

Phénomène de transfert dans une dispersion colloïdale : application à l'étude de la compaction d'un dépôt

P. Bacchin, M. Meireles and P. Aimar

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Université Paul Sabatier

118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France

Tel : +33-5-6155-8163; Fax : +33-5-6155-6139

bacchin@chimie.ups-tlse.fr, meireles@chimie.ups-tlse.fr, aimar@chimie.ups-tlse.fr

1 Introduction

Une suspension colloïdale concentrée présente un caractère complexe de part la présence d'interactions solide/liquide/solide de nature différente d'un point de vue qualitatif (attraction, répulsion, mouvement Brownien) et quantitatif (courte et longue portée). Cette complexité engendre suivant la fraction volumique et l'intensité de ces interactions multi-corps des comportements de phase dispersée tout à fait différents en terme de perméabilité, diffusivité, ou résistance à la compression. Ces propriétés peuvent avoir alors des conséquences importantes sur le fonctionnement de procédé étant amené à disperser, concentrer ou à déposer le solide dispersé dans un fluide. Ce type de problème se rencontre alors dans des procédés de dépôt (procédé sol-gel, codéposition électrochimique ...), de polymérisation, de cristallisation, de séchage (évaporation), de centrifugation ou de filtration. Il est alors nécessaire de traduire l'effet des propriétés de la dispersion colloïdale sur les phénomènes de transfert qui limitent le fonctionnement d'un procédé.

La complexité d'une dispersion colloïdale peut se décrire qualitativement par le biais d'un diagramme de phase (chapitre 2). Deux propriétés de la dispersion, la pression osmotique et le coefficient hydrodynamique, peuvent permettre de traduire de façon continue depuis l'état dilué, concentré puis compacté les propriétés de la dispersion (chapitre 3). Ces caractéristiques permettent alors de déduire la diffusivité de la dispersion qui est responsable des phénomènes de transfert au sein de la dispersion qui permettent d'expliquer la compaction d'un dépôt (chapitre 4). Ce papier détaille en particulier l'utilisation qui peut être faite de la pression osmotique et du coefficient hydrodynamique pour l'étude du transfert dans un dépôt (chapitre 5).

2 Diagramme de phase

La description qualitative d'une dispersion par un diagramme de phase permet de représenter la complexité d'une dispersion colloïdale concentrée. En effet, différentes phases peuvent être distinguées suivant la concentration de la dispersion et sa stabilité :

- une phase gaz où la dispersion se comporte comme une suspension de sphères dures pour laquelle la composante entropique due à l'agitation thermique contrôle les propriétés de la suspension
- une phase verre où la concentration plus importante provoque dans la dispersion une organisation des particules en un réseau de particules en interactions répulsives ordonné (cristal colloïdal) ou désordonné (verre colloïdal). Ce phénomène se traduit par une croissance de la pression osmotique avec la fraction volumique plus importante et par un coefficient de diffusion collective élevé.
- une phase solide qui résulte de la compression de la phase verre au delà de la barrière de potentiel répulsive entre les particules. Après cette transition irréversible, les particules sont en interactions attractives voire en contact. Le

réseau se compacte alors en fonction de la pression de compression pour adopter la fraction volumique maximum.

- une phase gel où le réseau de particule est percolé par des interactions attractives. Cette attraction peut avoir lieu avec des portées relativement importantes entre particules (sans contact) et générer des structures fractales ouvertes. Théoriquement, la phase gel peut s'expliquer par des maximums locaux de pression osmotique avec la fraction volumique (décomposition spinodale locale). Physiquement, un gel est donc caractérisé par une très faible fraction volumique et une certaine réversibilité à des échelles de temps longues (le minimum attractif peut être de l'ordre du kT)

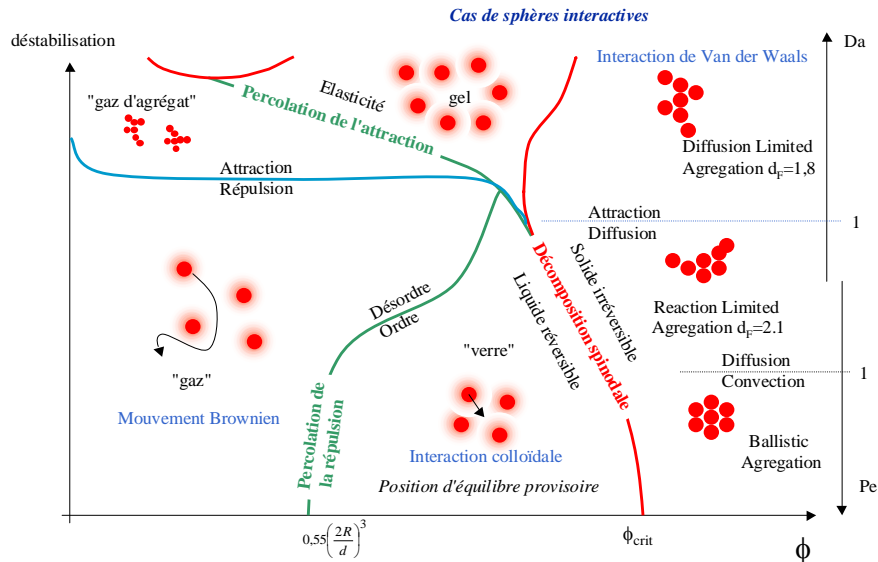


Figure 1 : Diagramme de phase d'une dispersion colloïdale

Ce diagramme de phase permet de décrire qualitativement les propriétés des suspensions colloïdales concentrées. Cependant, il est nécessaire d'avoir des caractéristiques de la suspension qui permettent de traduire quantitativement ces propriétés et de les relier à des propriétés de transfert ; ceci afin d'étudier le transfert de solvant à travers les dispersions (perméation ou expression du solvant) mais aussi le transfert de matière dans la dispersion (concentration et compaction de la matière).

3 Pression osmotique et coefficient hydrodynamique

Deux propriétés et leurs évolutions avec la fraction volumique permettent de caractériser les différentes phases présentées ci-dessus.

- la pression osmotique (relative à l'affinité de l'eau pour la dispersion concentrée) combinée à la pression de compression (relative à la compression de la dispersion déposée) afin de décrire de façon continue sous le terme de « pression du solide » à la fois la difficulté de l'extraction d'eau de la dispersion et la résistance à la surconcentration de la phase solide dispersée.
- Le coefficient hydrodynamique qui traduit le mouvement relatif eau / particule engendré par un champ de force externe

Ces propriétés, à la fois accessibles expérimentalement et par le calcul, permettent à elles seules de décrire les propriétés d'une suspension colloïdale liées à la filtration frontale : le coefficient hydrodynamique étant relatif aux interactions **hydrodynamique** entre le solide accumulé et le flux de perméation et la « pression du solide » relative à l'**équilibre** entre le liquide et le solide.

3.1 La « pression du solide »

La présence d'un solide dispersé dans un liquide peut se traduire par une pression tout comme la présence de molécules dans le vide est représentée par la pression d'un gaz. De la même façon qu'un gaz, ce terme de pression est relatif à la fois à l'aptitude de la suspension à l'expansion ou à la résistance de la suspension à une réduction de volume. Suivant la fraction volumique en solide, cette « pression de solide » peut être due à des phénomènes de diffusion ou d'interactions de surface de nature réversible (pression osmotique) ou à des phénomènes de friction entre particules solides (pression de compression). Ce terme « pression de solide », noté Π et utilisé pour rendre compte à la fois de la pression osmotique et de la pression de compaction, permet de noter que la pression de solide est directement liée à la fraction volumique de solide et de la différencier tout en notant sa complémentarité avec la pression du liquide (la pression statique). La « pression de solide » en fonction de la fraction volumique traduit l'équilibre solide/liquide dans la suspension ; tout comme un graphe $y=f(x)$ traduit un équilibre liquide-vapeur. Pour des valeurs de fraction volumique inférieure à la fraction critique, la courbe représente la pression osmotique phénomène thermodynamique réversible (accumulation réversible d'énergie) qui est aussi relatif à l'activité de l'eau dans la suspension : Π est la pression qui retient le solvant dans la suspension. Pour des fractions volumiques supérieures à la fraction volumique critique, la pression mesurée n'est plus une pression osmotique au sens thermodynamique. Ce phénomène est irréversible (dissipation d'énergie par friction entre particules), une baisse de pression ne permet pas de retourner forcément à des fractions volumiques plus faibles. Ce terme s'apparente alors à une pression de compression qui peut être traduite de façon classique en fonction de la fraction volumique par une loi puissance [1]

$$\Pi = \Pi_{crit} \left(\frac{1 - \frac{\phi_{crit}}{\phi_{cp}}}{1 - \frac{\phi}{\phi_{cp}}} \right)^{1/m} \quad (1)$$

Ce type d'expression permet d'avoir une continuité avec la pression osmotique de la dispersion pour les conditions critiques (fraction volumique et pression osmotique) et une limite infinie pour des fractions relatives à la fraction volumique "close packed". L'exposant m dans cette relation est relatif à la compressibilité du dépôt : une faible valeur de m signifie une faible compressibilité c'est à dire une pression de solide augmentant rapidement avec la fraction volumique. Cette compressibilité peut intégrer des propriétés physiques des particules dispersées du type : rugosité, déformabilité, adhérence ...

Théoriquement, la pression osmotique d'une suspension peut être calculée en ajoutant les contributions de l'entropie (mouvement brownien), des interactions de surface électrostatique et de Van der Waals [2,3]. Ces dernières contributions sont fortement dépendantes des interactions de surface et donc des paramètres de type force ionique et charge de surface (calculs détaillés en [1]). La pression de compression reflète les interactions entre le solide de la suspension au contact (forces de friction). A titre d'exemple, le tracé de la pression du solide pour des sphères en interactions fait apparaître les différentes phases détaillées ci-dessus :

- pour une fraction volumique de 0,007, l'inflexion dans la courbe est relative à la transition ordre/désordre dans la suspension : pour des fractions volumiques supérieures à cette fraction volumique, la répulsion entre les particules crée un réseau de particules en répulsion qui augmente de façon significative la pression osmotique du milieu.

- pour une fraction volumique de 0,64 on note un maximum de pression osmotique relatif à une décomposition spinodale liée à la formation d'un solide (transition verre-solide).

Au-delà de cette valeur, la pression du solide est relative à la pression de compression d'un dépôt présenté sur la figure suivante pour trois valeurs différentes de compressibilité.

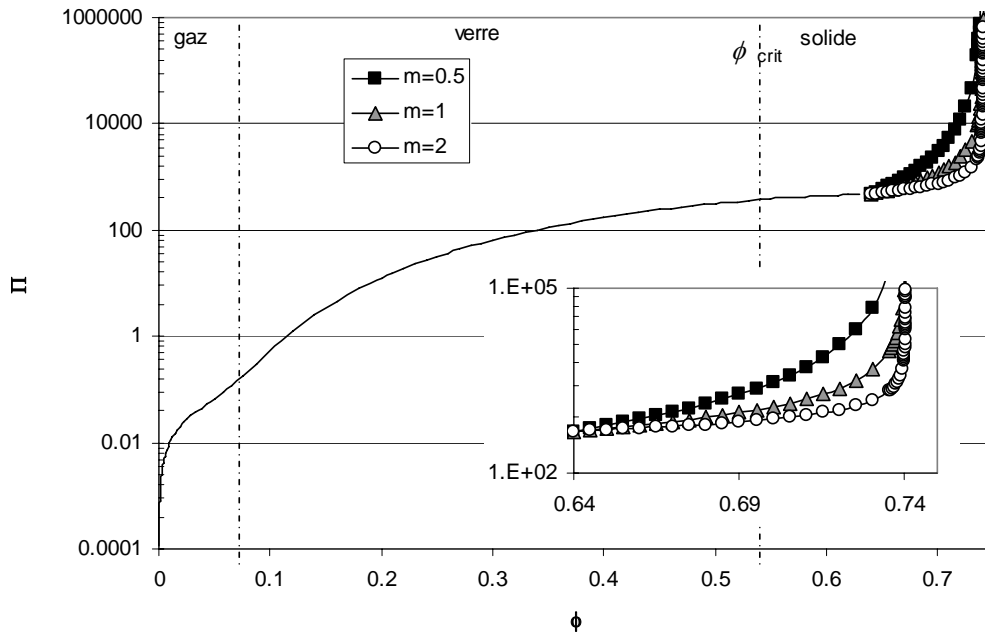


Figure 2: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique. Les différentes phases de la suspension colloïdale apparaissent en fonction de la fraction volumique. Calculs d'après [1].

Expérimentalement, différentes techniques permettent de déterminer la pression osmotique et/ou de compression. Il est intéressant de noter que la mesure se fait de manière continue sans différence entre pression osmotique et pression de compression. La seule façon de déterminer la fraction volumique critique et donc le passage d'une pression osmotique à une pression de compression est une détermination de réversibilité [4].

3.2 Le coefficient hydrodynamique

Le coefficient hydrodynamique représente le rapport de la vitesse de sédimentation de la suspension à une fraction volumique donnée sur la vitesse de sédimentation en régime dilué. Ce coefficient est donc inversement proportionnel à la fonction de correction de la loi de Stokes. Ce coefficient traduit le mouvement relatif des particules dans un champ de force externe (gravité, champ de vitesse uniforme). Expérimentalement, le coefficient hydrodynamique peut se déterminer par des mesures de vitesse de sédimentation (ou centrifugation) dans les milieux concentrés. Théoriquement, l'évolution de ce coefficient s'exprime avec des fonctions mathématiques (voir figure 4).

3.3 Une propriété relative : la diffusion

Lors de l'étude du transfert de matière, une propriété dont l'importance est capitale est la diffusion : cette propriété permet de traduire le transfert de matière dans un gradient de concentration. Pour une dispersion colloïdale, la diffusion collective des particules dans un gradient de concentration peut être déduite de la loi de Stokes Einstein reliant la diffusion au coefficient hydrodynamique, K , et à la pression osmotique, Π :

$$\frac{D(\phi)}{D_b} d\phi = K(\phi) d\Pi^* \text{ avec } \Pi^* = \Pi \frac{V_p}{k_B T} \quad (2)$$

La diffusion est alors dépendante d'une propriété d'équilibre (la pression du solide) et du coefficient hydrodynamique relative à l'écoulement de la dispersion dans un champ de vitesse uniforme (sédimentation). Pour la phase liquide (phases gaz et verre), en plus de la contribution entropique, la diffusion est fortement dépendante des interactions répulsives (qui augmente le caractère diffusif de la dispersion) et des attractions (qui réduisent la diffusion jusqu'à une valeur nulle lors de la transition liquide/solide. Au-delà de la fraction volumique critique, la diffusion est relative à la diffusivité de filtration définie dans des études traitant de la compaction de gâteau compressible as «a filtration diffusivity» [5,6]. La diffusion qui combine les deux propriétés précédentes est à la base de la description, dans le chapitre suivant, des phénomènes de transfert dans la dispersion à la fois lors de l'accumulation dans la couche polarisée et lors de la compaction dans un dépôt.

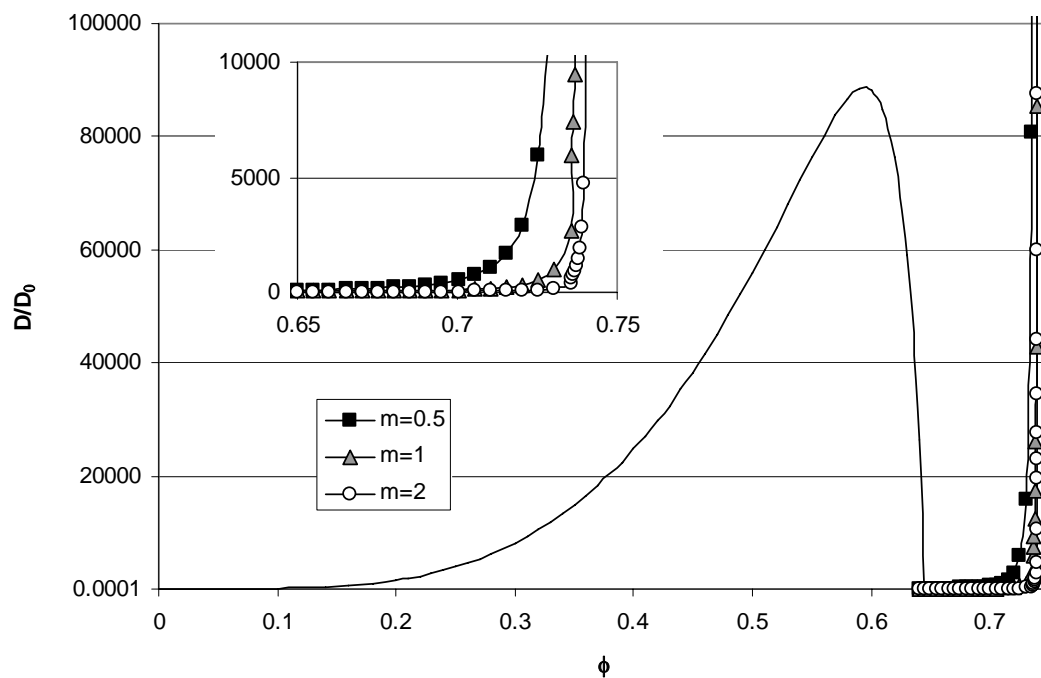


Figure 3 : Variation de la diffusion avec la fraction volumique

4 Transfert dans une suspension colloïdale

Par définition, un procédé physico-chimique qui transforme de la matière fonctionne toujours hors équilibre et donc nécessite un transfert de la matière. L'étude du transfert est donc une étape incontournable pour la description et l'optimisation d'un procédé. Le transfert de la matière pour s'adapter aux spécificités des dispersions colloïdales doit intégrer une complexité supplémentaire due aux variations de propriétés de transport avec la fraction volumique.

De façon générale, un transfert comporte un terme de type diffusif, transport dans un gradient de concentration et un terme de type convectif, transport proportionnel à la concentration. L'équation de transfert générale est ici appliquée au cas de la filtration où la vitesse de convection représente la vitesse de perméation à la surface d'une membrane. Dans le chapitre 4.1. et 4.2., le transfert de matière est décrit par une équation de type convection-diffusion dans une dispersion de solide dans un liquide et une équation de type convection-compression dans un milieu poreux. En 4.3, la similarité de ces équations et des conséquences est discutée.

4.1 Equilibre diffusion-convection dans une couche polarisée

Dans une couche polarisée, l'équilibre entre diffusion, D , et convection (flux de perméation), J , conduit au bilan sur la fraction volumique, ϕ , suivant x :

$$J\phi - D(\phi)\frac{d\phi}{dx} = 0 \quad (3)$$

La loi de Stokes-Einstein (eq. 1) pour la diffusion qui relie la diffusion à la pression osmotique et au coefficient hydrodynamique conduit à l'écriture suivante de l'équilibre :

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad (4)$$

Cette équation régit le profil de concentration dans la couche de polarisation et donc la concentration à la membrane pour une filtration donnée traduite par un nombre de Péclet. Le nombre de Péclet est l'intégrale du premier terme de l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** :

$$Pe = \frac{J\delta}{D_0} = \int_{\Pi_b^*}^{\Pi_m^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad (5)$$

où δ est l'épaisseur de la couche polarisée représentant la zone dans laquelle la fraction volumique et donc la pression osmotique évolue depuis sa valeur dans la solution, Π_b à celle au voisinage de la membrane Π_m . Le nombre de Péclet est aussi relatif à :

$$Pe = \frac{J\delta}{D_0} = \frac{6\pi\mu a J \delta}{kT} = \frac{F_{Traînée}\delta}{kT} \quad (6)$$

et représente ainsi l'énergie liée au mouvement de la particule dans la couche polarisée, δ , par rapport à l'énergie moyenne d'agitation thermique. Ce nombre caractérise aussi (second terme de **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) l'énergie nécessaire à la compression de la suspension jusqu'à la pression osmotique π_m par la perméation. On peut noter l'existence d'un nombre de Péclet critique correspondant à la transition entre la phase verre et la phase solide correspondant à $\Pi_m = \Pi_{crit}$.

4.2 Perméation dans un dépôt : équilibre compression-convection

La perméation dans le dépôt est décrite par la loi de Darcy :

$$J = -\frac{k(\varepsilon)}{\mu} \frac{\delta p}{\delta x} \quad (7)$$

Or, une approche considérant l'équilibre entre les forces de traînée dans un dépôt et la perte de charge du dépôt [7] conduit à relier la perméabilité d'un dépôt au coefficient hydrodynamique $K(\phi)$ de la façon suivante :

$$k(\varepsilon) = \frac{2a^2}{9} \frac{K(\phi)}{\phi} \quad (8)$$

$K(\phi)$ est donc directement relié à la perméabilité d'un milieu poreux. Cependant, il n'y a pas adéquation entre la relation pour la perméabilité (Kozeny Carman ou Ergun) et les relations pour la vitesse de sédimentation (Batchelor) tel que cela peut être noté sur la figure 4 en comparant ces corrélations avec des résultats expérimentaux de Zick et Homsy [7]. La fonction de Happel qui permet un relatif bon compromis entre les différentes valeurs est utilisée dans ces travaux. On peut noter, dans ce cadre là, que des simulations par Boltzman sur réseau peuvent permettre une description continue du coefficient hydrodynamique et une relation pour le coefficient hydrodynamique unique pour une suspension et la perméabilité d'un milieu poreux.

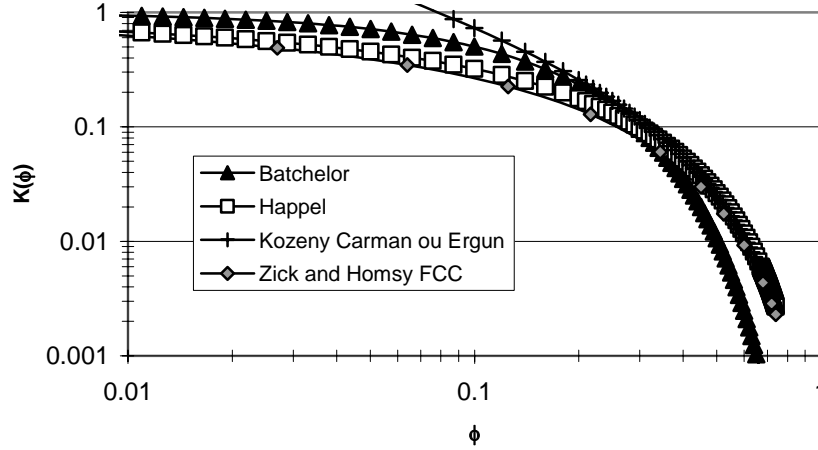


Figure 4 : Comparaison des corrélations pour le coefficient hydrodynamique d'une dispersion et la perméabilité d'un milieu poreux suivant la relation de Zick et Onzy [4].

En combinant les équations **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** combinées au fait que dans le dépôt la somme de pression, p et de la pression de compression π est constante [5] conduit à :

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad (9)$$

Cette équation s'avère tout à fait analogue à l'équation 4 : Π représentant respectivement la pression osmotique et la pression de compression dans l'équation 4 et 9.

De la même façon que dans le paragraphe précédent, il est possible de déterminer le nombre de Péclet qui caractérise l'énergie nécessaire à la compression de la suspension depuis la pression osmotique critique jusqu'à une fraction volumique à la membrane ϕ_m avec une pression de compression Π_m ;

$$Pe - Pe_{crit} = \frac{Je}{D_0} = \int_{\Pi_{crit}^*}^{\Pi_m^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad (10)$$

où e représente alors l'épaisseur de matière déposée et ϕ_m la fraction volumique de la dispersion sous forme solide comprise entre la fraction volumique critique correspondant à la déstabilisation de la suspension et fraction volumique maximum ou « close packed ».

4.3 Discussion

Mathématiquement, un seul type de relation (eq. 4 et 9) permet alors de relier l'évolution de la fraction volumique dans la dispersion ou dans le dépôt aux conditions de filtration.

La figure 5 permet de noter l'augmentation de la fraction volumique à la membrane lorsque le nombre de Pe croît : i.e. lorsque l'énergie requise pour la compression augmente. En deçà du nombre de Péclet critique, la fraction volumique est inférieure à la fraction volumique critique signifiant l'absence de couche déposée à la surface. Les conséquences de ce Péclet critique sur l'existence de conditions critiques de colmatage ont été étudié à la fois pour la filtration tangentielle en terme de flux critique [8] et pour la filtration frontale en terme de volume filtré critique [1, 9]. Au-delà du nombre de Pe critique, pour un même nombre de Pe (relatif à des conditions données de filtration en terme d'épaisseur de dépôt et de flux de perméation) une faible compressibilité est synonyme d'une fraction volumique à la membrane plus faible (le dépôt résiste à la compression). A l'inverse pour un dépôt très

compressible, une faible énergie permet d'atteindre très rapidement la structure de compacité maximum.

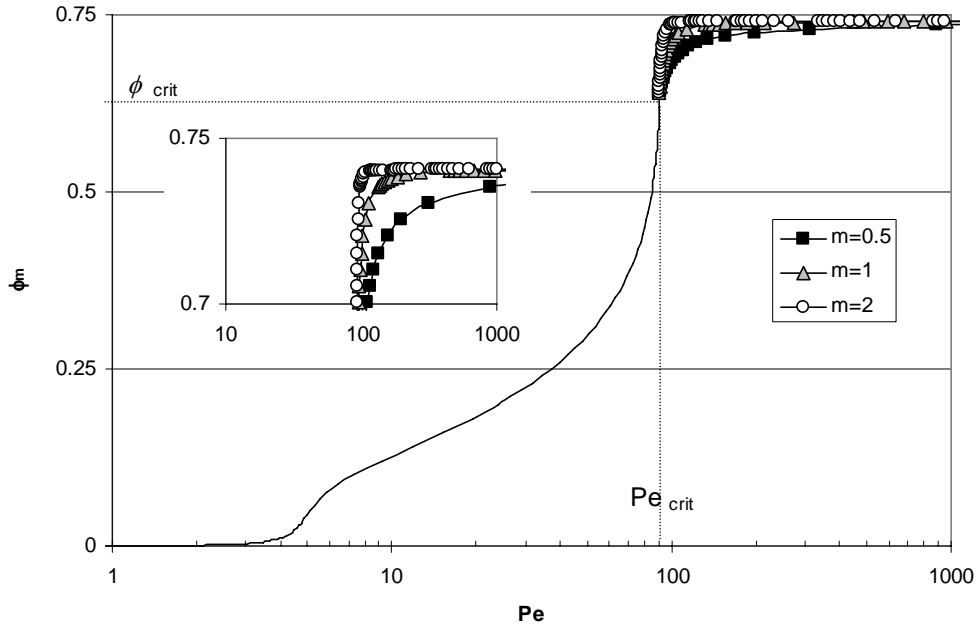


Figure 5 : Evolution de la fraction volumique maximum (à la membrane) en fonction du nombre de Péclet.

Physiquement, cette accumulation est régit par un équilibre entre le flux de perméation (qui entraîne la matière vers la surface par le biais d'une force de traînée) et des forces opposées à la traînée qui sont au fur et à mesure de la concentration : la diffusion, les interactions de surface puis la friction. A noter que dans le liquide, l'énergie procurée par la force de traînée est stockée de façon réversible par la suspension (la diffusion peut redisperser totalement la zone concentrée) alors qu'une partie importante de cette énergie est dissipée en friction dans le dépôt (la décompression d'un dépôt est seulement partielle).

D'autre part, la conséquence de cette accumulation est de s'opposer à la perméation par un phénomène de pression osmotique pour la concentration en phase liquide ou par une résistance hydraulique supplémentaire pour le dépôt (phase solide). Les conséquences de cette approche sur la description de la résistance d'un dépôt en filtration vont être maintenant abordées.

5 Conséquences sur la description de la filtration sur dépôt

Considérons ici plus particulièrement la filtration en présence de dépôt (filtration sur gâteau). En considérant que dans un dépôt solide, la somme de la pression de compression et de la pression statique est constante [5] :

$$p_i + \Pi_i = p_m + \Pi_m \quad (11)$$

et que la loi de Darcy s'applique sur le dépôt :

$$J = \frac{p_i - p_m}{\mu R_c} \quad (12)$$

il est possible en admettant qu'en condition de dépôt la pression osmotique de la suspension à l'interface solide-liquide, Π_i , est la pression osmotique critique, Π_{crit} , la pression de compression à la membrane de relier la résistance de gâteau de la façon suivante

$$\Pi_m = \Pi_i + J\mu R_c = \Pi_{crit} + J\mu R_c \quad (13)$$

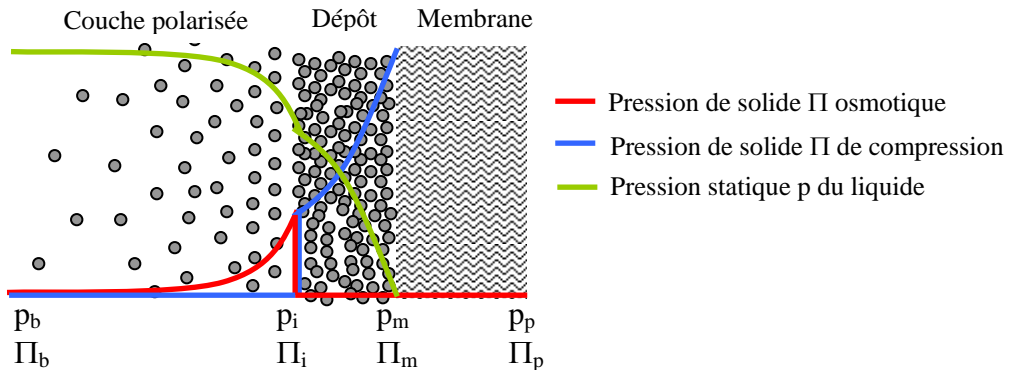


Figure 6 : Evolution de la pression statique, pression osmotique et pression de compression à travers la couche polarisée, le dépôt et la membrane (indice b pour bulk, i interface, m membrane et p perméat)

Ces dernières hypothèses se traduisent par des variations de pression statique, et de pression de solide (pression osmotique et pression de compression) tel que présentés sur la figure 6. Il est alors possible de relier la résistance de gâteau, $J\mu R_c$, ou plus précisément la perte de charge dans le dépôt à la différence de pression de solide aux bornes du dépôt. D'autre part, il est possible de relier l'épaisseur du dépôt aux mêmes pressions de solide.

$$Pe - Pe_{crit} = \frac{Je}{D_0} = \int_{\Pi_{crit}^*}^{\Pi_m^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi^* \quad (14)$$

Il est alors possible de déduire une perméabilité moyenne, k_{moy} , pour un dépôt subissant une perte de charge ΔP_{cake} selon :

$$k_{moy}^* = \frac{2k_{moy}}{9a^2} = \frac{\int_{\Pi_{crit}^*}^{\Delta P_{cake} - \Pi_{crit}^*} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi}{\Delta P_{cake}} \quad (15)$$

La figure 7 présente la perméabilité moyenne adimensionnelle k_{moy}^* obtenue par calcul en fonction de la perte de charge dans le dépôt pour les différentes compressibilités. La sensibilité de la perméabilité moyenne à la perte de charge est d'autant plus importante que la pression de solide varie peu avec la fraction volumique. Une compressibilité importante est alors synonyme de perméabilité faible.

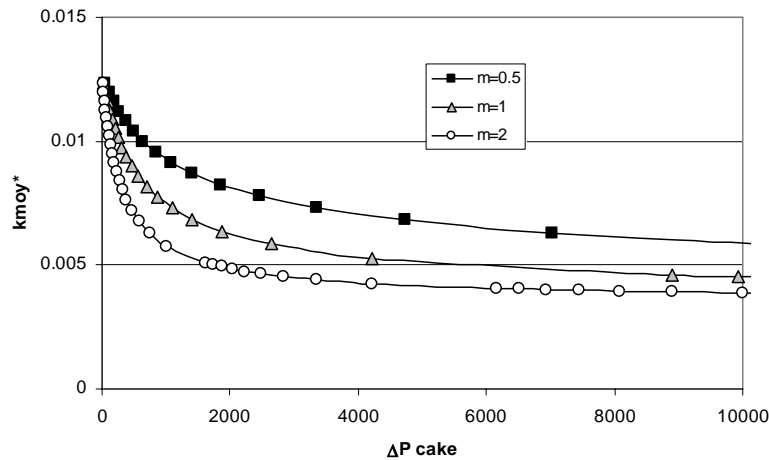


Figure 7 : Variation de la perméabilité globale du dépôt en fonction de la perte de charge du dépôt pour les différentes compressibilité.

Pour une perte de charge donnée ($\Delta P_{\text{cake}}=10000$ Pa), cette approche permet aussi de déterminer les variations de fraction volumique et de pression statique en fonction de l'épaisseur dans le dépôt présenté respectivement dans les figures 8 a et b.

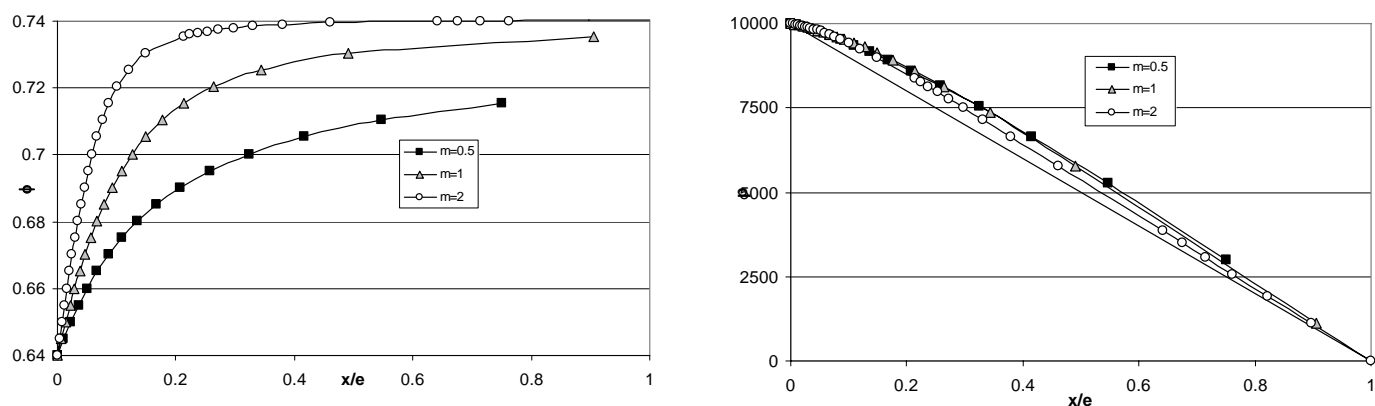


Figure 8 : a) Evolution de la fraction volumique en fonction de la distance dans le dépôt x/e
b) Evolution de la pression statique en fonction de la même distance.

On note que l'augmentation de fraction volumique vers la fraction volumique « close packed » est d'autant plus rapide que la compressibilité du dépôt est importante. Ces variations de fraction volumique se traduisent par de faibles différences en terme de perte de charge locale dans le dépôt.

6 Conclusions

L'étude des phénomènes de transfert dans une dispersion colloïdale conduit à lier les propriétés globales d'un dépôt (perméabilité, compaction) à la pression du solide (pression osmotique et pression de compression) et au coefficient hydrodynamique. Les évolutions de ces propriétés avec la fraction volumique permettent alors de calculer une perméabilité globale qui résulte de distribution locale de porosité. Des mesures de pression de compression de suspensions coagulées avec des coagulants de différents types doit donc permettre de discriminer les coagulants en terme de conséquences sur la perméabilité de dépôts mais aussi d'optimiser les conditions de filtration afin d'éviter l'effondrement des dépôts.

7 Références

- [1] Bacchin P., M. Meireles and P. Aimar (2002), Modelling of filtration : from the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination*, 145, 139-146.
- [2] D.N.Petsev, V.M Starov and I.B. Ivanov, Concentrated dispersions of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion, *Colloids and Surfaces A*, 81 (1993) 65-81.
- [3] A.S. Jönsson and B. Jönsson, Ultrafiltration of colloidal dispersions – A theoretical model of the concentration polarization phenomena, *J. Colloid Interface Sci.*, 180 (1996) 504-518
- [4] C.Bonnet-Gonnet, L.Belloni and B.Cabane (1994), Osmotic pressure of latex dispersions, *Langmuir*, 10(11), 4012-21.
- [5] J.D. Sherwood, Initial and final stages of compressible filtercake compaction, *AIChE J.*, 43 (1997) 1488-1493.
- [6] K.A. Landman, J.M. Stankovich and L.R. White, Measurement of the filtration diffusivity of a flocculated suspension, *AIChE J.*, 45 (1999) 1875-1882.
- [7] A.A. Zick and G.M. Homsy, Stokes flow through periodic arrays of spheres, *Journal of fluid mechanics*, 115 (1982) 13-26.
- [8] P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. Starov, M.J. Clifton and P. Aimar, A unifying model for concentration polarization gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chem. Eng. Sci.*, 75 (2002) 77-91.
- [9] P.Harmant and P. Aimar, Coagulation of colloids retained by porous wall, *AIChE J.*, 42 (1996) 3523-3532.