< à 1 $\%_{massique}$). Par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la phase aqueuse (92 ± 10 $\%_{massique}$) et huileuse (0 $\%_{massique}$) initialement injectées pour créer l'émulsion, on peut conclure que les phases de couleur rose sont très majoritairement constituées d'eau et celles de couleur rouge sont du décane + rouge organol. La coloration rose de la phase aqueuse est vraisemblablement due à la solubilisation partielle du rouge organol dans les micelles formées par les tensioactifs.

Ces expériences ont été effectuées avec plusieurs phases aqueuses de salinités différentes. Entre 0 et 15 g/L de NaCl, la séparation a été efficace quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, à savoir que l'on récupère une phase aqueuse sans huile dans la sortie 2.

3.4.2 Influence du ratio volumique eau/huile injecté

Afin de quantifier le pourcentage d'eau qui reste dans le canal principal et sort par la sortie 1 avec la phase huile et connaître l'impact du ratio volumique eau/huile initial sur la répartition de la phase aqueuse entre les deux sorties, plusieurs expériences ont été menées. Une puce microfluidique de type capillaire imbriqué a été utilisée pour la création des émulsions de décane (coloré avec du rouge organol) dans l'eau contenant 8 g/L de SDBS (tensioactif), 5 g/L de NaCl et de 5 % du volume total d'isobutanol. Le débit de la phase aqueuse et du décane ont été adaptés pour faire varier le ratio volumique eau/huile, tout en conservant un débit d'injection constant de 6 mL/h (Figure 99).



Figure 99 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées pour étudier l'influence du ratio volumique eau/huile sur la séparation.

La Figure 100 illustre le pourcentage massique d'eau récupéré en sortie 1 par rapport au volume initial d'eau injecté à l'entrée en fonction du ratio débit d'eau/débit du décane pour une même configuration des 2 tubes de sortie du dispositif de séparation membranaire.



Figure 100 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 1 par rapport au volume initial d'eau injecté à l'entrée en fonction du ratio Débit d'eau/Débit du décane

Le pourcentage d'eau récupéré en sortie 1 est égal à $4,1\pm0,3\%_{massique}$ quel que soit le ratio volumique eau/huile injecté. Ce résultat prouve que le ratio n'a pas d'influence sur la séparation de la phase aqueuse et que, quel que soit ce ratio (entre 1 et 5), le pourcentage d'eau qui reste dans le canal principal et sort par la sortie 1 est toujours le même par rapport au volume d'eau injecté à l'entrée.

Il faut noter que certaines photographies de ce manuscrit (exemple : Figure 93) peuvent montrer des volumes d'eau plus élevés que le pourcentage trouvé dans la partie cidessus (4%). Cette observation provient de l'influence de la position relative des deux tubes de sortie du dispositif de séparation. En effet, dans le cas où la hauteur (par rapport à la paillasse) à laquelle est positionnée la sortie de l'un des tubes est inférieure à celle de l'autre tube, cela pourra favoriser la récupération d'un volume de fluide plus important dans la sortie ou le tube est plus bas (la pression dans les deux sorties n'est plus complètement égale). De plus, un contact entre le tube d'une des sorties et la paroi du flacon de récupération pourra favoriser la récupération d'un volume plus important dans ce flacon. Pour toutes ces raisons, la hauteur des tubes de sortie ainsi que la perte de charge engendrée à l'une des sorties doivent être prises en compte avant l'utilisation du dispositif de séparation membranaire. Cela est lié à la très faible résistance hydraulique du système de séparation Dolomite : la moindre différence de pression (hydrostatique notamment) entre les sorties peut modifier les écoulements. La Figure 101 présente la bonne configuration à prendre pour une utilisation correcte du dispositif de séparation membranaire.



Figure 101 : Photo montrant la bonne configuration à prendre pour une utilisation correcte du dispositif de séparation membranaire Dolomite

3.4.3 Influence de la tension interfaciale (IFT)

Le dernier paramètre étudié dans cette partie est l'influence de la tension interfaciale entre une phase aqueuse et le décane sur l'efficacité du dispositif de séparation. Les différents systèmes testés pour cette étude sont les suivants :

- Eau – Décane

Chapitre 3

- Eau + SDBS à 4 g/L Décane
- Eau + SDBS à 16 g/L Décane

Des émulsions ont été créées et injectées dans le dispositif de séparation membranaire. Ensuite, l'injection est arrêtée afin d'immobiliser les fluides dans le dispositif, et la sortie 1 est fermée (Figure 102).



Figure 102 : Schéma du montage expérimental comprenant la source de pression et le dispositif de séparation membranaire contenant une émulsion (huile en rouge et eau en bleu) et avec la sortie 1 bouchée.

Enfin, différents paliers de pression sont appliqués à l'entrée du dispositif. Ainsi, l'émulsion ne peut s'écouler qu'à travers la membrane. La pression pour laquelle le décane passe par la membrane a été relevée à l'aide d'observations à la loupe binoculaire (Figure 103).



Figure 103 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) avant l'application d'une pression à l'entrée, (b) après
l'application d'une pression à l'entrée sans passage de l'huile par la membrane hydrophile et (c) après l'application d'une pression à l'entrée avec passage de l'huile par la membrane hydrophile.

Il faut noter que l'observation de la membrane à l'aide de la loupe binoculaire permet aussi de s'assurer que la membrane est fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de trous. Cette observation est très intéressante parce que la présence de trous (Figure 104.b) dans la membrane peut modifier son comportement. En effet, en présence d'un trou, toute la phase organique peut passer par ce trou de façon très visible et à des pressions inférieures à celles pouvant être obtenues avec une membrane sans trous. Cela modifie donc la détermination de la pression critique.



Figure 104 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) membrane fonctionnelle et (b) membrane contenant un trou (dans le cercle rouge)

Les résultats de ces expériences démontrent que la pression de passage pour un système sans tensioactifs est entre 1300 et 1400 mBar, tandis que cette pression diminue à une valeur entre 200 et 250 mBar pour le système à 4 g/L de SDBS et elle continue de baisser jusqu'à une valeur entre 100 et 150 mBar pour le système à 16 g/L de tensioactif.

Tableau 8 : Pression de passage de la phase organique par la membrane hydrophile enfonction de la concentration du SDBS pour le système eau-décane.

Concentration SDBS (g/L)	Intervalle de la pression de passage (mBar)
0	1300-1400
4	200-250
16	100-150

Les tensions interfaciales des différents systèmes ont été mesurées à l'aide d'un appareil à goutte tournante (spinning drop) SDT Krüss, et sont présentées sur la Figure 105.



Figure 105 : Evolution de la tension interfaciale entre l'eau et le décane en fonction de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse

La tension interfaciale diminue en fonction de la concentration du SDBS : elle passe de $35,7\pm0,2^d$ mN/m pour une solution sans tensioactif à $3,63\pm0,02^d$ mN/m pour 4 g/L de SDBS et à $1,43\pm0,06^d$ mN/m pour 16 g/L.

^d Ecart-type de la moyenne entre 2 valeurs.

La pression capillaire est reliée à la tension interfaciale des fluides selon l'équation $P_c = \frac{2\gamma}{r}$ avec P_c la pression capillaire (Pa), γ la tension interfaciale (N/m) et r le rayon des pores de la membrane (m). Ainsi, pour un diamètre de pore constant, en première approximation, la pression capillaire est proportionnelle à l'IFT. La Figure 106 présente l'évolution de la pression de passage, correspondant en théorie à la pression capillaire, en fonction de la tension interfaciale.



Figure 106 : Evolution de la pression de passage du décane en fonction de la tension interfaciale et la fonction affine de régression linéaire décrivant cette évolution

L'ajustement des données par une droite affine permet d'obtenir un coefficient directeur de $4*10^6$ et une ordonnée à l'origine 8505. Nous n'avons pas comme attendu une relation strictement linéaire entre la pression capillaire et la tension interfaciale. Cependant, si on néglige l'ordonnée à l'origine, le coefficient directeur nous permet de calculer un diamètre de pores moyen de 1 µm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle indiquée par le fournisseur du dispositif (2µm) et en cohérence avec les valeurs des clichés de microscopie électronique à balayage. Concernant l'ordonnée à l'origine, cela semble être un seuil de surpression acceptée par le système avant le passage de l'huile au travers de la membrane. Cette surpression est de 85 mBar selon le modèle d'ajustement proposé, mais il faudrait réaliser beaucoup plus d'expériences pour confirmer.

Ce résultat est très important pour la suite, parce qu'il faut toujours opérer le système à une pression inférieure à « $4*10^6$ x IFT + 8505 » Pa sous peine de constater le passage de l'huile en sortie 2.

3.5 Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection diphasique du système réel

Finalement, le dispositif de séparation membranaire est testé avec des émulsions générées avec les fluides du système réel (Eau-IOS/AGES-Pétrole). Comme précédemment, ces émulsions sont créées par des puces microfluidiques de type capillaires imbriqués, afin d'être représentatives des effluents des expérimentations corefloods en terme de composition chimique, tout en ayant une distribution de forme et de taille (525 – 560 µm) beaucoup plus homogène et un ratio volumique eau/huile fixe. Les émulsions H/E sont créées avec une puce microfluidique du type capillaires imbriqués, avec un ratio volumique eau/huile égal à 2, et sont injectées dans le dispositif de séparation à 3 débits différents : 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h. La phase aqueuse de l'émulsion est constituée d'eau et d'un mélange IOS-AGES (tensioactifs industriels) à 12 g/L sans sel tandis que la phase organique est constituée de pétrole brut « Arabian Light ». Après l'injection de l'émulsion dans le dispositif de séparation, les fluides obtenus dans les deux sorties sont collectés dans des petits flacons (Figure 107).



Figure 107 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées dans le cas du système réel (Eau/IOS-AGES/Arabian light) pour l'étude de l'efficacité du dispositif de séparation.

La Figure 108 montre une photographie de la partie supérieure du dispositif de séparation pendant la réalisation de cette expérience.



Figure 108 : Photographie du dispositif de séparation membranaire en cours de manipulation (à gauche) et d'un zoom de la fenêtre d'observation du disposition (à droite)

On observe clairement au niveau de la fenêtre de visualisation que l'espacement entre deux gouttelettes de pétrole diminue à mesure que l'émulsion progresse au sein du dispositif. Il y a donc bien un appauvrissement progressif en phase aqueuse au contact de la membrane tout au long du trajet de l'émulsion.

La Figure 109 présente les flacons remplis par les fluides collectés dans les sorties 1 et 2 aux trois débits différents.



Figure 109 : Photographies des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système réel, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés : 1,5 mL/h (a) ; 4,5 mL/h (b) et 10,5 mL/h (c)

Les trois flacons correspondant aux sorties 2 ne contiennent qu'une seule phase transparente, tandis que les flacons des sorties 1 contiennent deux phases dont l'une est transparente et l'autre noire. Les fluides récupérés en sortie 2 ont été titrés en Karl Fischer et la teneur en eau mesurée est toujours supérieure à 90% _{massique}. Ces résultats prouvent que la membrane effectue une séparation efficace et permet l'obtention d'une solution aqueuse suffisamment pure (sans huile), en sortie 2, pour être analysée par la suite. Ces observations ont été confirmées avec une phase aqueuse ayant une salinité de 35 g/L de NaCl.

En conclusion, la séparation s'avère efficace tant avec des fluides modèles que réels. Par ailleurs, pour l'utilisation du dispositif de séparation, il n'est pas nécessaire d'ajouter de résistance en sortie 1 parce que la séparation est satisfaisante pour notre objectif.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle hydrodynamique du dispositif de séparation membranaire, commercialisé par Dolomite®, a été proposé. Ce modèle est applicable en utilisant les trois hypothèses suivantes : avoir un profil d'écoulement type « Poiseuille », appliquer l'analogie électrique-hydraulique et vérifier l'hypothèse de lubrification pour l'écoulement dans le dispositif.

Dans un second temps, les caractéristiques de la membrane hydrophile ont été présentées. Cette membrane possède des pores de morphologie allongée qui vieillissent avec l'utilisation. Il est important de noter que même si cette membrane est hydrophile, elle permet le passage de phases organiques comme le décane, dans la mesure où elle n'a pas été en contact au préalable avec une phase aqueuse. En conséquence, il faut veiller à ce que les fluides qui entrent dans le dispositif de séparation contiennent une phase aqueuse majoritaire.

De plus, il a été démontré que le dispositif dans sa version hydrophile est plus efficace que dans sa version hydrophobe. En effet, la membrane hydrophile est très perméable à l'eau, ou bien possède une résistance très faible à l'eau qui permet de séparer en deux une phase aqueuse injectée dans l'entrée du dispositif quel que soit le débit d'injection de cette phase.

La possibilité d'ajouter une résistance en sortie 1 pour accroître la quantité d'eau traversant la membrane a été démontrée. Cette astuce pourra être utilisée s'il est nécessaire d'augmenter le volume d'eau récupéré en sortie 2. Toutefois, il a été noté qu'un certain

nombre de précautions opératoires sont nécessaires (même hauteurs des tubes des deux sorties, absence de contact avec récipient de collecte des fluides et absence de trous dans la membrane de séparation). Il a été également prouvé que l'efficacité de séparation ne dépend pas de la composition de la phase aqueuse (présence de sel, de tensioactif...).

Le dispositif de séparation membranaire a montré son efficacité pour séparer des émulsions formées à partir de fluides modèles (solution aqueuse de SDBS et décane) ou réels (solutions de tensioactifs IOS/AGES et pétrole brut), quel que soit le débit d'injection de l'émulsion entre 1,5 et 10,5 mL/h, et sans nécessité d'ajouter une résistance à la sortie 1. Néanmoins, une résistance à la sortie 1 pourra être ajoutée en cas de nécessité d'une meilleure séparation. Dans ce cas-là, il faut connaitre la tension interfaciale. Et ainsi, la pression de la résistance à ne pas dépasser est égale à $4*10^6$ x IFT + 8505 Pa.

Enfin, il a pu être mis en évidence que l'efficacité de la séparation ne dépend ni de la fraction volumique eau/huile (entre 1 et 5) ni de la salinité de la phase aqueuse (< à 15 g/L).