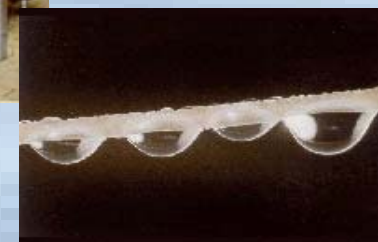


Unité de microfiltration pour le traitement de lactosérum



Station d'eau potable (24 000 m³/jour) de ROUEN avec 4*24 modules de 125 m² de surface. Mise en service 2000 (photo www.aquasource.fr)



Fibres creuses d'ultrafiltration

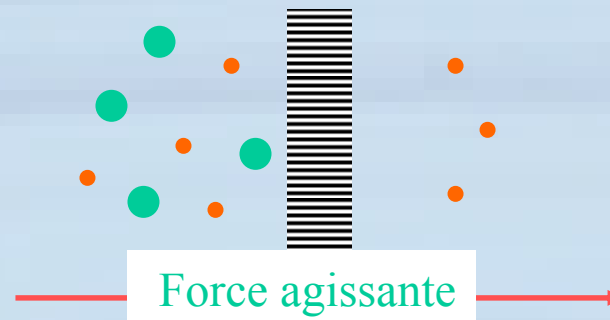
Patrice BACCHIN
Enseignant Chercheur
Procédés de Séparation et Membranes

Université Paul Sabatier
Laboratoire de génie Chimique
31 062 TOULOUSE Cedex 9
Tel : 05 61 55 81 63 Fax : 05 61 55 61 39
Email : bacchin@chimie.ups-tlse.fr
Web : <http://lgc.inp-toulouse.fr>



Généralités
Les modules membranaires
Notions théoriques
Mise en œuvre des procédés
Coduite des essais
Annexes

Membrane : barrière permselective entre deux phases
(réduction du mouvement d'un soluté ou d'un fluide)



$$\nabla \mu = RT \nabla \ln a + v \nabla P - z F \nabla E$$

activité
pression
champ électrique

Microfiltration
Ultrafiltration
Nanofiltration
Osmose inverse

Force contraire

Force agissante

Electrodialyse

Force contraire

Force agissante

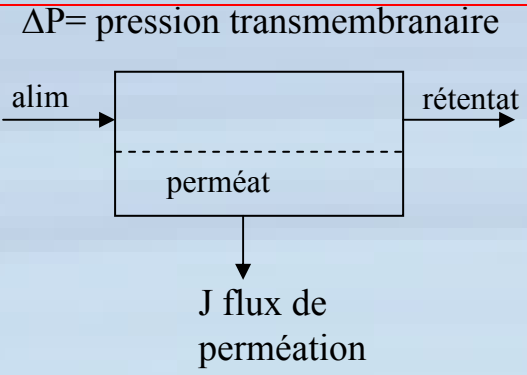
Pervaporation
Dialyse

Force agissante

Force contraire

PRINCIPES DE BASES DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE

Filtration membranaire



Microfiltration
Ultrafiltration
Nanofiltration
Osmose inverse

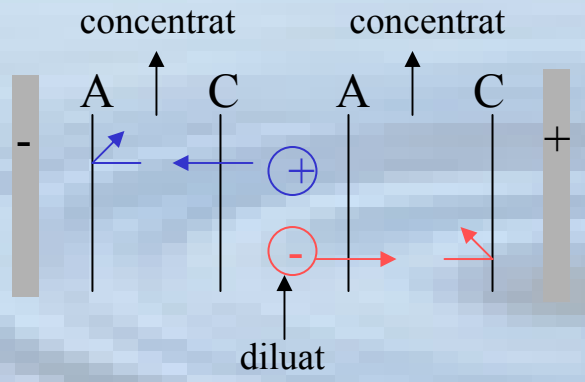
Applications

Procédés concurrents

Clarification
 Traitement d'eau et d'effluent
 Dessalement

Décantation
 Flocculation/sédimentation
 Distillation

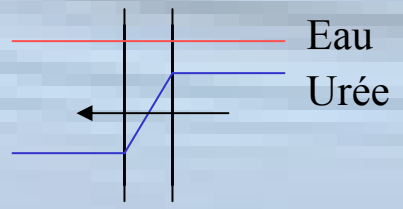
Electrodialyse



Dessalement
 Valorisation de produits alimentaires

Résine échangeuse d'ions

Dialyse



Dialyse rénale
 Extraction d'arôme

Précipitation
 Extraction liquide/liquide

Pervaporation

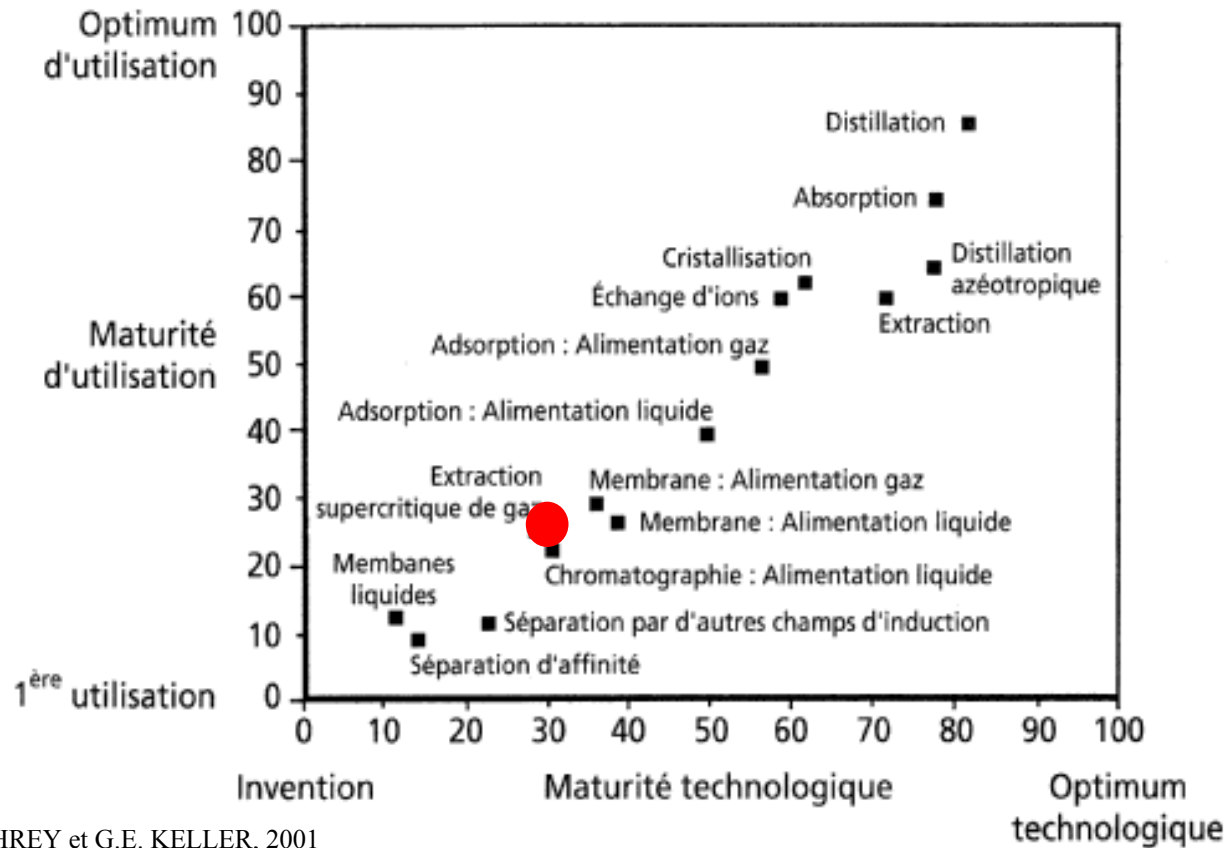
Agro alimentaire

Pharmacie

Environnement

Matériaux

La filtration membranaire : un procédé mature en plein développement industriel



J.L. HUMPHREY et G.E. KELLER, 2001

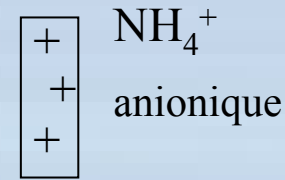
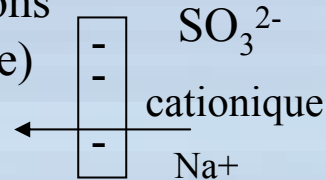
Etapes du développement industriel de l'ultrafiltration pour la potabilisation

| | | |
|-----------|------|---|
| Amoncourt | 1989 | 240 m ³ /j (1 ^{ère} mondiale) |
| Fillière | 1994 | 2 000 m ³ /j |
| Rouen | 2000 | 24 000 m ³ /j |
| Moscou | 2005 | 275 000 m ³ /j |

Les membranes ... une structure pour une fonction



échangeuse d'ions
(structure gréffée)

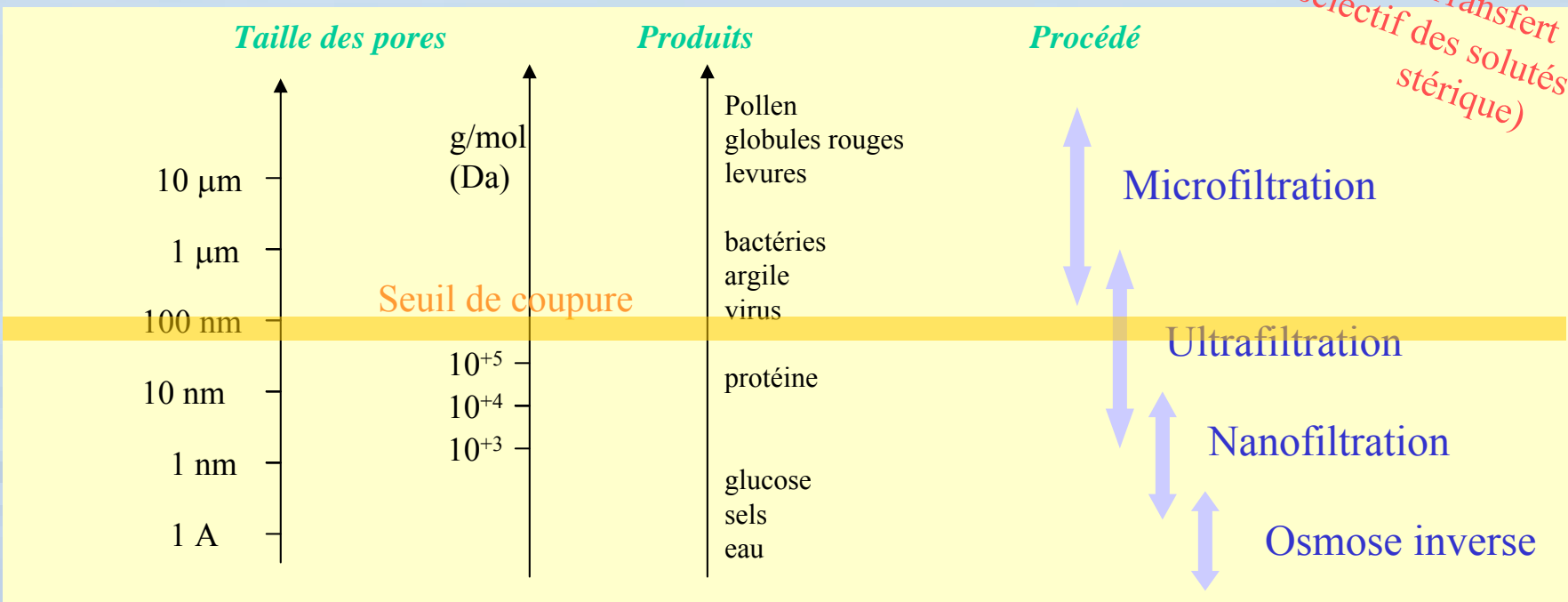


Transfert sélectif des ions
(effet électrostatique)



Tamis (structure poreuse)

Transfert sélectif des solutés
(effet stérique)



Membrane dense

Matériau hydrophile

Transfert facilité de l'eau
(effet hydrophile)

Les matériaux membranaires

Matériau **synthétique**

organique

(acétate de cellulose, polysulfone ...)

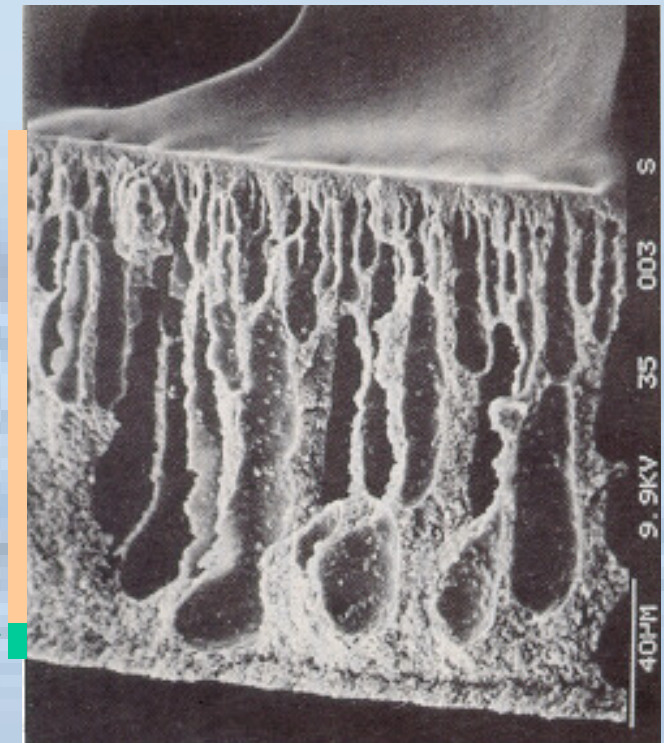
minéral

(ZrO_2 , TiO_2 , alumine)

Asymétrique

support macroporeux
(pour la tenue mécanique)
peau ou couche superficielle
(pour la sélectivité)

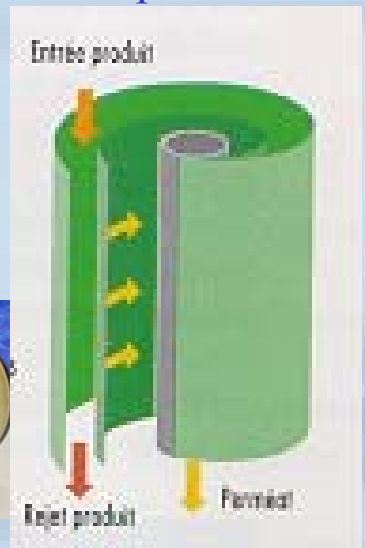
Assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique



Les modules membranaires

Plan

Spirale

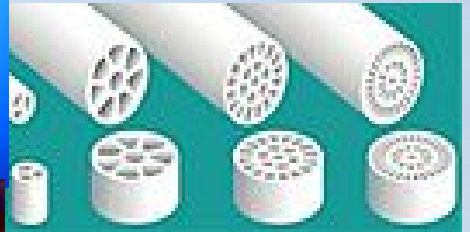


<http://www.dow.com/liquidseps>

Tubulaire

Φ_{int} 1 cm

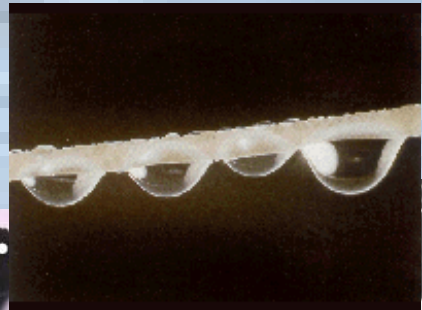
www.orelis.com
www.exekia.fr



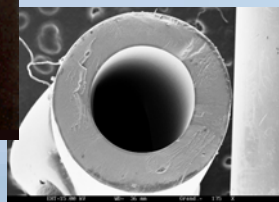
www.tami-industries.com

Fibre creuse

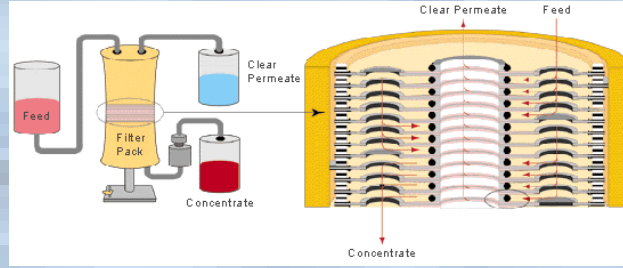
Φ_{int} 0,1-1 mm



www.aquasource.fr



Disque vibrant



www.vsep.com

PRINCIPES DE BASES DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE

Généralités Les membranes Notions théoriques Mise en oeuvre Conduite des essais

Les paramètres de fonctionnement d'un procédé à membrane



Pression Trans-Membranaire

$$\Delta P = \frac{P_E + P_S}{2} - P_P \Rightarrow \text{Force agissante}$$

ou PTM

Débit tangentiel

$$Q_R \Rightarrow \text{Hydrodynamique}$$

Pertes de charge

$$P_S - P_E \Rightarrow \text{Energie de balayage}$$

Energie

Efficacité de la séparation

Flux de perméation

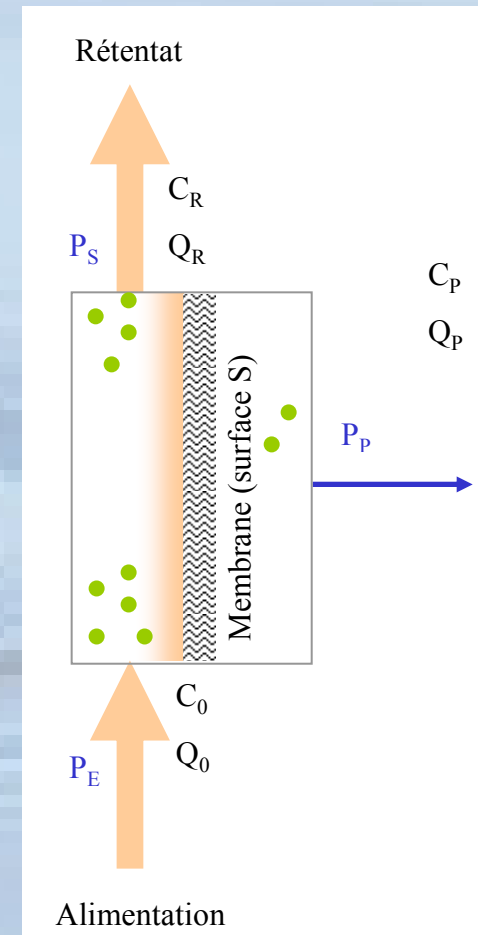
$$J = \frac{Q_P}{S} \Rightarrow \text{« Productivité »}$$

Taux de rejet

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_0} \Rightarrow \text{« Efficacité »}$$

Taux de conversion

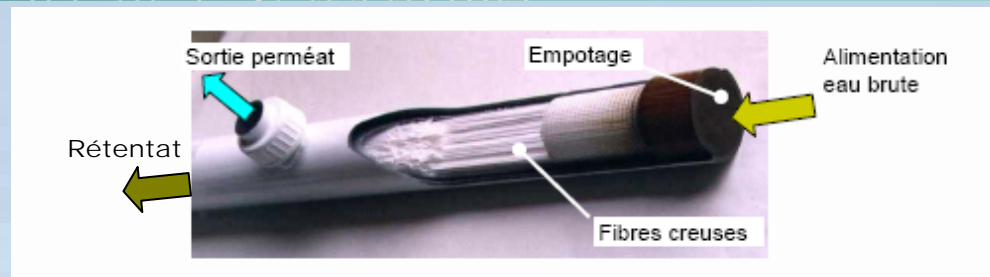
$$Y = \frac{Q_P}{Q_0} \Rightarrow \text{« Rendement »}$$



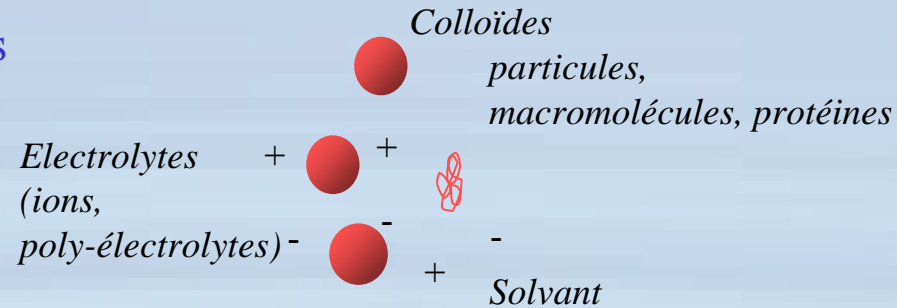
Mode frontal : $Q_R=0$ ou mode tangential : $Q_R>0$

(plus d'énergie dépensée mais moins de colmatage)

Illustration : Ultrafiltration tangentielle
sur un module de fibres creuses



Un fluide avec différentes échelles de taille et d'interaction ...



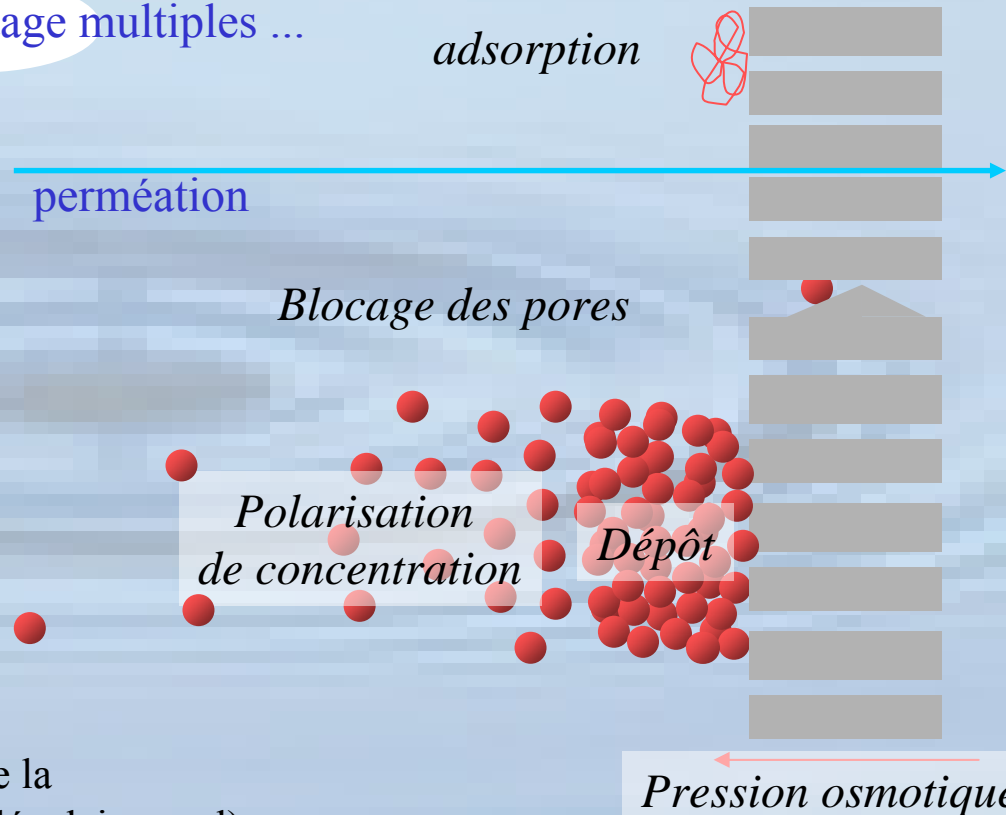
... provoque des phénomènes de colmatage multiples ...

Adsorption de molécules ou macromolécules présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire

Blocage de pore mécanique par des particules dans la membrane

Polarisation de concentration : accumulation de matière réversible à la surface entraînant une contre pression osmotique

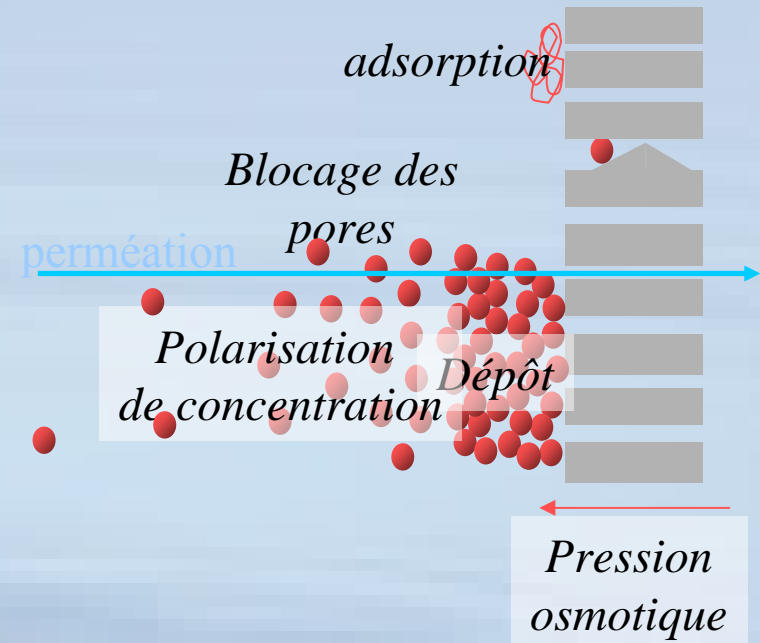
Dépôt irréversible de matière à la surface de la membrane (matière particulaire : dépôt , moléculaire : gel)



... avec différentes localisations ...

Interne *blocage de pore, adsorption*

Externe *polarisation, dépôt, adsorption*



... et différents degrés de réversibilité.

Réversible :

par baisse de pression

polarisation, pression osmotique

après lavage tangentiel

dépôt

après contre pression

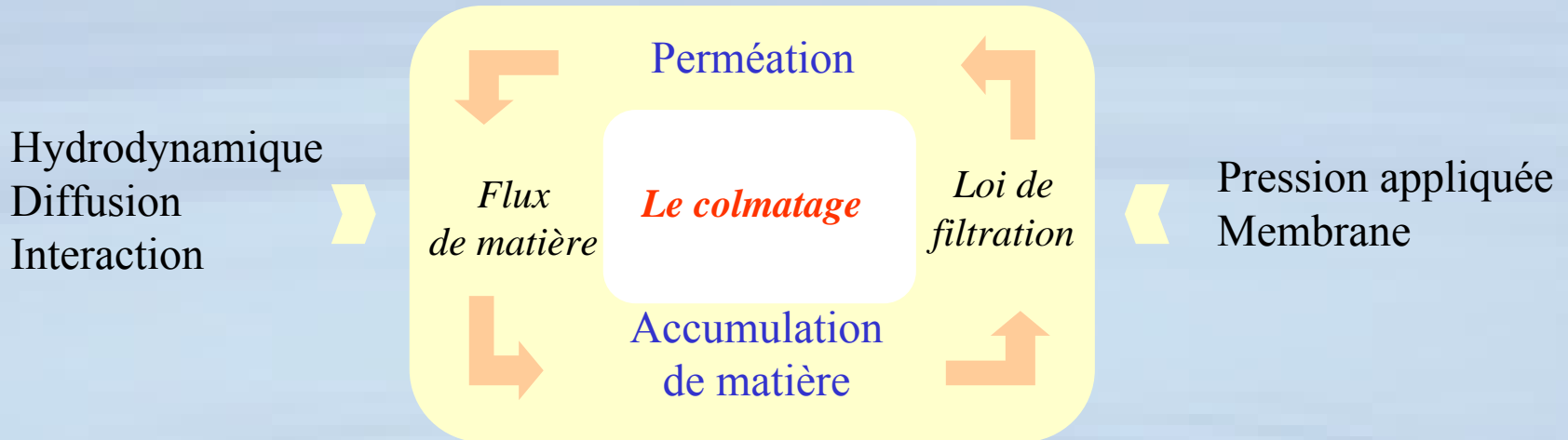
blocage de pore, dépôt

après lavage chimique

adsorption

Degré d'irréversibilité

Le colmatage dépend de nombreux paramètres opératoires



... et contrôle le bon fonctionnement du procédé

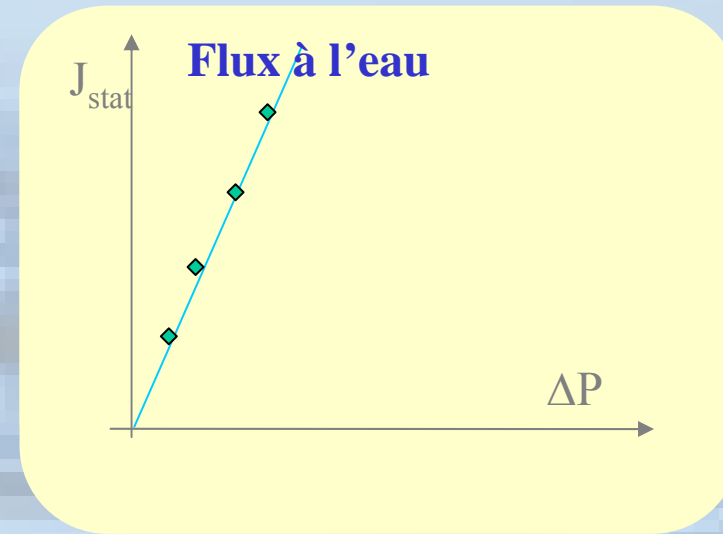
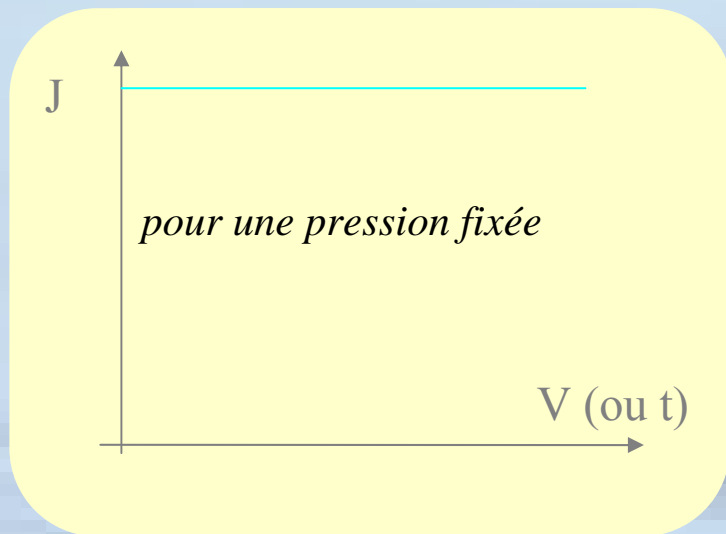
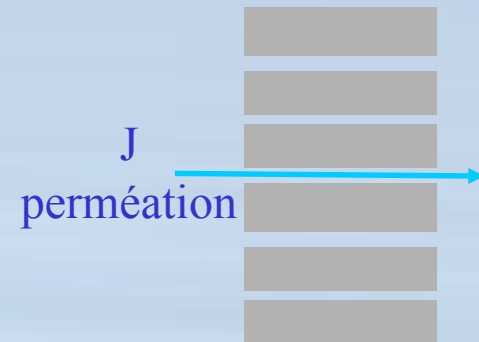
**Diminution du transfert
de solvant**
(productivité du procédé)

**Diminution du transfert
des solutés**
(efficacité du procédé)

La filtration d'eau propre !

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = \frac{L_p}{\mu} \Delta P$$

Annotations:
- J (m/s) : Flux de perméation
- ΔP (Pa) : Différence de pression
- L_p : Perméabilité de la membrane
- μ (kg/(m.s)) : Viscosité = f(°C)
- R_m (m⁻¹) : Résistance de la membrane



La température modifie le flux de perméation

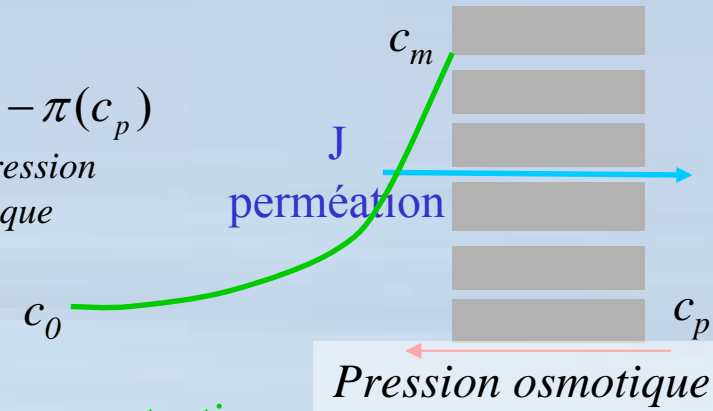
$\mu(20^\circ\text{C})=1$ cp et $\mu(10^\circ\text{C})=1,3$ cp

La filtration d'un soluté (retenu par la membrane)

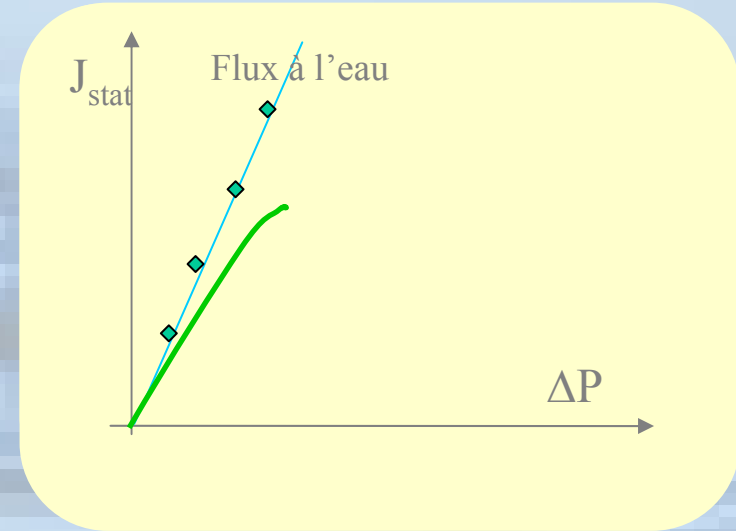
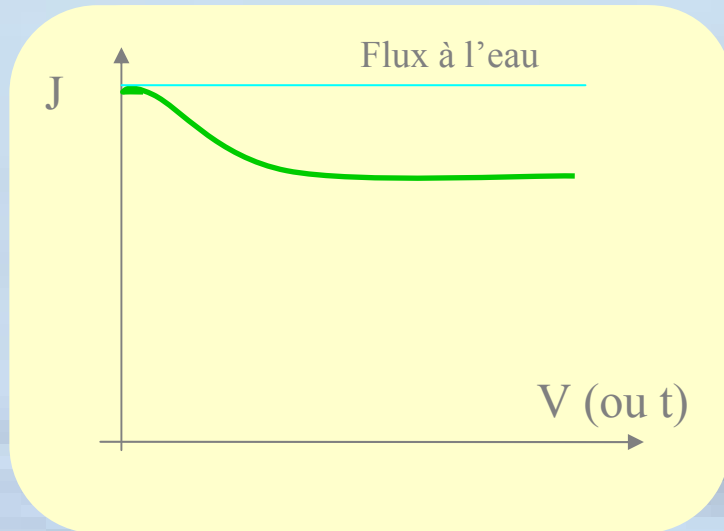
$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m}$$

$$\Delta \pi = \pi(c_m) - \pi(c_p)$$

Contre pression osmotique



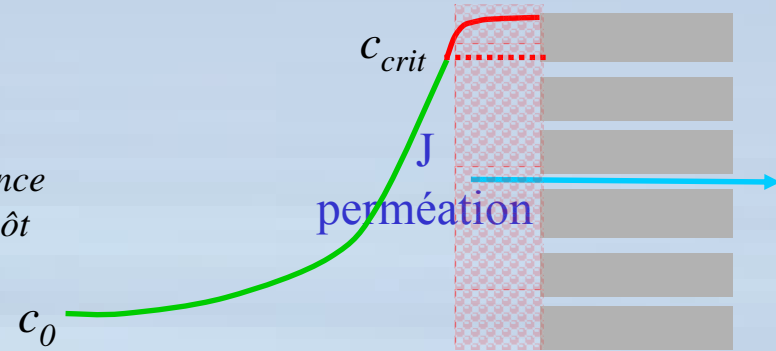
Colmatage primaire : polarisation de concentration



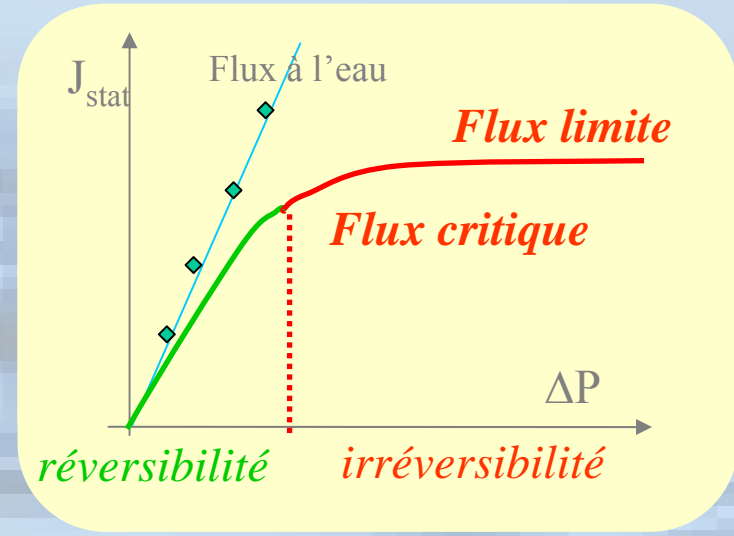
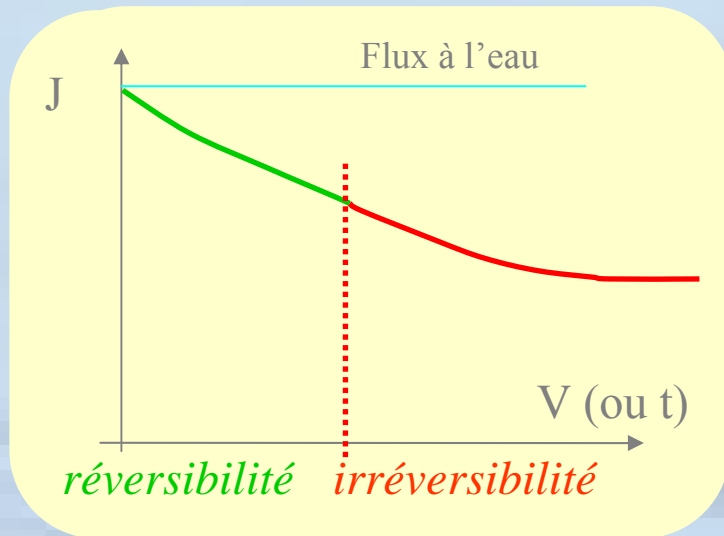
La filtration d'un soluté (retenu par la membrane)

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m + \mu R_c}$$

Résistance de dépôt



Colmatage secondaire : dépôt, gel ou précipité



Volume critique : volume filtré au delà duquel le colmatage est irréversible

Flux limite : flux maximum accessible
Flux critique : premier flux provoquant un colmatage irréversible

Loi de filtration : le transfert de l'eau à travers la membrane

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_{ads} + R_{bl} + R_{dep})}$$

Pression osmotique

Membrane
Adsorption
Blocage
Dépôt

ions

molécules

macromolécules - colloïdes

particules

Colmatage primaire

Approche pression osmotique

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m}$$

$$\pi = RTc = 30 \text{ atm (eau de mer)}$$

$$= 1 \text{ atm (colloïdes)}$$

Colmatage secondaire

Approche filtration sur gâteau

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{dep})}$$

$$R_{dep} = \alpha M_d = \alpha \int_0^t N dt$$

\swarrow Résistance spécifique de dépôt m/kg

\downarrow Masse déposée kg/m^2

\downarrow Transfert de soluté $\text{N kg/(m}^2\cdot\text{s)}$

Rappels : La diffusion ...

Phénomène de transfert de la matière des zones concentrées vers les zones diluées :

Sa mission : le retour à l'équilibre

Ses moyens : le mouvement Brownien

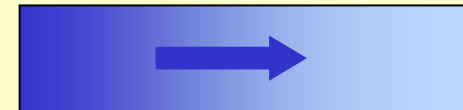
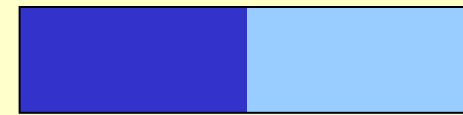
$$\text{Loi de Fick : } N = - D \frac{dc}{dx}$$

... et la pression osmotique

Transfert du solvant vers les zones concentrées :
l'osmose

A l'équilibre : une pression osmotique compense la différence de concentration

Si une pression $> \Pi$ est appliquée

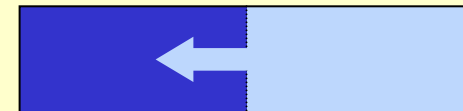


Transfert par diffusion

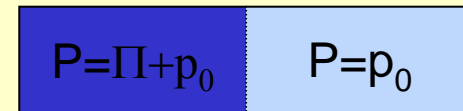


Equilibre

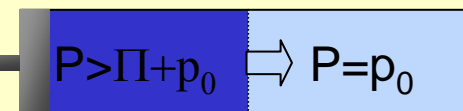
Membrane perméable au solvant et imperméable au soluté



Transfert osmotique

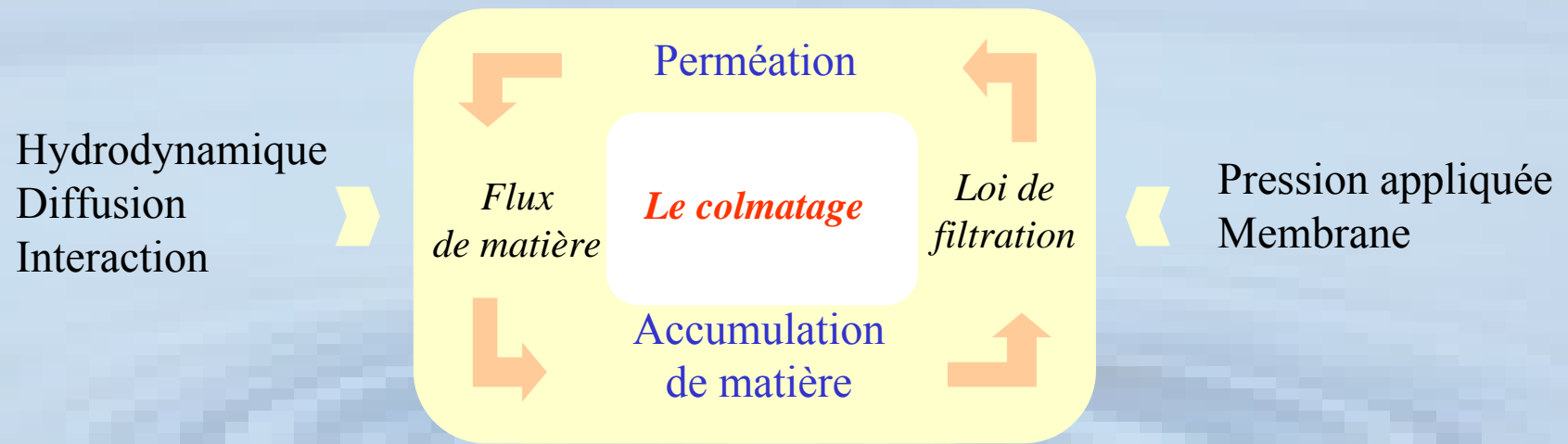


Equilibre



Osmose inverse

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_{ads} + R_{bl} + R_{dep})}$$



Description de l'accumulation de la matière en tangentiel

$$N = \underbrace{-D \frac{dc}{dz}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{Jc}_{\text{perméation}}$$

$$\frac{c(z) - c_p}{c_0 - c_p} = e^{\frac{J}{D}z}$$

$$\frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} = e^{Pe}$$

Flux stationnaire

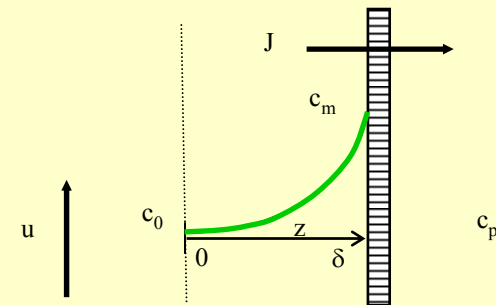
$$J_{stat} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p}$$

Modèle du film

Flux limite

$$J_{lim} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_g - c_p}{c_0 - c_p}$$

Modèle du gel
 c_g concentration de gélification



$$Pe = \frac{J}{D/\delta} = \frac{\text{perméation}}{\text{diffusion}}$$

$$J_{\text{lim}} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_g - c_p}{c_0 - c_p}$$

Effet de la vitesse tangentielle sur le colmatage

Effet de la concentration sur le colmatage

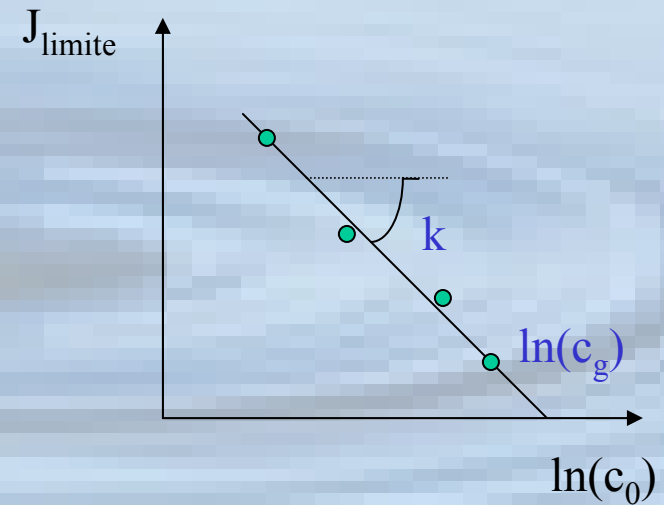
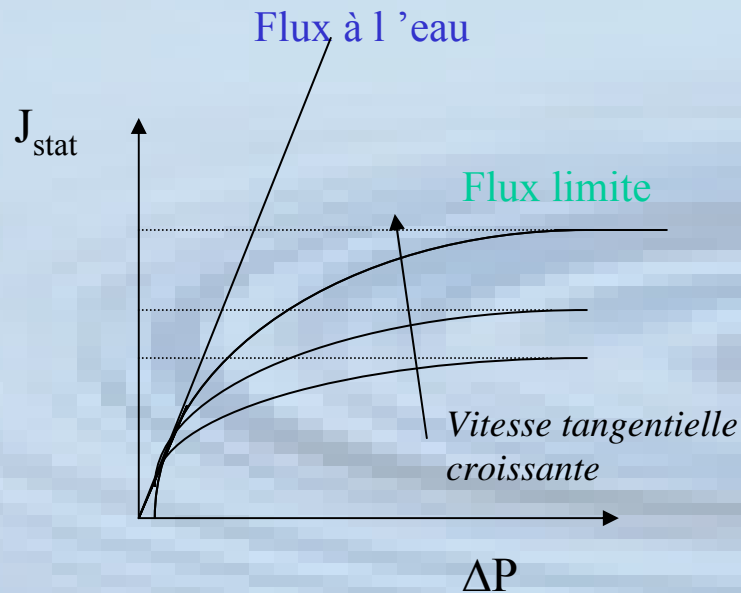


Illustration : calcul du colmatage lors de la nanofiltration tangentielle de jus de fruit

Membrane :



diamètre 6 mm Longueur 1,2 m
vitesse 0,05-0,1 m/s

Jus de fruit :

c (% massique) = 0.2 $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$
 $\mu = 0,001 \text{ Po}$
 $\pi(\text{bar}) = \frac{133,75c}{100 - c} *$ $D = 7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

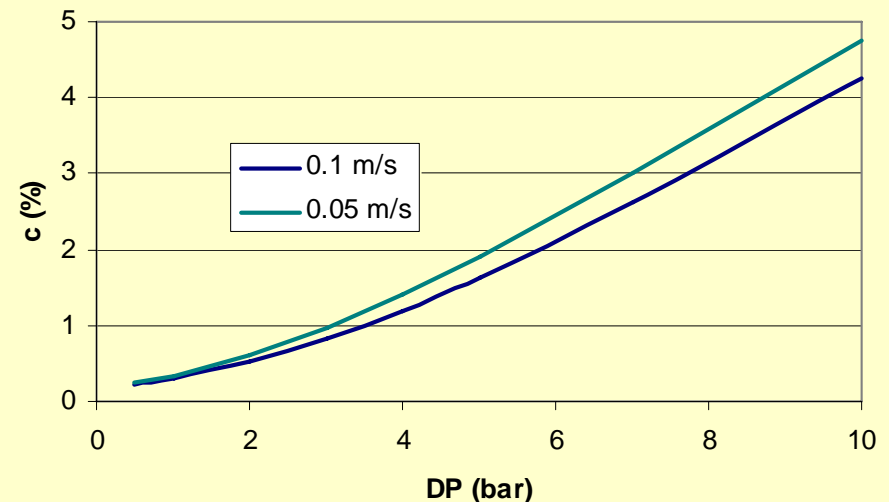
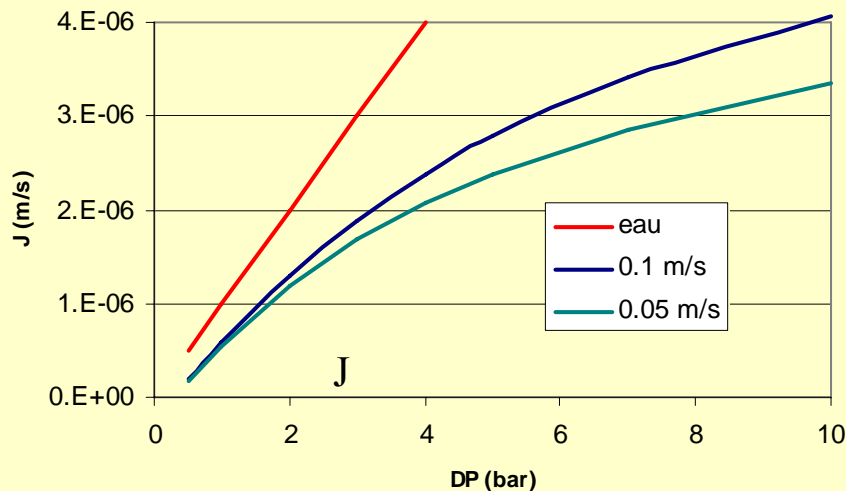
Re =
360-720

Coefficient de
transfert de matière

$k = D/\delta =$
 $1.06 - 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$

Sc = 4900

Evolution du flux de perméation, J , et de l'accumulation, c_m , en fonction de ΔP



La vitesse tangentielle réduit l'accumulation

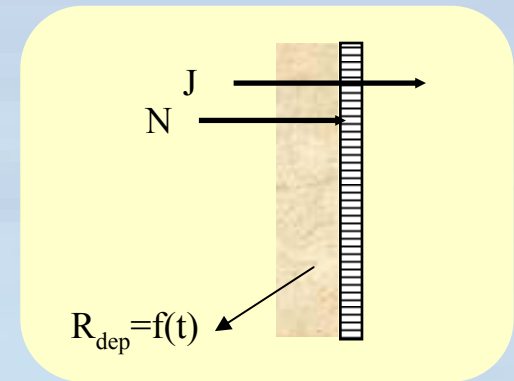
La filtration frontale

Croissance continue d'un dépôt

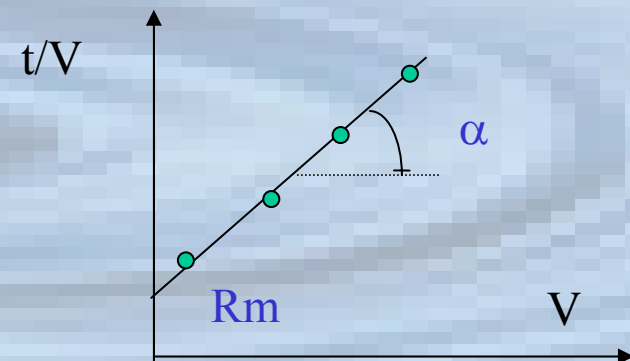
On peut considérer que toute la matière, amenée par le flux vers la membrane, se dépose :

$$R_{dep} = \alpha \int_0^t N dt = \frac{\alpha \cdot c_0 V}{S} \quad \text{car } N = Jc \text{ et pour une concentration, } c_0, \text{ constante}$$

Volume filtré

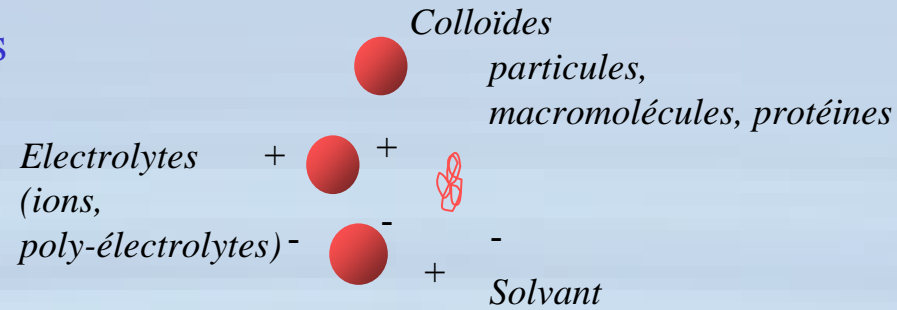


$$\frac{t}{V} = V \frac{\mu \alpha c_0}{2S^2 \Delta P} + \frac{\mu R_m}{S \Delta P}$$



Il existe d'autres phénomènes de colmatage : adsorption, blocage de pores ...

Un fluide avec différentes échelles de taille et d'interaction ...

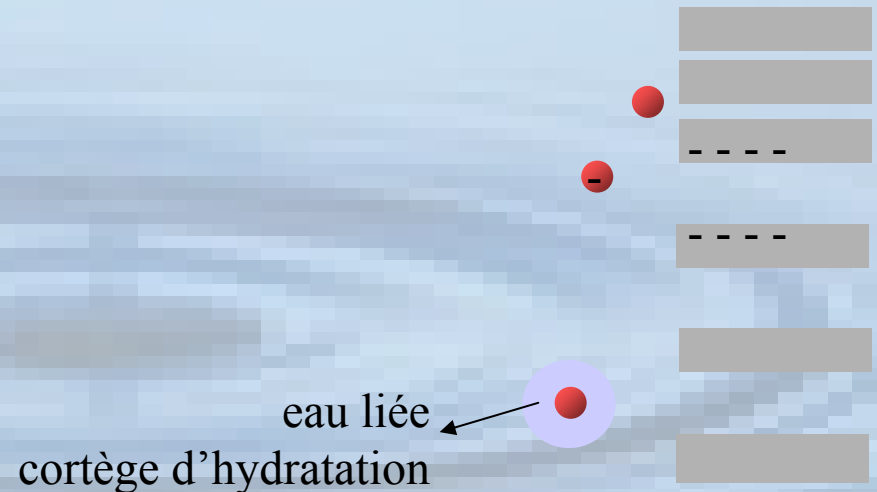


... engendre des mécanismes de sélectivité différents :

Rétention basée sur la taille
(effet stérique)

Rétention basée sur la charge
(effet électrostatique)

Rétention basée sur l'hydratation
(effet hydrophile/phobe)



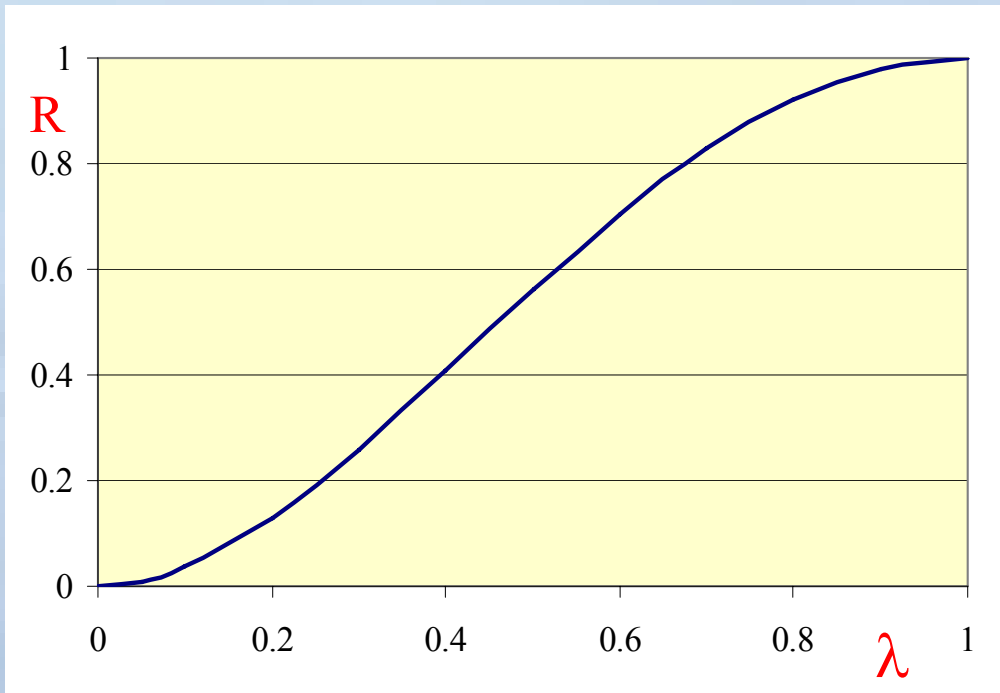
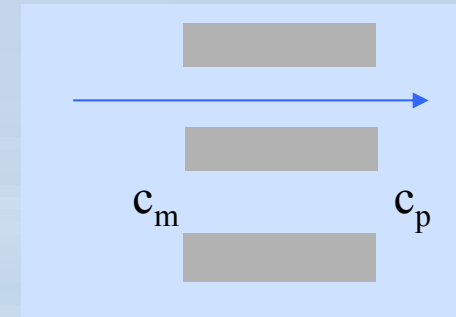
La sélectivité / rétention stérique

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_m} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \quad (\text{loi de Ferry})$$

avec $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$

← rayon du soluté

← rayon du pore



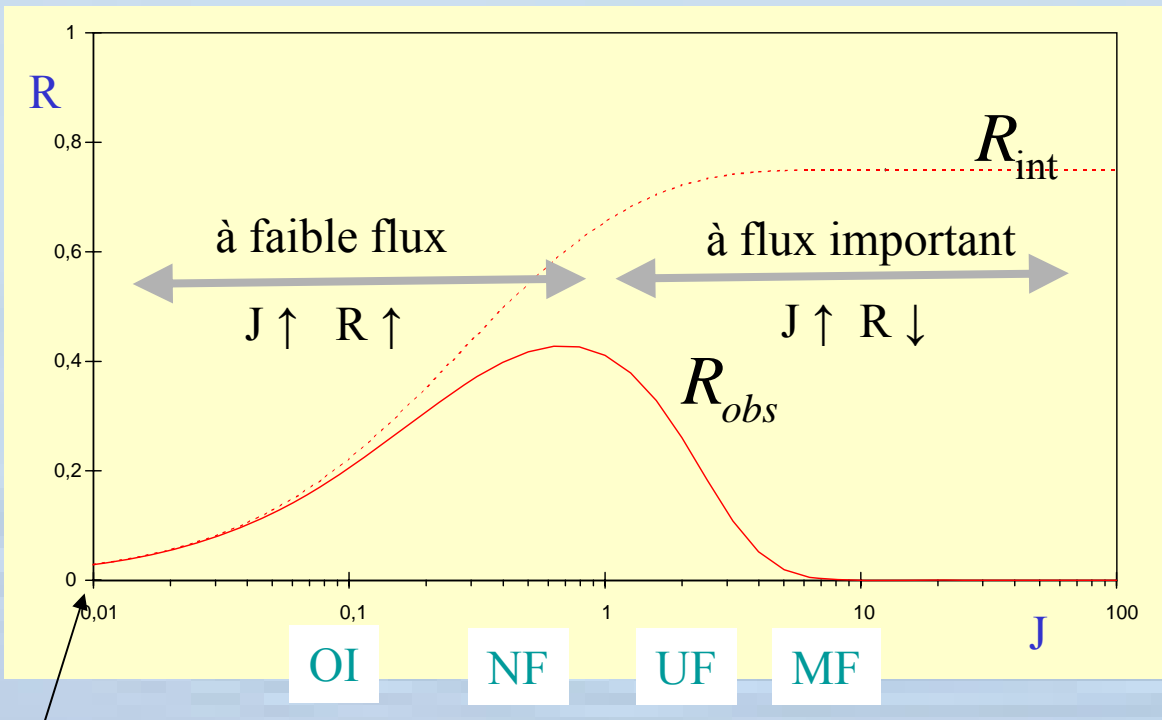
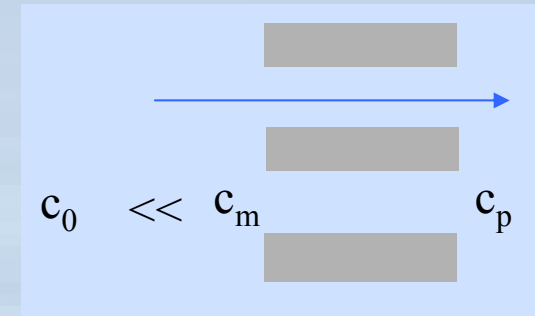
Le transfert d'un soluté 2 fois plus petit que le pore est réduit de 40 %



une membrane contient une distribution de taille de pore

La sélectivité / Effet du flux de perméation

Taux de rejet observé (expérimentalement) $R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0}$



Taux de rejet intrinsèque

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m}$$

pas de rétention à flux nul :
membrane permsélective

Le développement du procédé



Choix technologiques pour le procédé membranaire

La membrane et le module

Filtration tangentielle/frontale

Flux/pression constante

Concentration / diafiltration

Configuration Batch, continu, multiétagé

Les décolmatages et nettoyages

Les combinaisons de procédés



Conduite des essais



Dimensionnement

Choix de la membrane

Les contraintes extérieures (pH, turbidité, stérilisation, agrément ...)

| | Membranes céramiques | | | Membranes organiques | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|---------|---------------|--------------------------------|-------|------|------|
| | Alumine | Zircone | Ox. de titane | Acétate | PAN | PS | PVDF |
| pH | 0-14 | 0-14 | 0-14 | 3-8.5 | 3-9 | 1-13 | 1-12 |
| température | pas de limite – stérilisable | | | <35°C | <35°C | 80°C | |
| solvant | très bonne résistance | | | faible résistance | | | |
| prix* (membrane + système) | 2300 € < < 7500 € / m ² | | | 300 < < 750 € / m ² | | | |

PAN Polyacrylonitrile

PS Polysulfone

PVD Fluorure de polyvinylidène

Le fluide

taille des espèces à filtrer ?

présence de macromolécules ?

choix du seuil de coupure

choix du matériau

au plus taille espèces les plus petites à retenir et si possible des plus petites particules / 2

pour éviter blocage de pores

pour limiter affinité entre molécules et macromolécules et membrane

pour limiter adsorption

Choix du module membranaire


| <i>Choix selon</i> | <i>Critère</i> | Plan | Spiralé | Tubulaire | Fibres | Disque rotatif |
|----------------------------|--------------------------|------|---------|-----------|--------|----------------|
| <i>Surface disponible</i> | Compacité | + | ++ | - | +++ | - |
| <i>Caractère colmatant</i> | Rétrolavage | - | - | -/+++ | ++ | - |
| <i>Valeur du produit</i> | Coût | + | +++ | - | +++ | - |
| <i>Viscosité</i> | Pertes de charges | - | ++ | +++ | ++ | +++ |
| <i>Turbidité</i> | Prétraitement nécessaire | + | - | +++ | + | +++ |

- Désavantage
 +++ Avantage important
 * A quelques exceptions près

Choix filtration tangentielle/frontale

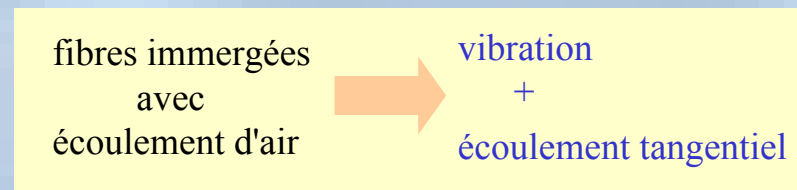
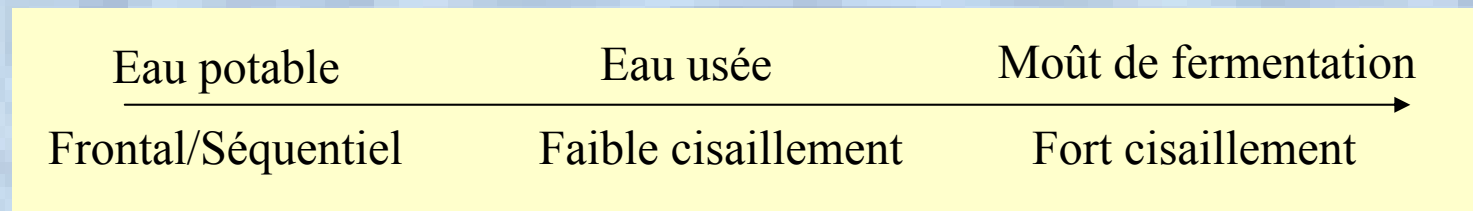
productivité en tangential (limitation du colmatage) 

mais :

- coût investissement (pompe supplémentaire) 
- coût fonctionnement (énergie de circulation)

filtration frontale limitée à

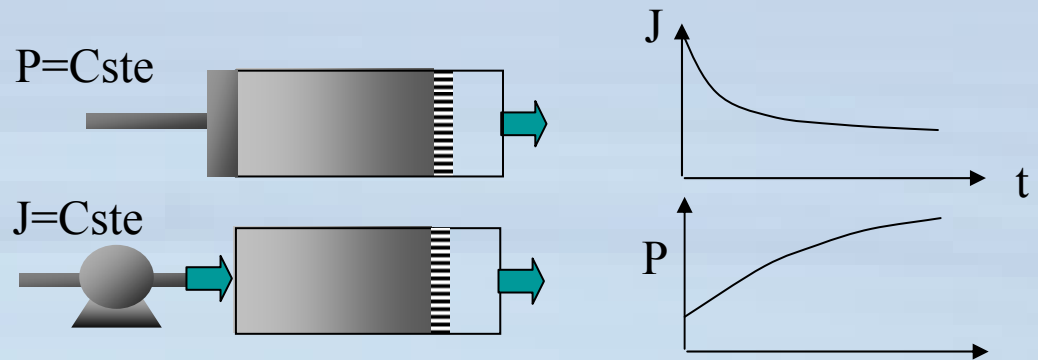
- des filtrations « faciles » (peu de colmatage)
- des produits à faible valeur ajoutée (ex : eau potable, filtration conv. ...)



Choix Pression constante ?

Choix Flux constant ?

Flux constant ?



Choix souvent réalisé d'après les contraintes extérieures (besoin d'une production constante)

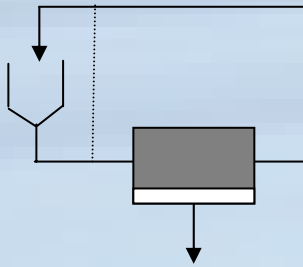
Par rapport au colmatage :

Flux constant : avantage : production constante
inconvénient : système "divergent" → contrôle et régulation difficile

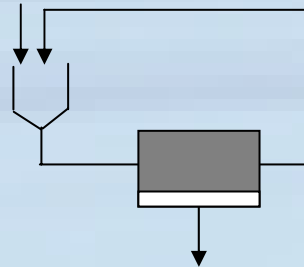
Pression constante : avantage : système "régulé" physiquement
inconvénient : production non constante

Choix de la configuration

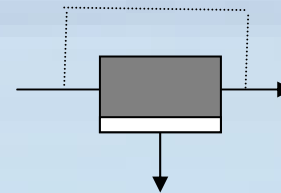
Batch



Batch alimenté

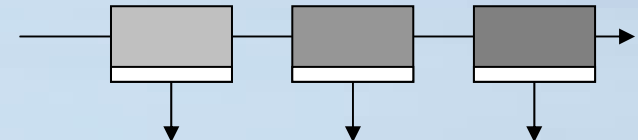


Continu



Multi-étagé

(limite les conditions de séparation difficiles aux derniers étages)



avec boucle de circulation

Choix d'après le type de configuration en amont et aval du procédé et des contraintes de production

Choix d'après les coûts :

investissement -> minimisation de la surface installée

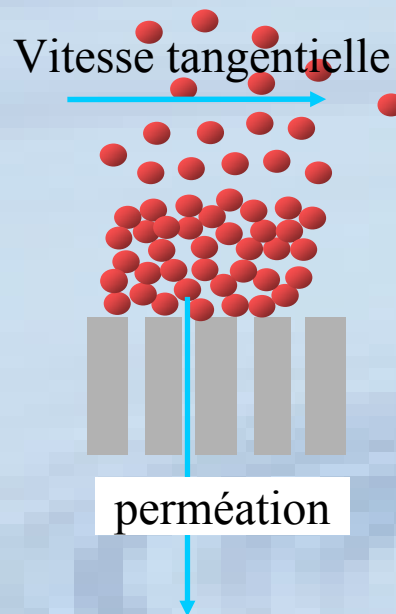
fonctionnement -> consommation énergétique

Nécessite le dimensionnement des différentes configurations

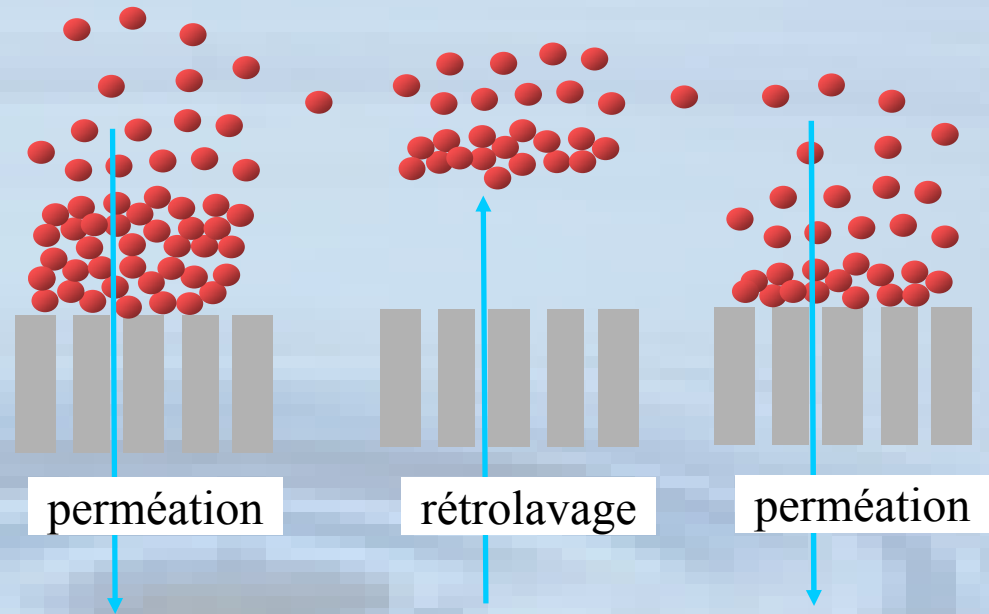
Choix des nettoyages

- de type physique

Tangential



Frontal séquentiel (filtration / rétrolavage - purge)



- de type chimique

nettoyage chimique (alcalins, acides, tensio-actifs) ou enzymatique*

- vérifier la compatibilité avec le matériau membranaire (diapo 21)

- déterminer le critère pour sa réalisation (lorsque les conditions de filtration ne sont plus acceptables : perméabilité après un rétrolavage inférieure à une valeur seuil)

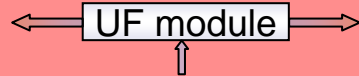
Nécessite l'optimisation des périodes de rétrolavages et de lavage chimique

Illustration : Traitement d'eau par filtration frontale à flux constant

Filtration



Rétrolavage (tout les 100 L/m²)



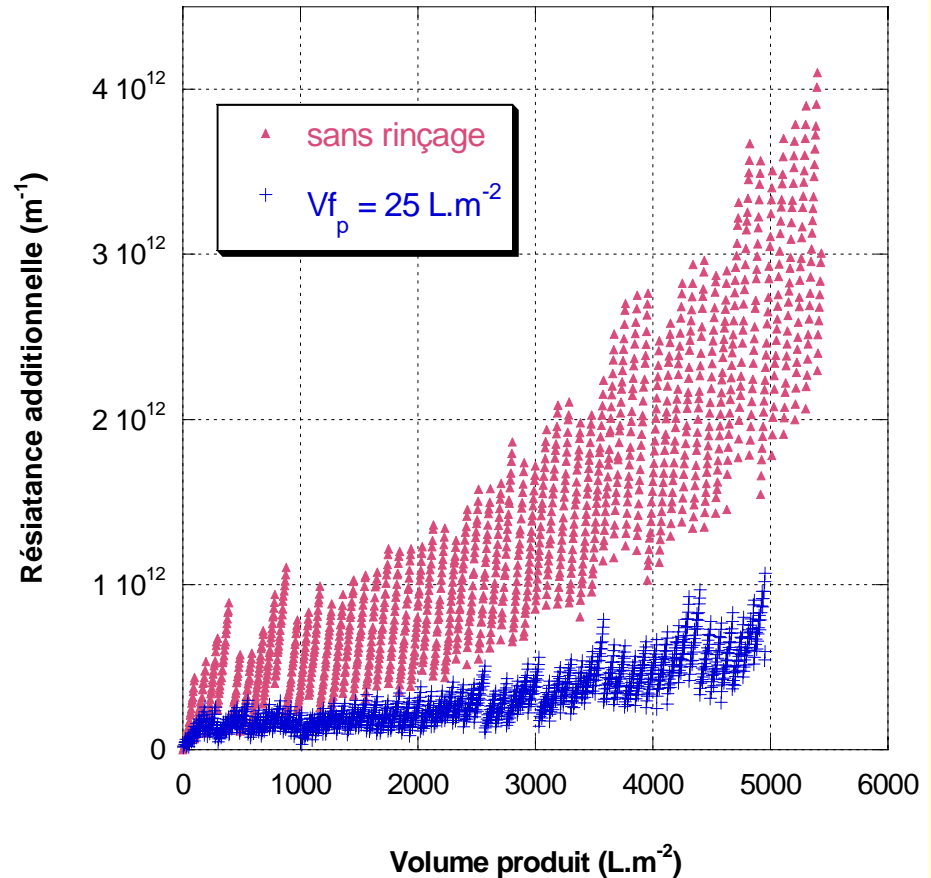
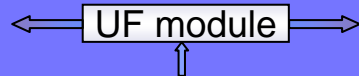
Filtration



Rinçage (tout les 25 L/m²)



Rétrolavage (tout les 100 L/m²)

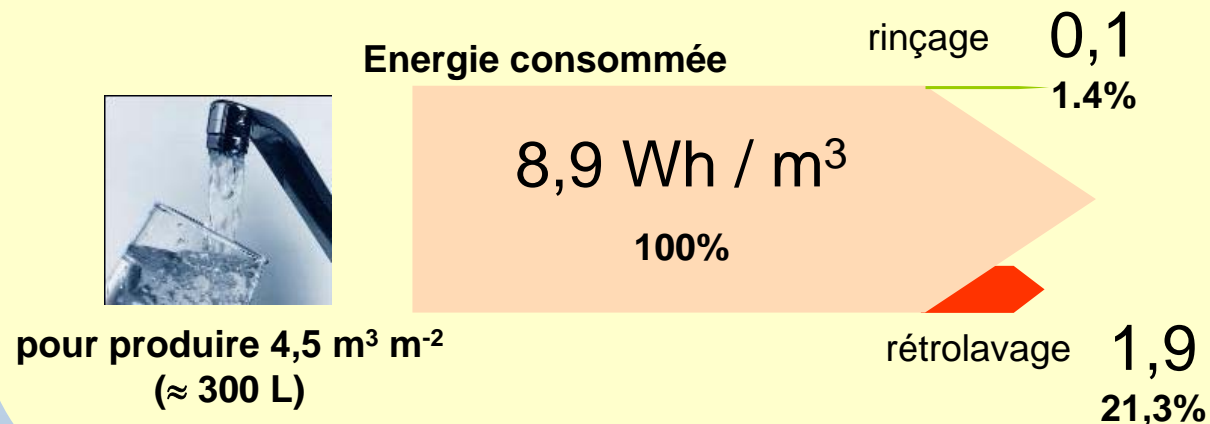
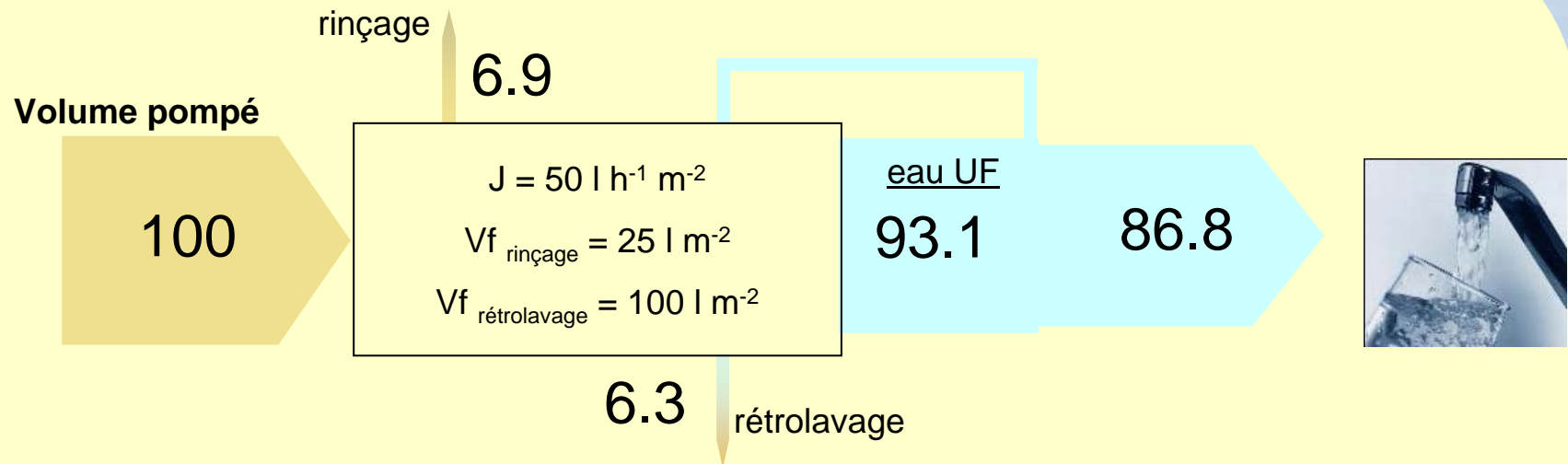


Eau du Canal du Midi – turbidité=50 NTU – $UV_{254nm}=6,9 \text{ m}^{-1}$ – COD=10,9 mg.L⁻¹

Membrane - $L_{p_0} = 265 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$ @ 20°C – $R_m = 1,35 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$

Conditions opératoires - $J=50 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ - Volume filtré entre rétrolavages = 100 l m²

Analyse globale du procédé



Choix du procédé : combinaison d'opérations

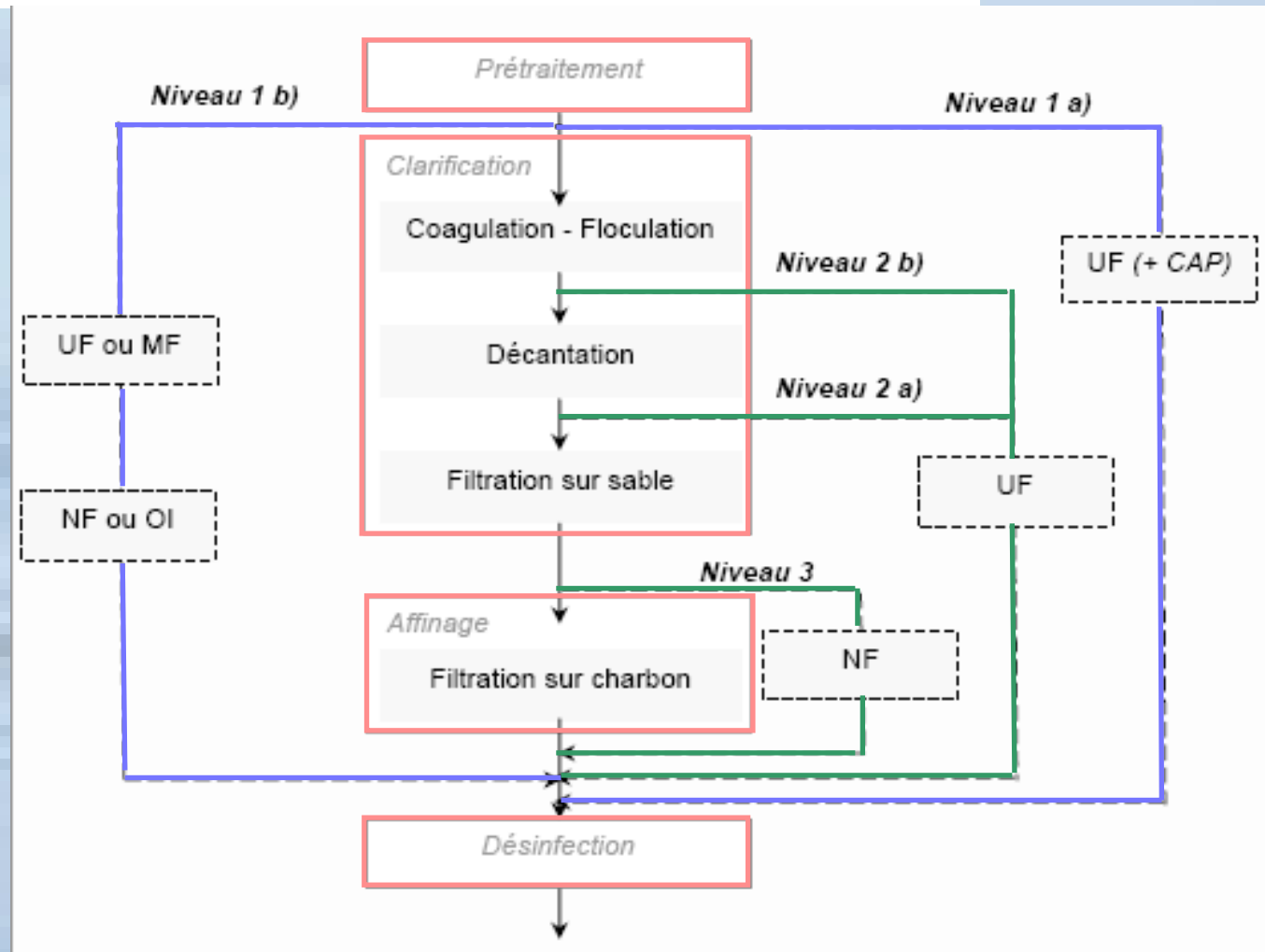
La filtration membranaire peut être intégrée à différents niveaux selon la nature de l'eau brute et des objectifs du traitement

Filière conventionnelle pour la potabilisation

Filtration membranaire :

1) Traitement direct


2 et 3) Intégration dans la filière conventionnelle




Conclusions :

La filtration membranaire est un procédé de séparation, performant, sûr facile à conduire mais pas simple à mettre au point et dimensionner.

La cause de ces difficultés est le colmatage qui reste :

difficile à éviter  *Verrou majeur pour le développement de la filtration sur membranes*

complexe  *Pas d'outils prédictifs*

Stratégie générale basée sur Essais et Expertise

Connaissance
fondamentale

Essais échelle laboratoire

Application
technologique

Essais sur pilotes industriels

Références

Encyclopédie : Techniques de l'ingénieur

Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques, J 2790, A.Maurel

Osmose inverse et ultrafiltration - II Technologie et applications, J 2796, A. Maurel

Livres :

Aptel P., P. Moulin, F. Quemeneur, Les Cahiers du CFM n°2, Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes – Traitement des eaux et effluents, CFM, 2002

Bergel A. et J. Bertrand, Méthodes de Génie des procédés : études de cas, Lavoisier, 2004

Bessiere Y., Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005

Daufin G., F. Rene et P. Aimar, Séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, Techniques et Documentation, 1998

Howell J.A., V. Sanchez et R.W. Field, Membranes in bioprocessing – Theory and applications, Chapman & Hall, 1993

Humphrey J.L. et G.E. Keller, Procédés de séparation : techniques, sélection dimensionnement, Dunod, Paris, 2001

Mallevalle J., P.E. Odendaal et M.R. Wiesner, Water treatment : Membrane processes, AWWA, McGraw-Hill, 1996

Maurel A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres - Et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Tec et Doc, 2001

Mémento technique de l'eau, Degrémont, Lavoisier, Techniques et Documentation, 1995

URL :

site du Club Français des Membranes

<http://www.cfm-membrane.com/>

Procédés électromembranaires

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-TechMembranaires.html>

Annexes

- + Caractérisation des membranes
- + Notions théoriques
 - + Détails sur le colmatage
 - + Détails sur la sélectivité
- + Techniques pour amélioration de l'hydrodynamique
- + Conduite des essais
- + Dimensionnement