



HAL
open science

Principes de base des Technologies à Membranes

Patrice Bacchin

► **To cite this version:**

Patrice Bacchin. Principes de base des Technologies à Membranes. 2ème Ecole d'Eté Franco-Maghrébine " Sciences et Technologies à Membranes ", Sep 2005, Monastir, Tunisia. hal-00201760

HAL Id: hal-00201760

<https://hal.science/hal-00201760>

Submitted on 2 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRINCIPES DE BASES DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE

Patrice BACCHIN

Université Paul Sabatier Laboratoire de génie Chimique 31 062 TOULOUSE Cedex 9

Email : bacchin@chimie.ups-tlse.fr

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines notamment dans le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement ...). La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores décroissantes, sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ce sont des procédés mature technologiquement (une bonne part du développement technologique est déjà réalisé) mais encore en plein développement industriel. A titre d'exemple, dans le domaine de la potabilisation de l'eau, la capacité de production des plus grosses usines est multipliée par dix tous les 5 ans.

1 Des membranes au procédé

1.1 Les membranes

Par définition, la membrane est une barrière perméable qui va réduire le transfert d'un soluté par rapport à un autre (le plus souvent d'un ou des solutés par rapport à l'eau). Dans le cas de la filtration membranaire, la membrane est une structure poreuse avec des pores de l'ordre de 0,1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense pour l'osmose inverse. Le seuil de coupure est défini par la masse molaire du soluté le plus petit retenu à 90 %.

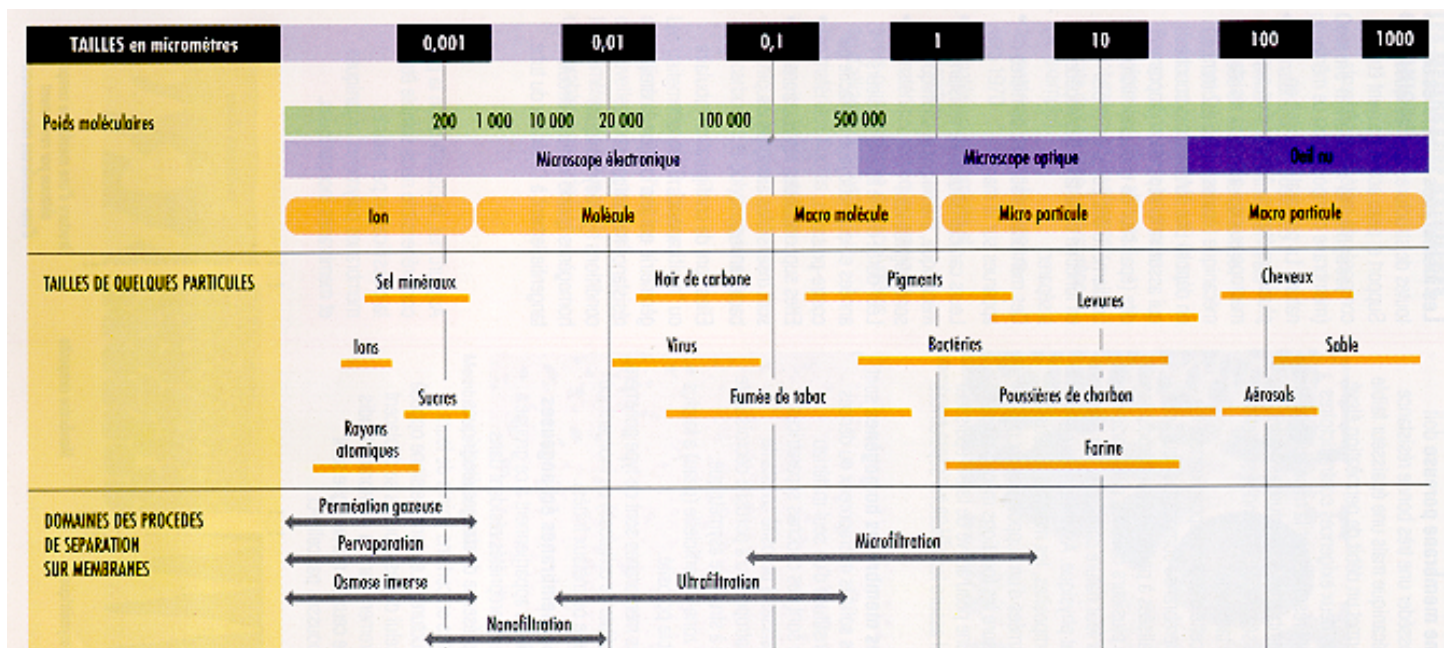


Fig. 1 : Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues.

Les matériaux synthétiques à la base des membranes sont des polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfone ...) ou de matériaux inorganiques (ZrO₂, TiO₂, alumine). Leur structure asymétrique est constituée d'un support macroporeux (pour la tenue mécanique) et d'une peau ou couche superficielle (pour la sélectivité). Le but est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique.

Que choisir ? Ce choix se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser : de façon générale la taille des pores est généralement 2 fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane). Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH, température) et du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément ...) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

Tab. 1 : Principales caractéristiques des matériaux membranaires

* Prix moyens d'après Aptel et al. 2002

	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

1.2 Les modules membranaires

Il existe différentes façons d'agencer les membranes pour en faire un procédé de séparation : membrane plane, spiralée, tubulaire, fibres creuses. Dans la plupart des cas, le module membranaire est constitué au final d'une entrée (l'alimentation) et deux sorties, la partie du fluide étant passé à travers la membrane (le perméat) et la partie ayant été retenue (le rétentat).

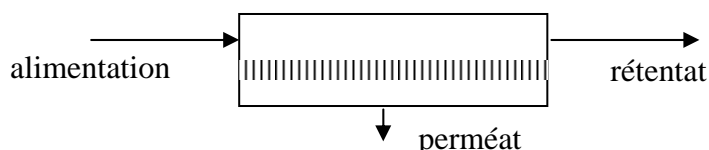


Fig. 2 : Représentation schématique d'un procédé de séparation membranaire

Que choisir ? Le choix doit se faire selon les contraintes qui sont les plus importantes par rapport à l'application industrielle envisagée. Plusieurs critères (compacité, coût, ...) sont donc utilisables pour choisir le type de module optimal (Tab. 2). Chacun des types de modules a ses avantages lui permettant de trouver des applications industrielles.

Tab. 2 : Principaux avantages et inconvénients des modules membranaires (Aptel et al. 1996).

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

- Désavantage +++ Avantage important

1.3 Les paramètres et modes de fonctionnement d'un procédé à membrane

Différents paramètres caractérisent le fonctionnement du procédé.

Tab. 3 : Principaux paramètres caractérisant le fonctionnement du procédé

Paramètre	Signification	Relation
pression transmembranaire (PTM)	force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, P_A , et rétentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, P_p .	$PTM = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p$
Flux de perméation	productivité du procédé défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane.	$J = \frac{Q_p}{S}$
taux de rejet (ou taux de rétention)	sélectivité du procédé : un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat $c_p=0$) alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat c_p et le rétentat c_R ($c_p=c_R$).	$R = 1 - \frac{c_p}{c_R}$
Perméabilité de la membrane au solvant, L_p	paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique, R_m , vis à vis du solvant : (en $m.s^{-1}.Pa^{-1}$ ou $l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	$J = L_p PTM = \frac{PTM}{R_m}$
Taux de conversion	fraction de liquide qui traverse la membrane	$Y = \frac{Q_p}{Q_A}$

Dans ces opérations, on travaille le plus couramment avec un écoulement de fluide continu tangentiellement à la membrane pour limiter l'accumulation de matière à la surface (colmatage) qui est le principal phénomène antagoniste à la séparation. Ce mode de fonctionnement (filtration tangentielle) permet de fonctionner en continu avec un flux de perméation constant mais nécessite de dépenser de l'énergie pour assurer l'écoulement et vaincre les pertes de charges ($P_R - P_A$). Il est aussi possible d'opérer en filtration frontale (absence de rétentat) ce qui permet de simplifier l'opération et de réduire la consommation énergétique du procédé mais nécessite d'opérer séquentiellement des rétrolavages (circulation du fluide opposée au sens de perméation) afin d'éliminer le colmatage.

Que choisir ? Le mode tangentiel, assurant une productivité élevée (limitation du colmatage) au prix de coûts plus élevés en terme d'investissement (pompe supplémentaire) et de fonctionnement (énergie de circulation), est limité à la production de produits à haute valeur

ajoutée (agroalimentaire, pharmacie). La filtration frontale est appropriée pour des filtrations plus « faciles » -peu de colmatage- et des produits à faible valeur ajoutée -procédé à faible coût- (eau potable). Dans un cas intermédiaire, les fibres immergées qui permettent d'assurer à faible coût un cisaillement trouvent leur utilisation pour le traitement d'eau usée.

2 De la théorie au transfert membranaire

Les procédés de filtration membranaire mettent en œuvre des fluides composés de particules, colloïdes, macromolécules et électrolytes. L'accumulation de matière et sa rétention au voisinage de la membrane où la concentration est élevée est alors très complexe et donc très difficile à simuler et prédire. Il est cependant utile de connaître les principales lois permettant de décrire ces phénomènes afin de bien comprendre et appréhender les phénomènes mis en jeu.

2.1 Le colmatage

Le fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire est conditionné par le colmatage qui est le phénomène qui s'oppose à la filtration. En effet, au cours de l'utilisation, la matière retenue par la membrane s'accumule (phénomène de polarisation expliqué par l'étude du transfert de la matière vers la membrane §2.1.2) réduisant ainsi le flux de perméation et donc la productivité du procédé (loi de filtration – transfert de solvant à travers la membrane §2.1.1).

2.1.1 Transfert de solvant à travers la membrane

Lors de la filtration de soluté, l'accumulation de soluté à la surface de la membrane réduit le flux de perméation. De nombreux mécanismes de colmatage peuvent expliquer cette baisse de productivité :

- l'adsorption de molécules ou macromolécules présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire
- un blocage de pore mécanique par des particules dans la membrane
- la polarisation de concentration : accumulation de matière réversible à la surface entraînant une contre pression osmotique, $\Delta\pi$
- un dépôt irréversible de matière à la surface de la membrane (matière particulaire : dépôt, moléculaire : gel) qui se traduit par une résistance hydraulique supplémentaire, R_c .

De façon générale, la loi de filtration suivante permet de tenir compte de ces deux derniers mécanismes :

$$J = \frac{PTM - \Delta\pi}{R_m + R_c} \quad (\text{eq. 1})$$

Cependant, dans le cas de la microfiltration de particules, la pression osmotique $\Delta\pi$ peut être négligée alors que dans le cas de l'osmose inverse de petites molécules c'est la pression osmotique qui est limitante.

Il est important de noter que ces mécanismes de colmatage peuvent être plus ou moins réversibles conditionnant alors l'efficacité des moyens de nettoyage. Ils peuvent être réversible :

- par baisse de pression pour la polarisation, pression osmotique
- après lavage tangentiel pour un dépôt
- après contre pression pour le blocage de pore ou le dépôt
- après lavage chimique pour l'adsorption

Il faut noter que pour pouvoir comparer les valeurs de débit de perméation et de perméabilité, une correction prenant en compte l'effet du changement de viscosité du solvant avec la température est nécessaire. La relation de correction, basée sur le fait qu'un débit est toujours inversement proportionnel à la viscosité, s'écrit (d'après Techniques de l'Ingénieur J 2790-22):

$$J_{20} = J_t \frac{\mu_t}{\mu_{20}} = \frac{J_t}{e^{\frac{6.435-1885}{T}}} \text{ où } T \text{ est la température en K} \quad (\text{eq. 2})$$

2.1.2 Transfert de soluté vers la membrane

La séparation induit une accumulation de matière qui, en régime permanent, est décrite par un bilan entre l'apport de matière à la membrane par la perméation, J , et la diffusion, D , qui limite l'accumulation en générant un transfert depuis les zones concentrées à la membrane vers la solution. Ce bilan conduit à la relation suivante :

$$\frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (\text{eq. 3})$$

où c_m , c_0 et c_p sont respectivement les concentrations en solution, à la membrane et dans le perméat (fig. 3) et δ , l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui est relié à la vitesse tangentielle à la membrane dont le calcul peut se faire via des corrélations adimensionnelles. Le produit $J\delta/D$ représente un nombre de Péclet qui traduit l'effet relatif de la perméation par rapport à la diffusion dans le film : l'accumulation est d'autant plus importante que ce nombre est élevé. En combinant les équations 1 et 3, il est alors possible de décrire le colmatage primaire lié à la polarisation de concentration via la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues (J et c_m).

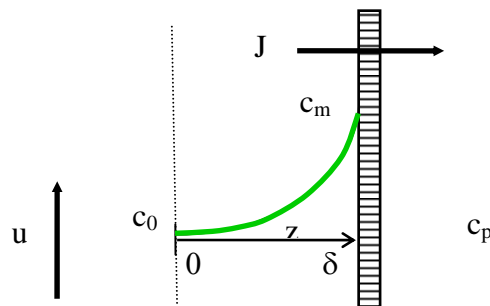


Fig. 3 : Evolution de la concentration au voisinage d'une membrane

Cependant, si la concentration à la membrane dépasse une valeur critique, la matière peut s'agréger (colloïdes), gélifier (macromolécules) ou encore précipiter (sels ...). Il est alors nécessaire de prendre en compte une résistance supplémentaire (terme R_c dans eq. 1) qui va alors dépendre du temps de filtration.

2.2 La sélectivité

Une membrane retient des solutés selon :

- leur taille : c'est l'effet stérique qui résulte de la structure « tamis » du matériau
- leur charge : une membrane peut être chargée générant ainsi des interactions électrostatique avec des composés chargés
- leur hydratation : dans le cas de petit soluté le cortège d'eau d'hydratation qui l'entoure peut participer à la rétention

Dans le cas d'une rétention stérique, il est possible d'estimer à partir de considérations basées sur l'écoulement du solvant et du soluté dans un pore de rayon, r_s , de définir le taux de rejet par la loi de Ferry :

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_m} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \quad (\text{eq. 4})$$

où $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$ est le rapport du rayon du soluté sur le rayon du pore. L'évolution du taux de rejet en fonction de λ selon cette relation est représentée sur la figure 4.

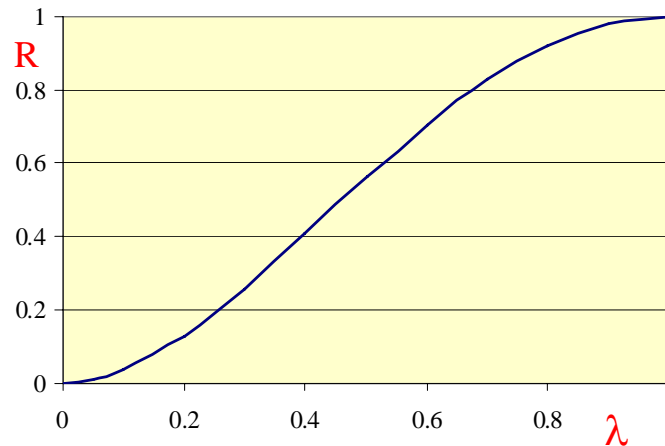


Fig. 4 : Evolution du taux de rejet en fonction du ratio rayon de soluté/ rayon du pore

Une membrane n'est donc pas un séparateur séparant « parfaitement » les espèces par taille : le transfert d'un soluté deux fois plus petit que le pore est réduit de 40 %. Il faut, pour en rajouter encore sur « l'imperfection » des membranes, garder à l'esprit qu'une membrane possède une distribution de taille de pore !

Les conditions opératoires, et plus particulièrement le flux, ont un effet important sur le taux de rejet. En effet, le taux de rejet observé expérimentalement est défini par rapport à la concentration en solution, c_0 (et non la concentration à la membrane comme dans l'eq. 4) :

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad (\text{eq. 5})$$

Le taux de rejet observé est alors dépendant du flux (ou du nombre de Péclet, Pe) qui conditionne la concentration à la membrane. De façon générale (fig. 5), pour des flux faibles - dans le cas de l'osmose inverse- le taux de rejet croît avec le flux (à cause d'une moindre importance de la diffusion qui favorise le transfert des solutés à travers les pores) alors qu'au contraire pour des flux plus importants -ultrafiltration ou microfiltration- le flux décroît avec le flux (à cause d'une concentration de polarisation plus élevée due à la moindre importance de la diffusion qui limite l'accumulation). Dans le cas intermédiaire de la nanofiltration, il est souvent observé des taux de rejet quasi-constant correspondant au maximum sur la fig. 5.

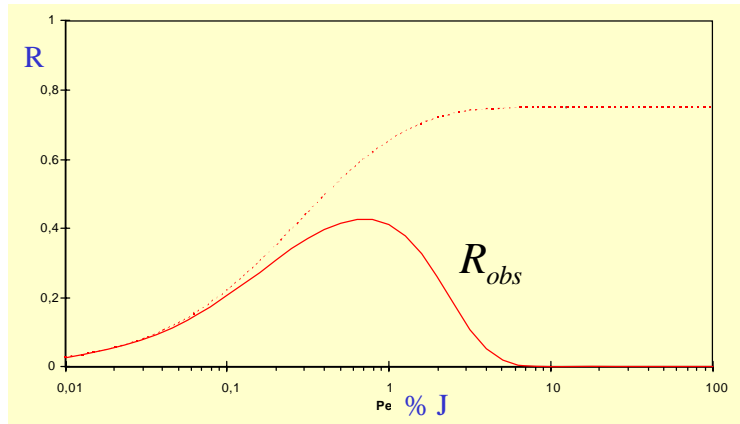


Fig. 5 : Evolution du taux de rejet observé avec le flux (ou le nombre de Péclet)

3 Exemple d'application : ultrafiltration d'une eau de surface

Pour fixer les idées sur les ordres de grandeur des conditions opératoires d'un procédé membranaire, voici un exemple chiffré (d'après Bessiere 2005) d'ultrafiltration d'une eau de surface relativement difficile (eau du canal du midi à Toulouse : turbidité=50 NTU – $UV_{254nm}=6,9 \text{ m}^{-1}$ – $COD=10,9 \text{ mg.L}^{-1}$). La membrane utilisée est une membrane organique en acétate de cellulose (Aquasource, France) avec une perméabilité de $265 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ @ 20°C équivalent à une résistance de membrane de $1,35 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. La figure 6 porte, pour deux conduites du procédé différentes, la résistance de colmatage au cours des 4 jours de filtration (et donc du volume filtré) déduite de l'augmentation de pression.

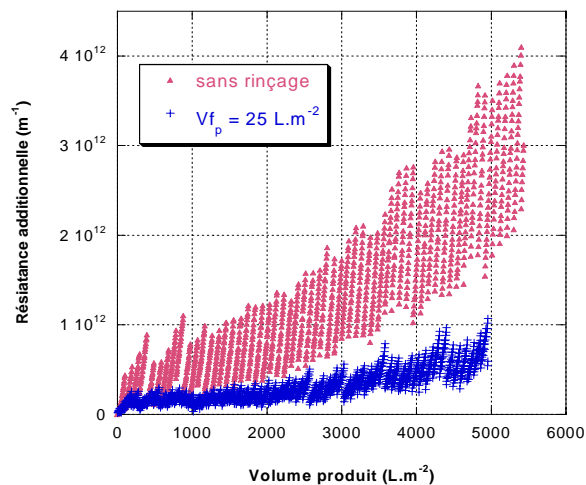


Fig. 6 : Evolution de la résistance de colmatage en fonction du volume filtré pour une filtration frontale d'eau de surface. Des actions hydrauliques sont réalisées pour nettoyer la membrane avec un rétrolavage tous les 100 l/m^2 filtrés (triangle) ou avec un rétrolavage tous les 100 l/m^2 et un rinçage tous les 25 l/m^2 (croix).

On note une dérive nette de la résistance pour l'opération ne comportant que des rétrolavages (ce qui nécessitera à terme un nettoyage chimique) alors que pour la filtration comportant des rinçages séquentiels la résistance est pratiquement stabilisée et beaucoup plus faible ; ce qui peut s'expliquer par une moindre adsorption des substances organiques sur la membrane. De telles opérations peuvent s'analyser de façon globale (Bessiere 2005) en terme de rendement (fig 7a) ou de consommation énergétique (fig. 7b). Il est alors possible de chiffrer l'impact des actions hydrauliques (rinçage et rétrolavage) sur les pertes en eau de l'opération mais aussi sur la consommation énergétique.

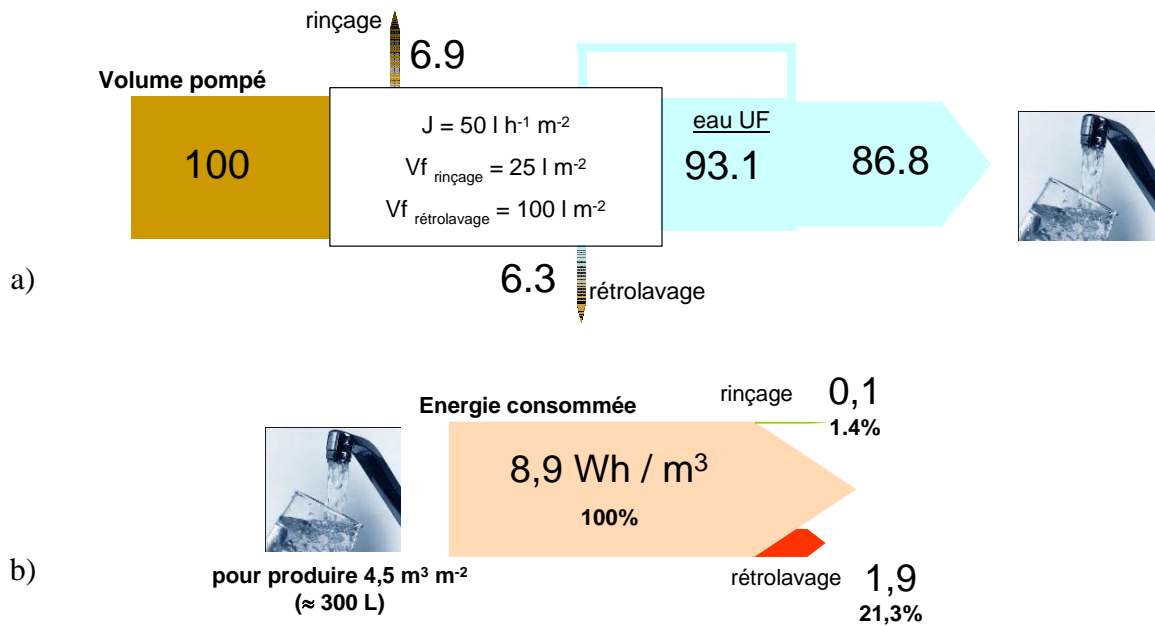


Fig 7 : Analyse globale de l'opération en terme de rendement a) ou de consommation énergétique b).

4 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 ou limiter et complexe à décrire. La stratégie générale à adopter pour développer ce procédé dans les meilleures conditions est donc basée sur un aller retour entre des essais (de l'échelle du laboratoire vers l'industrielle) et leurs expertises qui nécessite des connaissances fondamentales et théoriques des phénomènes de transfert membranaire.

5 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

Aptel P. et C.A. Buckley dans Water treatment : Membrane processes, AWWA, McGraw-Hill, 1996

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