

## Progrès et développement de l'ultrafiltration

par Xavier Marze

(Centre de Recherches des Carrières, Rhône-Poulenc Industries, Saint-Fons)



Cet article a fait l'objet d'une conférence au Colloque du Groupe Français des Polymères (GFP) ayant pour thème « Techniques de fractionnement utilisant des matériaux macromoléculaires », Nancy, 7-9 novembre 1977. Son but est de faire le point sur les progrès et le développement industriel de l'ultrafiltration. On peut considérer qu'il constitue une suite à l'article de M. Aptel intitulé « De l'ultrafiltration à la microfiltration par les pro-

cédés à membranes » publié dans le numéro juin-juillet 1977 de « L'actualité chimique ».

On connaît l'importance des échanges qui s'effectuent, dans les règnes animal et végétal, au travers des parois sélectives naturelles appelées membranes biologiques.

Les progrès réalisés dans l'obtention et la mise en œuvre de matériaux plastiques ont permis la mise au point de membranes artificielles semi-perméables présentant certaines analogies de fonctionnement avec les membranes biologiques.

Qu'entend-on par membrane semi-perméable ?

C'est une paroi de faible épaisseur, apte à modifier la composition des mélanges qui la traversent.

Les différents procédés de séparation utilisant de telles membranes se caractérisent par :

- la dimension des espèces concernées,
- la nature de la force permettant le transfert,
- la nature physique et chimique de la membrane.

La figure 1 schématise les principaux procédés s'appliquant aux milieux liquides sur la base des 2 premiers critères.

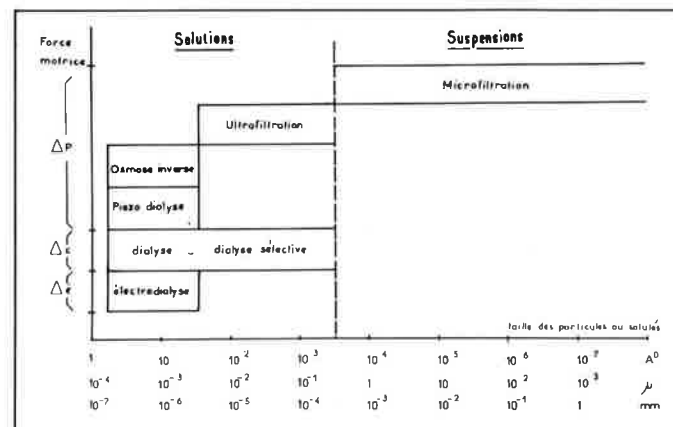


Figure 1.

La figure 2 rappelle les différents procédés à membranes dont les plus courants sont :

- La **microfiltration**, régie par la taille des particules, consiste à séparer sous une faible pression (quelques dixièmes de bars) des particules en suspension (0,1 à quelques dizaines de microns) de la phase liquide.

- L'**ultrafiltration** s'applique à des solutions. Le solvant et les solutés de faibles masses moléculaires traversent la membrane avec un débit directement fonction de la pression appliquée. Sont arrêtées les molécules dont la masse moléculaire est supérieure à un certain seuil, caractéristique de la membrane, et appelé « seuil de coupure ». Les pressions exercées sont de quelques bars.

- L'**osmose inverse** permet de séparer le solvant, qui traverse la membrane, des solutés généralement des électrolytes. La taille des molécules n'est plus ici le facteur unique, il s'y ajoute des phénomènes de diffusion.

Dans ce cas, le débit du perméat est fonction des pressions appliquées qui sont en général nettement supérieures à celles utilisées en ultrafiltration : 10 à 100 bars suivant la concentration de la solution à traiter.

- **Dialyse** : il s'agit du transfert à travers la membrane de solutés, d'une solution concentrée vers une solution diluée, la vitesse de passage de ces solutés étant fonction du gradient de concentration et de leur taille moléculaire. Comme pour l'ultrafiltration, cette vitesse de passage s'annule pour des solutés dont la taille est supérieure à un seuil donné.

- **Électrodialyse** : suivant le type de membrane ionique, cationique, ou anionique, seul l'ion de signe opposé la traverse sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique.

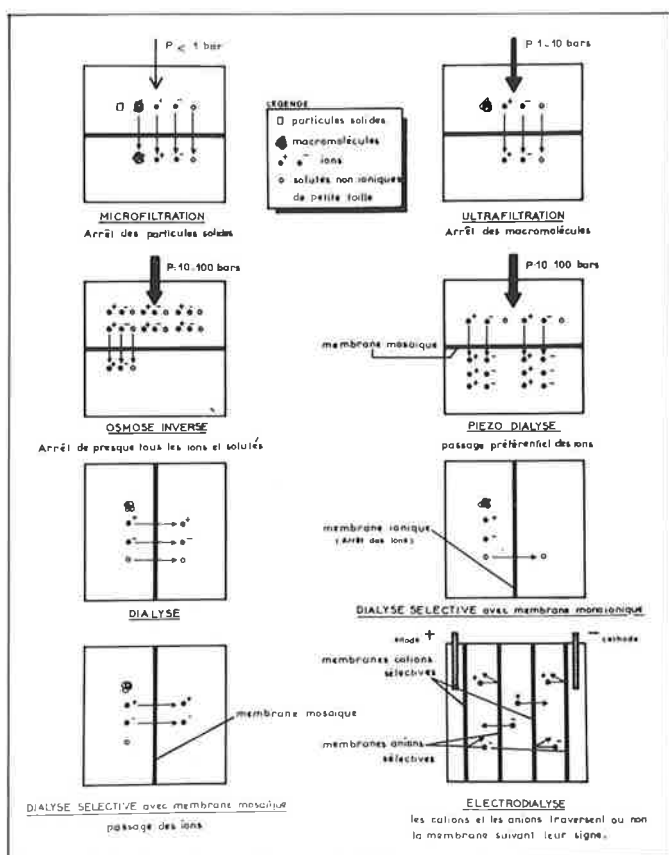


Figure 2.

Parmi ces techniques, l'ultrafiltration est une de celles qui a connu les progrès les plus nombreux aussi bien au point de vue membranes que dans les appareillages. Ses applications industrielles se développent rapidement dans des secteurs très variés. Nous limiterons donc notre exposé au cas de l'ultrafiltration.

## Les membranes d'ultrafiltration

Les origines de l'ultrafiltration remontent au siècle dernier. Les membranes étaient d'origine naturelle ou cellulosique ; leurs performances faibles (débit et sélectivité), leur courte durée de vie et leur emploi dans des appareils mal adaptés, limitèrent fortement leur développement industriel.

Vers les années 60, de nouvelles recherches furent entreprises aux États-Unis, en particulier avec le soutien de l'Office of Saline Water, puis quelques années plus tard en Europe, principalement en France avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. Ces recherches bénéficièrent des acquis de la chimie macromoléculaire offrant toute une gamme de matériaux nouveaux accompagnés de technologie de mise en œuvre.

L'un des progrès le plus marquant est sans aucun doute la mise au point d'une membrane d'osmose inverse en acétate de cellulose de structure asymétrique (S. Loeb et S. Sourirajan). Cette membrane est constituée d'une très fine pellicule semi-perméable supportée par une structure de plus en plus poreuse servant de soutien mécanique, (figure 3), formée simultanément.

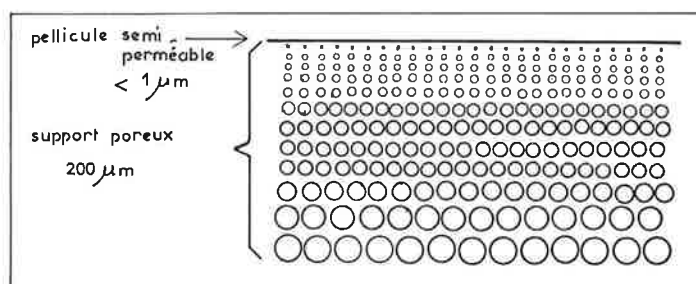


Figure 3. Membrane à structure asymétrique.

En effet, les membranes avaient jusqu'alors une structure homogène, et l'obtention d'épaisseur inférieure à plusieurs dizaines de microns était peu compatible avec une bonne tenue mécanique, cette contrainte imposant de faibles débits de transfert.

Cette technique, en réduisant considérablement l'épaisseur de la partie sélective tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, a permis des performances rendant compétitifs les procédés à membranes.

La mise en forme asymétrique, d'abord appliquée à l'acétate de cellulose pour l'obtention de membranes d'osmose inverse, puis d'ultrafiltration fut étendue à d'autres matériaux. En effet, l'acétate de cellulose, bien que présentant d'excellentes propriétés osmotiques, a l'inconvénient de n'être stable que dans un domaine très étroit de pH et d'être sensible aux attaques bactériennes, d'où la volonté de chercher des matériaux de meilleure tenue.

On vit apparaître des membranes à base de polymères synthétiques en particulier les polyélectrolytes complexes :

- à base de polystyrène (Romicon)
- à base de copolymères d'acrylonitrile (Rhône-Poulenc).

Pour certaines applications se pratiquant en milieu fortement basique et à température élevée, on a fait appel à des polymères aromatiques de hautes performances et tout particulièrement à la famille des polysulfones plus ou moins modifiés. A cette catégorie appartiennent des membranes d'Amicon, de DDS et de Rhône-Poulenc.

Un fabricant commercialise même des membranes entièrement minérales (Ucarseb, d'Union Carbide) mais leur développement est actuellement limité.

Actuellement on sait donc préparer industriellement, à partir de nombreux matériaux, des membranes de structure asymétrique, présentant des performances élevées. Nous allons maintenant donner, de façon générale, les caractéristiques et les limites d'emploi des membranes disponibles à l'échelle industrielle ou pilote.

### Propriétés et caractéristiques des membranes

On caractérise une membrane par :

- Son débit. Il s'agit du volume de solvant pur, généralement de l'eau, qui traverse la membrane pour une surface, un temps, une pression et une température donnés. On l'exprime habituellement en litre par jour et par mètre carré (l/j.m<sup>2</sup>) sous une pression de 2 bars et à 20 °C.

On trouve des membranes d'ultrafiltration qui présentent des débits d'ultrafiltration à l'eau pure de 1 000 à 40 000 l/j.m<sup>2</sup> sous 2 bars à 20 °C selon leur sélectivité.

- Sa sélectivité. Par sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration, on entend la possibilité de laisser passer ou de retenir des solutés en fonction de leur poids moléculaire. On détermine cette sélectivité en ultrafiltrant des solutions de produits étalons de poids moléculaires connus, par exemple des protéines ou des polysaccharides. Si l'on appelle C<sub>0</sub> la concentration en soluté dans la solution initiale et C la concentration dans l'ultrafiltrat, on dit que la membrane a un taux de rejet pour ce soluté qui est égal à :

$$TR \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100.$$

On peut représenter la sélectivité d'une membrane de la façon suivante :

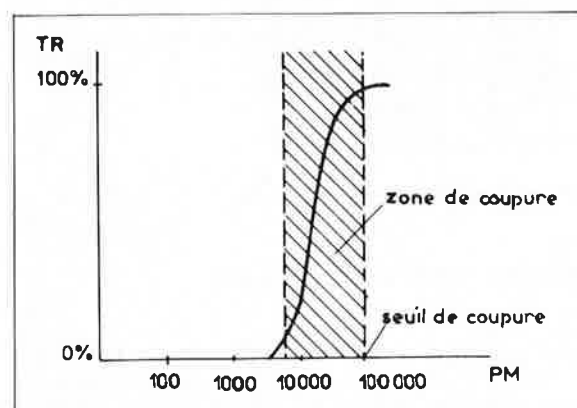


Figure 4. Graphique représentant le pouvoir d'arrêt d'une membrane.

Le seuil de coupure correspond au produit de plus petit poids moléculaire retenu à 100 % par la membrane, la zone de coupure correspond au domaine de poids moléculaire où les taux de rejet vont de quelques pour cent à 100 %.

Ces notions de seuil et de zone de coupure exprimés en poids moléculaire doivent être interprétés avec précaution et il faut les considérer comme un moyen de comparaison des membranes.

On trouve actuellement des membranes d'ultrafiltration de seuils de coupure variés, pouvant aller de ce que certains appellent les membranes d'hyperfiltration arrêtant les produits de poids moléculaires de l'ordre de 500 à 1 000 jusqu'aux membranes arrêtant les protéines de poids moléculaires 300 000 et plus, et se rapprochant des membranes microporeuses de faible diamètre de pores. Il faut cependant remarquer que la plupart des problèmes d'applications industrielles demandent des membranes de zone de coupure comprise entre 15 000 et 70 000.

- Sa tenue aux milieux chimiques, à la température et aux solvants. La résistance des membranes aux attaques chimiques (mi-

lieux acides ou basiques, oxydants) ou bactériennes, est conditionnée par la nature du polymère de base.

Les dérivés du polyacrylonitrile sont stables entre pH 1 à 10 jusqu'à 50 °C et résistent particulièrement bien à la plupart des solvants courants.

Les dérivés des polysulfones permettent de travailler à tout pH de 1 à 14 et sont utilisables jusqu'à au moins 80 °C.

- Sa tenue à la pression. Du fait des pressions relativement faibles utilisées en ultrafiltration, généralement 2 à 4 bars, ce problème de tenue en pression est généralement bien résolu sauf éventuellement aux températures d'emploi maximales.

- Ses possibilités de décolmatage et de stérilisation. En raison de la bonne tenue chimique des membranes actuelles, on peut choisir des moyens variés de décolmatage. On procède généralement en faisant séjourner ou circuler sans pression des solutions détergentes, on décolle et solubilise ainsi les produits colmatants et l'on retrouve les performances initiales des membranes. On effectue habituellement des rinçages complémentaires et une asepsisation en particulier pour les applications dans le domaine des industries alimentaires et biologiques.

- Sa durée de vie. La durée de vie d'une membrane dépend évidemment de ses conditions d'emploi et ce sont ses qualités de tenue chimique, de tenue à la pression, à la température et ses possibilités de décolmatage qui la déterminent. Actuellement, selon les cas, on a des durées de vie allant de 6 mois à 3 ans et plus sur certaines applications.

### Les appareils d'ultrafiltration

Parallèlement à la mise au point de ces membranes asymétriques à base de polymères synthétiques, des améliorations importantes furent apportées sur les appareils permettant la mise en œuvre des membranes et couramment appelés modules.

Les premiers appareils étaient assez rudimentaires et permettaient simplement de mettre la solution en pression contre la membrane qui fonctionnait en filtration totale.

On négligeait alors un phénomène important, qui est souvent un facteur limitant des procédés d'osmose inverse et d'ultrafiltration et qui est dénommé phénomène de couche limite ou de couche de polarisation. Sous l'effet du transfert de solvant au travers de la membrane et de l'arrêt des solutés, la concentration de la solution augmente au voisinage de la membrane.

Ce phénomène peut diminuer la perméabilité de la membrane et, dans certains cas, entraîner la précipitation de solutés à la surface de la membrane (précipité de protéines).

Une circulation de la solution à traiter au niveau de la membrane limite généralement la formation de cette couche de polarisation.

Les appareils sont donc conçus pour permettre la circulation du liquide à traiter le long des membranes. En dehors de ce principe de base dans la conception des modules, ceux-ci doivent présenter les qualités suivantes :

- présenter évidemment une bonne étanchéité ainsi qu'une tenue aux pressions envisagées,
- facilement démontables pour le changement de membranes,
- compacts, c'est-à-dire présenter pour un volume donné une grande surface de membrane, ce qui doit entraîner aussi un faible volume mort (volume occupé par la solution à traiter dans le compartiment haute pression),
- présenter une tenue chimique, et une tenue à la température au moins équivalentes à celles des membranes,
- être facilement nettoyables, en particulier ne pas présenter de zones peu accessibles aux produits de lavage et de stérilisation. Ceci est particulièrement important pour les applications des industries alimentaires et biologiques.

Il existe actuellement plusieurs conceptions de modules présentant chacune un certain nombre d'avantages qui peuvent être différents selon les applications envisagées.

Les nombreux appareils qui existent actuellement sur le marché peuvent être classés en quatre catégories.

### Module à membrane tubulaire

Les membranes tubulaires sont situées à l'intérieur d'un tube support de 10 à 25 mm de diamètre poreux ou percés de petits trous. Elles peuvent être formées *in situ*. Le liquide à traiter circule sous pression à l'intérieur du tube et l'ultrafiltrat est collecté, par le poreux ou les trous du tube support (Abcor, Patterson - Candy).

### Module à microtubes

La réalisation de membranes d'ultrafiltration sous forme de tubes de faible diamètre (environ 1 mm) à peau interne, permet de proposer un appareil à volume réduit constitué d'un faisceau de microtubes placé à l'intérieur d'une enveloppe cylindrique. Le liquide à traiter circule sous pression à l'intérieur des tubes dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 150 microns (Romicon).

### Module à lames

Un collecteur poreux est recouvert sur ses deux faces d'une couche membranaire. Le liquide à traiter circule parallèlement aux membranes et l'ultrafiltrat est évacué par la tranche de la lame non recouverte. Plusieurs cartouches, comportant chacune un certain nombre de lames, sont placées dans un dispositif de contention résistant à la pression (Dorr-Olivier) (Figure 5).

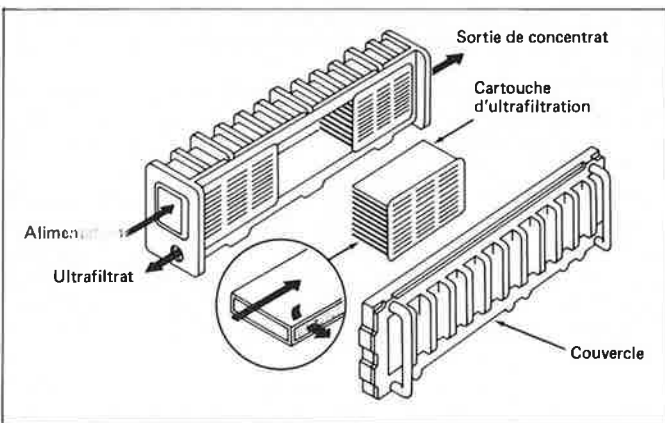


Figure 5. Module à «lames». Détail d'un module IOPOR.

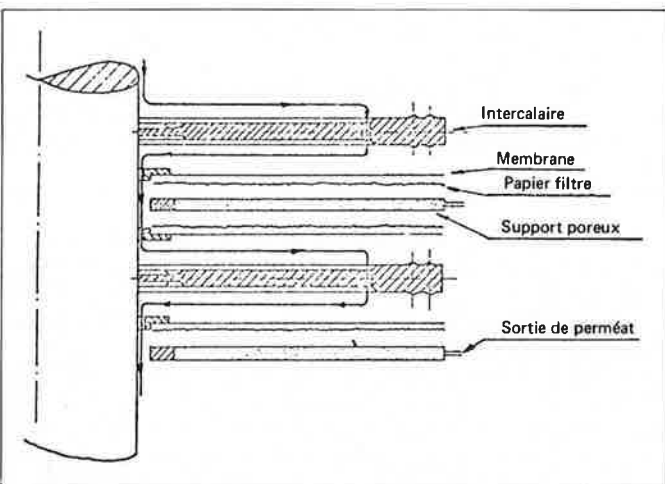


Figure 6. Module plan à circulation radiale.

### Modules plans

Ils font appel au principe du filtre presse, mais avec une différence essentielle : les circuits hydrauliques autorisent une grande vitesse de circulation du flux liquide à traiter.

La circulation peut être du type radiale (DDS, figure 6), ou parallèle (R.-P., figure 7).

La membrane est supportée par une structure poreuse ou rainurée capable de drainer le diffusat en introduisant le minimum de perte de charge.

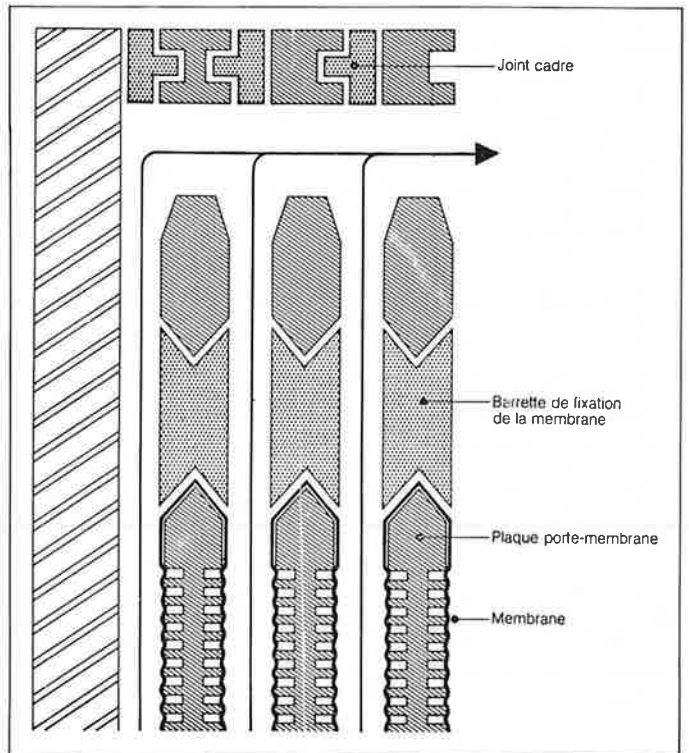


Figure 7. Module plan à circulation parallèle.

### Mise en œuvre des modules (voir Figure 8)

Pour faire fonctionner un module ⑥, il faut évidemment l'associer à un organe essentiel qui est une pompe de recirculation ③ et des accessoires, dont les principaux sont : une cuve de stockage du liquide à traiter ①, des débitmètres ②, des manomètres ⑦, une vanne de détente ⑧ permettant, en bridant le débit

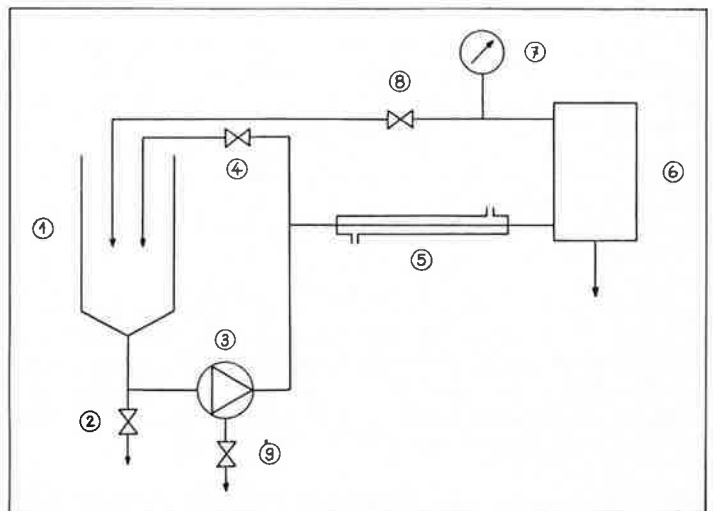


Figure 8. Schéma de principe d'une installation d'ultrafiltration.

de circulation après le module, de mettre celui-ci sous pression. On peut incorporer dans le circuit un échangeur thermique ⑤ et différents systèmes de contrôle et de sécurité.

### Mise au point d'un procédé

Devant un cas pratique à traiter par ultrafiltration, il faut procéder généralement selon les étapes suivantes :

- choix de la membrane à sélectivité convenant au problème, en cellule ou petit module de laboratoire,
- détermination des conditions optimales de fonctionnement du module et mise au point du procédé au stade pilote,
- extrapolation à la taille industrielle.

La première étape permet donc de choisir qualitativement la ou les membranes pouvant convenir à la séparation envisagée.

Dans l'étude au stade pilote, il faut déterminer l'influence des principaux paramètres permettant d'obtenir une productivité maximale de l'appareil ; influence de la vitesse de circulation du liquide au niveau des membranes, influence de la pression, de la température et concentration de la solution.

C'est aussi au cours de la phase pilote que l'on détermine les procédés de lavage et de décolmatage des membranes et que l'on se fait une première idée de leur durée de vie.

Muni de tous ces renseignements, la rentabilité économique du procédé peut être déterminée avec précision et l'on peut décider de l'extrapolation à la taille industrielle.

### Applications de l'ultrafiltration

Les applications de l'ultrafiltration sont très diversifiées, il ne s'agit pas ici d'être exhaustif, ce qui serait vite fastidieux. Nous ne décrivons donc que les applications les plus importantes et les plus significatives.

#### Industries pharmaceutiques et biologiques

On emploie l'ultrafiltration pour la production d'eau stérile et apyrogène, pour la concentration et la purification de protéines, d'antibiotiques, de virus et de vaccins. La dialyse employée traditionnellement depuis de très nombreuses années dans ces industries tend à être remplacée par l'ultrafiltration qui permet des traitements plus courts avec une concentration simultanée.

#### Industries alimentaires et agricoles

Dans leur ensemble et sous différentes formes, il s'agit essentiellement de l'ultrafiltration des protéines.

Une des applications les plus importantes est l'emploi de l'ultrafiltration dans la fabrication de fromages, procédé mis au point par l'INRA de Rennes.

La figure suivante permet de comparer schématiquement le procédé traditionnel et le procédé incluant l'ultrafiltration.

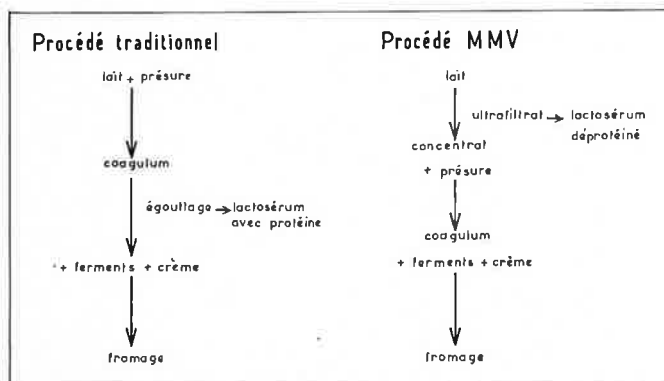


Figure 9.

Les avantages de cette nouvelle technique sont nombreux :

- récupération des protéines solubles,
- possibilité d'automatisation,
- diminution de la quantité de présure.

### Traitement des effluents aqueux

#### ● Peinture par électrophorèse

La peinture par électrophorèse est maintenant largement répandue, en particulier dans le domaine de l'automobile. Au cours du traitement, le bain s'appauvrit en peinture et le rinçage des surfaces peintes contient également des pigments. Le rejet pur et simple de ces volumes entraînerait à la fois une perte de produits et une pollution inacceptables.

L'ultrafiltration intervient pour éviter à la fois la perte de produits et la pollution. La technique est entrée maintenant dans le domaine du classique puisqu'elle est proposée par les installateurs en même temps que l'installation de peinture elle-même et tous les grands de l'automobile en sont maintenant équipés.

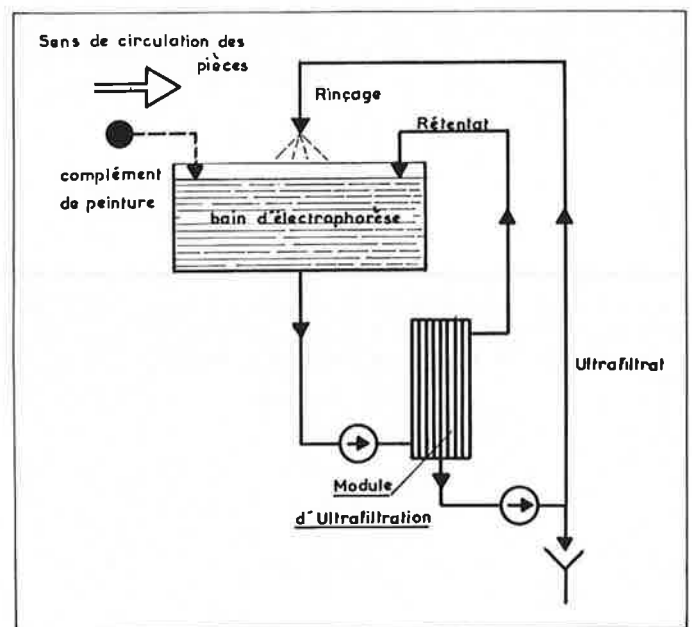


Figure 10.

#### ● Effluents de tannerie

Une bonne part de la pollution provient des bains de pelanage. Leur rejet nécessite une épuration en raison de leur forte teneur en protéines et en sulfure. Des études, actuellement en cours au Centre Technique du Cuir, mettent en œuvre l'ultrafiltration et montrent déjà la forte compétitivité de cette technique vis-à-vis des autres procédés, du fait de la possibilité de récupération des protéines et du recyclage des sulfures contenus dans l'effluent traité.

#### ● Effluents de papeterie

Chacun sait que les producteurs de pâte à papier sont en tête pour la pollution produite. Or certains de ces effluents, en particulier les jus de sodation provenant du blanchiment de la pâte présentent une forte coloration due à des produits peu ou pas biodégradables.

Dans ce cas également, des études sont en cours et ont montré les possibilités potentielles des membranes pour réduire la coloration et la DCO.

#### ● Traitement des huiles de coupe

Nécessaires au bon fonctionnement des machines-outils, les émulsions d'huile de coupe sont par définition difficiles à «casser» donc à épurer.

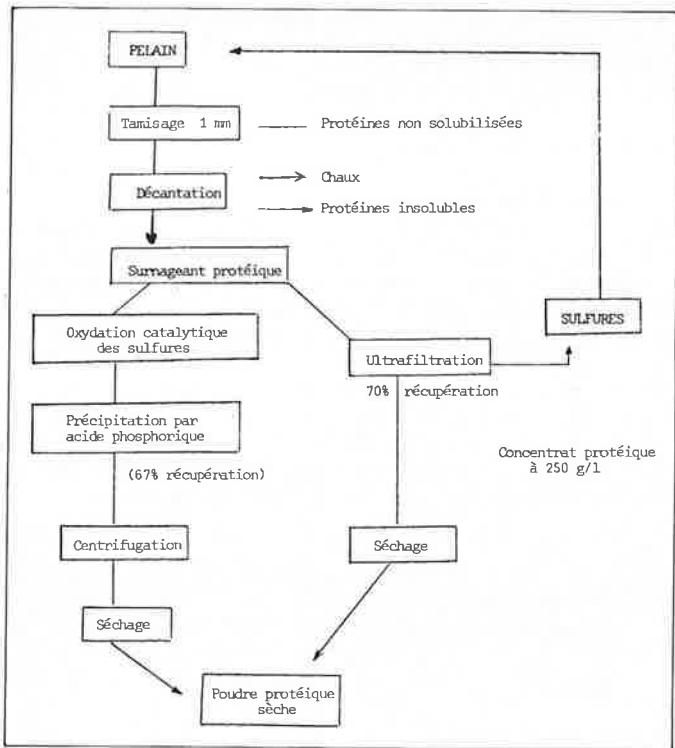


Figure 11.

Une concentration préalable par ultrafiltration permet de rendre possible la séparation huile-eau par simple décantation, de récupérer des calories par brûlage de l'huile et de réduire, sans l'annu-

ler tout à fait, sinon par un traitement supplémentaire, la pollution du rejet.

### Traitement des huiles usagées

Il s'agit dans ce cas du traitement des huiles usagées (huile moteur en particulier). Plusieurs méthodes permettent de les régénérer, en particulier un traitement par l'acide sulfurique qui est lui-même très polluant.

En ultrafiltrant l'huile usagée diluée par de l'hexane, puis en lui faisant subir un traitement complémentaire de décoloration, on la régénère. Ce procédé actuellement au stade pilote paraît très compétitif sur le plan de l'économie d'énergie et de l'absence de pollution.

### Conclusion

Les progrès réalisés au cours de ces dernières années sur les membranes artificielles et les appareils qui les mettent en œuvre ont vraiment permis de faire passer une technique comme l'ultrafiltration au stade industriel.

Le développement des procédés utilisant l'ultrafiltration devrait s'accélérer pour plusieurs raisons :

- une collaboration suivie entre utilisateurs et spécialistes des techniques membranes permet une meilleure adaptation procédé-matériel,
- la diffusion de l'appareillage permet une fabrication plus rationnelle sur une échelle plus importante avec diminution consécutive du coût,
- le contexte actuel et irréversible de récupération de produits valorisables et de diminution de la pollution doit favoriser l'introduction de plus en plus large de cette technique dans le domaine du traitement des eaux pris dans son sens le plus large.