**SOCIÉTÉ HYDROTECHNIQUE DE FRANCE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE FILTRATION**

Colloque d'hydrotechnique — 20 et 21 novembre 1985

Transfert de matière et hydrodynamique
dans les procédés de séparation par membranes

Les procédés de séparation par membranes

Membrane separation processes

P. Aptel

CNRS. — Laboratoire de chimie-physique et électrochimie
Université Paul Sabatier — Toulouse

Au cours des vingt dernières années, les procédés à membranes ont connu un rapide développement dans quelques secteurs particuliers. Actuellement de nouvelles applications apparaissent grâce aux progrès réalisés pour l'élaboration de membranes mieux adaptées et pour l'amélioration de la conception des appareils.

Après un bref rappel du principe des différents procédés, les grandes classes de membranes utilisées sont présentées, ainsi que leurs méthodes de préparation. L'état du marché est ensuite discuté en mettant l'accent sur les perspectives de développement dans le proche avenir. En conclusion, les obstacles à franchir pour atteindre les objectifs prévus sont définis.

During the last twenty years, membrane processes have developed rapidly in some special sectors. Currently, new applications are appearing, thanks to the progress made in producing more suitably adapted membranes and in improving the design of devices.

After a brief summary of the various processes, the major classes of membranes used are presented, as well as their methods of preparation. The state of the market is then discussed, the emphasis being put on expansion prospects in the near future. The discussion ends with a definition of the obstacles to be overcome in order to attain the desired objectives.

I - INTRODUCTION

Une membrane perméselective ou semi-perméable (Fig.1) est une fine pellicule qui oppose une inégale résistance au transfert des constitutants contenus dans un fluide. La membrane est le plus souvent solide mais elle peut être également liquide ou même gazeuse.

Le transfert sélectif peut être induit par différentes forces correspondant à une variation d'un ou plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux que sépare la membrane : différence de potentiel chimique, de potentiel électrique, de température ou de pression.

L'intérêt des procédés à membrane découle simplement de ce qui précède.

1) La séparation de deux espèces peut être effectuée à la température ambiante et sans changement de phase. Ceci ne peut être qu'avantageux du point de vue énergétique par rapport à des procédés comme la distillation.

2) La séparation s'effectue sans accumulation des constituants dans la membrane. Les procédés à membranes sont donc bien adaptés pour fonctionner en continu et ne nécessitent pas de phases de régénération comme en échange d'ions ou d'élution comme en chromatographie.

2 - PRESENTATION DES PROCÉDÉS À MEMBRANES

Les différents procédés peuvent être classés en fonction de la contrainte qui provoque le transfert de matière et en fonction de la taille des constituants que l'on cherche à séparer (tableau 1). Nous nous limiterons ici à la présentation des procédés qui connaissent un développement industriel.

L'osmose inverse ou hyperfiltration (OI).

Rappelons que l'osmose est le transfert de solvant que l'on observe lorsqu'une solution est mise au contact du solvant par l'intermédiaire d'une membrane s'opposant au passage de soluté. L'égalité des potentiels chimiques ne pouvant se rétablir par diffusion du soluté vers le solvant, c'est celui-ci qui va diluer la solution, créant ainsi une surpression hydrodynamique. A l'équilibre celle-ci est appelée pression osmotique de la solution. Si l'on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, le transfert du solvant s'effectue alors du milieu le plus concentré vers le moins concentré, d'où le nom d'osmose inverse.

Les applications essentielles de l'osmose inverse concernent le traitement des eaux :

- eaux de consommation par dessalement des eaux saumâtres ou de l'eau de mer
- eaux adoucies pour usages industriels
- eaux ultra-pures pour l'industrie électronique ou pharmaceutique

Les autres applications se trouvent dans l'industrie agro-alimentaire (concentration de lait, lactosérum, jus de fruit ...).

L'ultrafiltration (UF).

En ultrafiltration on concentre des solutions macromoléculaires en ne laissant passer au travers de la membrane que le solvant et les solutés de faible masse moléculaire.

Les principales applications sont la concentration des lactosérums ou du lait, le traitement des bains de peinture par électrophorèse, la préparation des vaccins ...

La microfiltration (MF). Ce procédé ne se distingue du précédent que par la nature des espèces à arrêter. On utilise en effet la microfiltration pour traiter des suspensions et non plus des solutions. Les applications sont également très variées, elles concernent la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires ou biologiques.

La perméation gazeuse (PG). Les membranes semi-perméables sont aussi utilisées pour enrichir ou appauvrir un mélange gazeux. Dans ce procédé gaz/gaz, le transfert de matière est également assuré en maintenant une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

Les premières applications sont récentes et concernent essentiellement la récupération d'hydrogène des gaz de purge des usines d'ammoniac.

La pervaporation ou perméation liquide (PV)

Ce procédé occupe une place particulière puisqu'il consiste à vaporiser partiellement un mélange liquide au travers d'une membrane dont la face aval est maintenue sous vide partiel pour assurer le transfert de matière. Les premières unités ont été construites pour l'obtention d'éthanol absolu à partir d'un distillat contenant encore 10 à 20% d'eau.

La dialyse. La dialyse est utilisée pour extraire d'une solution des impuretés de faible masse moléculaire contaminant un soluté macromoléculaire. La solution à épurer est mise au contact d'un solvant par l'intermédiaire d'une membrane imperméable au soluté macromoléculaire. Les impuretés diffusent sous l'action de la différence de concentration et peuvent être éliminées totalement si le solvant est renouvelé en continu. L'application essentielle est l'hémodialyse qui permet d'épurer le sang des insuffisants rénaux.

L'électrodialyse (ED). L'électrodialyse fait appel au champ électrique et à deux types de membranes échangeuses d'ions : des membranes anioniques (perméables aux anions) et des membranes cationiques (perméables aux cations). Si l'on fait circuler une solution saline dans des compartiments parallèles séparés les uns des autres par des membranes alternativement anioniques et cationiques, le mouvement des ions, sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire aux membranes, provoque la concentration de ceux-ci dans un compartiment sur deux et la déminéralisation dans les compartiments adjacents. La principale utilisation est le dessalement des eaux saumâtres et symétriquement leur concentration en vue de la fabrication de sel de table.

Remarque : Les procédés précédents peuvent être classés en trois familles selon la nature du milieu traité et celle des constituants que l'on cherche à transférer sélectivement.

Dans les procédés de filtration (OI, UF, MF) on concentre des solutions par élimination du solvant.

Dans les procédés de dialyse, on épure des solutions par élimination du soluté.

Dans les procédés de perméation on fractionne un mélange par transfert sélectif de l'un des constituants.

3 - LES MEMBRANES

A chaque procédé correspond un type particulier de membrane. On a cependant la possibilité de classer les membranes en différentes familles selon des critères liés à leur nature chimique à leur microstructure, au mécanisme de transfert de matière ou encore à leur mode de fabrication. nous allons préciser ci-dessous quelques définitions.

Membranes organiques et membranes minérales. Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères. Les plus utilisés restent les dérivés cellulose (cellulose régénérée en hémodialyse, acétates de cellulose en osmose inverse, esters de cellulose en microfiltration) ainsi que les polyamides (osmose inverse). Plus récemment sont apparus des polymères résistant mieux à l'oxydation, au pH ou à la température: polyacrylonitrile, polysulfone et polyfluorure de vinylidène. Depuis quelques années des membranes minérales sont commercialisées pour l'ultrafiltration et la microfiltration. De type composite (ZrO_2 sur support carbone microporeux, ou Al_2O_3) ces membranes ont une excellente tenue chimique et surtout thermique.

Membranes microporeuses. Par ce terme on désigne des membranes possédant des pores dont le diamètre est de l'ordre du micromètre (0.1 à 10 μm). Tant que les effets électrocinétiques sont négligeables, le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant et celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celles des pores (effet tamis).

Membranes mésoporeuses. Ce sont des membranes dont les pores ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms (10 à 1000 Å). Pour le transport du solvant, au terme convectif, il convient d'ajouter un terme osmotique d'autant plus important que la taille des pores diminue. De même pour le soluté, solubilité et diffusion dans le matériau sont à prendre en compte et l'effet tamis n'est plus seul à expliquer son transfert.

Membranes denses. Lorsque les espaces libres ne correspondent plus qu'à ceux que laissent entre elles les chaînes de polymère (environ 10 Å pour les macromolécules contenant des cycles aromatiques ou glucosides) ceux-ci ont alors une taille voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient négligeable et c'est principalement la solubilité et la diffusion qui permettent de rendre compte de l'importance du transfert de matière.

Membranes échangeuses d'ions. Par définition ces membranes possèdent des groupes ioniques fixés analogues à ceux que portent les résines échangeuses d'ions. Placées au contact d'une solution saline aqueuse, ces membranes absorbent inégalement les anions et les cations. Ainsi une membrane qui comporte des groupes anioniques (SO_3^- , COO^-) est susceptible d'échanger les cations (contre-ions) pour assurer l'électroneutralité du matériau. Une telle membrane est dite échangeuse de cations ou cationique. En raison de la présence des sites anioniques fixés, les anions mobiles (co-ions) ont tendance à être exclus (effet DONNAN) ce qui confère à la membrane ses propriétés de perméabilité. De la même manière une membrane comportant des groupes cationiques (NH_4^+) sera échangeuse d'anions et dite anionique.

Membranes asymétriques ou anisotropes.

Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau mais dans lesquelles la couche perméable est une très fine pellicule (quelques 100 ou 1000 Å) appelée peau. Celle-ci repose sur une couche support beaucoup plus épaisse et beaucoup plus poreuse dont le rôle est d'assurer à l'ensemble de bonnes propriétés mécaniques. Celles-ci sont encore améliorées par l'incorporation d'un support textile. La peau peut être dense ou mésoporeuse selon l'application visée. Les membranes asymétriques ont un intérêt évident dans tous les procédés de filtration ou de perméation, puisque la résistance au transfert de matière est proportionnelle à l'épaisseur.

Membranes composites. Ce sont des membranes à structure asymétrique qui se distinguent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support pré-existant, lui-même le plus souvent asymétrique. La peau sélective peut être formée par enduction et évaporation d'un collodion soit par polymérisation in situ. Les deux matériaux ainsi associés ne sont donc en général, pas de même nature chimique. (Fig.2).

Nous avons résumé dans le tableau 2, les différents types de membranes utilisées dans chacun des procédés.

4 - PRINCIPE DE PREPARATION DES MEMBRANES ASYMETRIQUES PAR SEPARATION DE PHASE

Les membranes organiques asymétriques sont préparées par des techniques qui reposent sur le principe de séparation de phase : une solution homogène de polymère est transformée en un système à deux phases: une phase solide, continue, riche en polymère et une phase dispersée, liquide, pauvre en polymère, qui formera le réseau interconnecté des pores de la membrane.

Quatre méthodes sont utilisées. Deux consistent à mettre le collodion en contact avec un agent précipitant soit à l'état vapeur (précipitation en phase vapeur), soit à l'état liquide (précipitation par immersion). Une autre consiste à dissoudre le polymère dans un mélange solvant/non solvant et à évaporer le solvant (précipitation par évaporation contrôlée). Dans la dernière, la séparation de phase est produite par refroidissement de la solution (procédé gel).

Nous allons décrire la méthode de précipitation par immersion utilisée pour l'obtention, il y a 25 ans, des premières membranes asymétriques en acétate de cellulose, elle demeure encore très utilisée aujourd'hui.

Si l'on considère le diagramme ternaire polymère/solvant/précipitant (Fig.3) on distingue trois zones:

- pour les compositions riches en solvant, le système est un liquide homogène
- pour les compositions riches en précipitant, le système est diphasique
- enfin, pour les compositions très riches en polymère, le système se présente sous la forme d'un gel.

Pour une température donnée, la courbe binodale qui délimite la zone à deux phases est parfaitement définie. Pour tout point D situé à droite de la binodale, le système est thermodynamiquement instable, il se sépare en deux phases : l'une correspondant à une composition d', riche en polymère, l'autre à une composition d'', très pauvre en polymère. Selon la teneur en polymère la phase de composition d' peut être liquide (d') ou se présenter sous la forme d'un gel (d'').

Considérons une solution de polymère de composition initiale représentée par le point A. La solution est coulée sur un support pour former un film mince, puis le tout est immergé dans un bain de précipitant. A l'interface solution précipitant se produit une diffusion très rapide du solvant vers le précipitant, provoquant une surconcentration superficielle en polymère. Deux types de chemin sont schématisés sur le diagramme. Si l'évolution de composition de l'interface est celle représentée par AB la zone gel est atteinte avant la demixtion, la solution gélifie, les chaînes de polymère s'immobilisent en conservant une répartition homogène. A partir du point B l'échange entre le solvant et le précipitant se poursuit lentement jusqu'à atteindre une composition C. On vient de former un film dense : la peau de la membrane.

La peau va constituer une barrière s'opposant à la diffusion du solvant vers le bain précipitant. L'échange solvant-précipitant peut alors être représenté par le chemin AD. Une séparation de phase liquide-liquide se produit, des nucléi de composition d'_1 apparaissent sous la forme de microgouttes qui vont croître en nombre puis en taille par coalescence jusqu'à ce que la composition atteigne la valeur qui correspond à D_2 . En effet à cette composition la phase continue, riche en polymère, gélifie (d'_2), et la structure est pratiquement fixée. Lorsque la position du point D sur la binodale évolue vers les faibles concentrations en polymère, le temps de gélification s'allonge et les gouttelettes de la phase dispersée grossissent et coalescent, conduisant à une structure de plus en plus poreuse.

Pour un polymère donné, on conçoit qu'il soit possible d'obtenir des structures asymétriques très variées en ajustant la composition et la température de départ et en choisissant le couple solvant-non solvant.

5 - CONCEPTION DES APPAREILS

Les appareils unitaires de séparation - appelés modules ou cartouches - sont conçus de façon à atteindre deux objectifs essentiels.

1) assurer au niveau de la membrane une circulation suffisante du liquide à traiter pour limiter la formation des couches de polarisation de concentration et le colmatage des membranes

2) réaliser un module compact présentant une aire spécifique d'échange importante (surface d'échange par unité de volume).

A côté de ces deux qualités essentielles, les autres propriétés recherchées sont les suivantes :

- détection aisée des fuites, facilité de remplacement des membranes ou des modules
- nettoyage et stérilisation efficaces
- faible volume mort

L'existence de réponses très différentes aux diverses contraintes explique la variété des modules proposés par les constructeurs. Avant de les décrire brièvement il est nécessaire de revenir sur le premier objectif.

La polarisation de concentration qui apparaît à l'interface membrane-solution est directement liée à la propriété de sélectivité des membranes : il y a accumulation des produits retenus par la membrane (ou défaut des espèces transférées préférentiellement).

Dans certains procédés ultra et microfiltration, électrodialyse c'est en fait la couche de la polarisation de concentration qui limite les performances de procédé. Cette limitation peut aller jusqu'à un colmatage total de la membrane par précipitation ou gélification des espèces présentes dans la couche surconcentrée.

En particulier ces phénomènes de polarisation et de colmatage sont à l'origine des faibles densités de flux observés en ultrafiltration. Alors que la densité de flux d'un ultrafiltre peut dépasser 1000 l/h/m² avec de l'eau pure, elle ne dépasse pas les 100 l/h/m² dans la plupart des applications.

Modules à plaques. Ces modules sont composés d'un empilement de membranes et de plaques supports. La membrane est souvent collée à son support. Les canaux de circulation sont de faible épaisseur (0,1 à 3 mm) et le régime hydrodynamique est laminaire, mais les plaques supports peuvent être cannelées afin de promouvoir des turbulences à la surface des membranes.

Module tubulaire. La membrane tubulaire est insérée dans un support ou directement coulée sur la surface interne de celui-ci. Les diamètres internes varient de 3 à 25 mm et la longueur des tubes peut atteindre 6 m. Les modules comprennent plusieurs tubes en parallèle (de 4 à 100). L'écoulement est turbulent.

Module spiralé. La membrane prise en sandwich entre une feuille poreuse et un espaceur, est enroulée autour d'un tube collecteur pour former un cylindre pouvant atteindre 12 cm de diamètre et 1 m de long. Le module est constitué en plaçant plusieurs de ces éléments en série dans un tube. Le fluide à traiter circule dans l'espaceur et le perméat dans la feuille poreuse.

Module fibres creuses. Les membranes peuvent être extrudées sous la forme de tubes fins (diamètre extérieur de quelques dizaines de μ m à quelques mm). Ces fibres creuses sont ensuite assemblées en faisceau dans une cartouche cylindrique. Dans les procédés de filtration, l'alimentation circule sous pression soit à l'intérieur des fibres soit à l'extérieur. En hémodialyse le sang circule à l'intérieur des fibres. Les modules sont très compacts et l'aire spécifique peut atteindre 10.000 m² par m³.

Le tableau 3 résume les principaux avantages et désavantages des différents types de modules et le tableau 4 leur utilisation par domaine d'application.

6 - LE MARCHE DES MEMBRANES

Le marché mondial des membranes peut être divisé en quatre aires géographiques : Etats-Unis, Europe, Japon et ensemble des autres pays. On distingue les sociétés productrices de membranes et de modules et les équipementiers chargés de la conception et de l'installation des unités de séparation. Il est intéressant également de mesurer les efforts de recherche en terme de publications scientifiques et de brevets.

Un aperçu de la situation mondiale est donné dans le tableau 5. Si l'effort de recherche apparaît également réparti, on remarquera qu'au Japon il est nettement plus important "25%" relativement au marché intérieur de ce pays "10%" (dernière ligne du tableau). Ces chiffres sont bien en accord avec la volonté japonaise de développer les technologies à membranes : Les subventions publiques pour 1983 se sont élevées à 20 M de dollars et 16 compagnies productrices de membranes sont engagées dans les différents projets du MITI (Ministère de l'Industrie et du Commerce Extérieur). Sur la ligne 3 du tableau apparaît également un fait incontestable : actuellement les Etats-Unis restent les principaux producteurs de membranes avec plus de 50% de la production mondiale. Les équipementiers européens (ligne 4) importent des modules mais sont exportateurs d'installations.

Une estimation des chiffres d'affaires réalisés en 1983 pour les membranes et modules est donnée dans le tableau 5. La microfiltration arrive nettement en tête suivie de près par l'hémodialyse. Ces deux marchés correspondent à celui des cartouches jetables; il faut souligner que la part de la microfiltration tangentielle est encore négligeable. Pour l'hémodialyse, les pays développés constituent encore l'essentiel du marché (plus de 90%). Pour les trois autres procédés, les chiffres indiqués sont à prendre avec précaution car il est plus difficile d'apprécier la part exacte des modules par rapport à l'ensemble de l'équipement d'une installation. Nous noterons que l'ensemble UF + OI + ED représente un chiffre d'affaires équivalent à l'hémodialyse. Malgré leur introduction récente, les modules de perméation gazeuse représentent une part qui n'est pas négligeable.

L'industrie européenne. Il y a en Europe 17 sociétés productrices de membranes et de modules. Une seule (KALLE RFA) ne commercialise que les membranes. Certaines sont très bien placées au niveau mondial dans des secteurs particuliers : Par exemple :

ENKA (RFA) pour les membranes d'hémodialyse
 DDS (DK) et PCI (GB) pour l'osmose inverse et l'ultrafiltration des liquides alimentaires
 RHONE-POULENC (F) pour l'ultrafiltration des bains de peintures par électrophorèse
 SFEC (F) et CERAVER (F) pour les membranes minérales d'ultrafiltration et de microfiltration
 GFI (RFA) pour la pervaporation

L'industrie européenne est absente dans le domaine des membranes pour le dessalement de l'eau (OI et ED) alors que les équipementiers européens sont bien placés, en particulier DEGREMONT (F) et BUCKAU-WALTHER (RFA) pour l'osmose inverse. Enfin, l'industrie européenne est également absente en perméation gazeuse.

Perspective de développement. Alors qu'il n'était que de 5 milliards de F en 1980, le marché des membranes et des modules atteint maintenant un chiffre voisin de 10 milliards de F. Diverses estimations prévoient un doublement dans les cinq prochaines années. Une très forte croissance est attendue dans le domaine de la pervaporation pour le fractionnement des azéotropes et en perméation gazeuse par des applications comme :

- L'enrichissement de l'air en oxygène
- L'épuration du gaz naturel (SH_2 , H_2O)
- L'ajustement des teneurs en CO et H_2 des gaz de synthèse oxo ..

Une forte croissance est prévue pour les procédés de filtration :

- agro-alimentaire: concentration, clarification, stérilisation
- biotechnologie: purification et séparation de bio-molécules, réacteurs à membranes
- traitement des eaux: électronique, pharmacie mais aussi eaux potables et usées
- industrie chimique: traitement de solutions non aqueuses

La distillation par membrane ou les procédés utilisant les membranes liquides devraient également commencer à s'imposer.

Conclusion : Bien que le niveau actuellement atteint par le développement des procédés à membranes puisse apparaître encore comme modeste, il faut rappeler que ces technologies ont moins de 20 ans d'existence et qu'elles doivent s'imposer aux dépens d'opérations unitaires bien plus anciennes et qui ont souvent atteint un haut degré de perfection. Si elles sont souvent économiques sur le plan énergétique ces nouvelles méthodes sont désavantagées par la lenteur des transferts transmembranaires, et de très grandes surfaces de membranes sont nécessaires ce qui conduit à un investissement initial excessif.

Des recherches très nombreuses sont menées actuellement pour augmenter les densités de flux au travers de membranes. En osmose inverse ou en perméation gazeuse on peut espérer réaliser des parois asymétriques et composites à couche active ultrafine dont l'épaisseur se rapprocherait de celles des enveloppes cellulaires (quelques dizaines Å). En ultrafiltration et microfiltration ce sont les phénomènes de polarisation et de colmatage qui contrôlent le transfert de matière. La maîtrise de ces phénomènes nécessitera un effort pluridisciplinaire important.

En dehors des perfectionnements qui seront régulièrement apportés aux techniques industrielles qui utilisent déjà des membranes artificielles, on découvrira de nouvelles applications dans lesquelles à la propriété de semi-perméabilité seront ajoutées des propriétés réactives : les membranes ne seront plus alors simplement "passives", elles deviendront "actives" et même "intelligentes".

Références : Nous donnons ci-dessous une liste non-exhaustive de quelques ouvrages et articles généraux.

Ouvrages récents :

- Le lait, No special " Utilisation des membranes en agro-alimentaire" 64, avril-mai 1984.
- Membrane technology and applications: an assessment. Stephen A. LEEPER et al. National Technical Information Service, Springfield, Virginia, U.S.A (Report No DE 84009000) Feb. 1984.
- Synthetic membrane processes- Fundamentals and water applications - Georges BELFORT Ed. Acad. Press 1984.
- Synthetic polymeric membranes - R. KESTING, McGraw-Hill, New-York 1985.
- Les membranes artificielles - R. ANDINOS "Que sais-je" n° 2096 PUF-Paris 1983.
- Scientific and industrial membrane development - E. DRIOLI and M. NAKAGAKI - Europe Japan Congress on Membranes and Membrane Processes - Stresa, June 1984.
- Reverse osmosis and ultrafiltration - Process principles S. SOURIRAJAN and T. MATSUURA - NRC Ottawa Canada 1985.
- Ultrafiltration et microfiltration tangentielle en œnologie- Institut Technique de la vigne et du vin - Paris 1985.

Autres ouvrages et articles :

- Membranes in separation - G. HWANG and K. KAMMERMEYER Mc Graw-Hill, New-York 1975.
- Reverse osmosis membrane research, H. LONSDALE and PODALL, Plenum Press, New-York 1972.
- Membrane separation process, P. MEARES, Elsevier Amsterdam 1976.
- Osmose inverse et ultrafiltration, A. MAUREL, Techniques de l'Ingénieur J 2790 - J 2794, Paris 1974.
- Les membranes artificielles, J. NEEL, la Recherche 41, 33, 1974.
- Ultrafiltration et osmose inverse, préparations et caractéristiques des membranes et modules, P. APTEL, Inf. Chimie 213, 189-200, 1981.
- Principles of desalination, K.S SPIEGLER

Acad. Press; New-York 1966.

- Dessalement des eaux par électrodialyse, A. MAUREL, Techniques de l'Ingénieur, J 2850 J 2852, Paris 1976.
- Ultrafiltration: membranes and applications A.R COOPER, Plenum Press, Palo Alto 1980.
- Synthetic membranes, A.F TURBAK, Vol. 1 and 2 ACS Symp. Ser, Vol. 153 and 154, Am. Chem. Soc. Washington, DC 1981.
- Membrane separation processes, H. STRATHMANN J. Membrane Sci. 9, 121-189, 1981.
- The growth of membrane technology, H.K LONSDALE J. Membrane Sci 10, 81-181, 1982.
- Synthetic membranes- Preparation, structure and application - W. PUSCH and A. WALCH, Angew-Chem Int. Ed. Engl. 21, 660-685, 1982.

Figure 1. — Schéma de principe illustrant le fonctionnement d'une membrane à perméabilité sélective.

Figure 3. — Diagramme de phase d'un système ternaire Polymère (P) Solvant (S) Non-Solvant (N-S).

Figure 2. — Principe de préparation d'une membrane composite PA 300.

Tableau 1. — Classification des procédés à membrane en fonction de la taille des composés à séparer ou à concentrer et en fonction de la force induisant le transfert de matière (P : pression, C : concentration, E : potentiel électrique).

PROCÉDE	MEMBRANE
<u>FILTRATION</u> DI UF MF	Asymétrique ou composite à peau dense Asymétrique à peau mésoporeuse Isotrope microporeuse
<u>PERMEATION</u> PG PV	Asymétrique ou composite à peau dense
<u>DIALYSE</u> D ED	Isotrope mésoporeuse Isotrope mésoporeuse (échangeuse d'ions)

Tableau 2. — Membranes utilisées dans les différents procédés classées selon leur structure.

REGIONS GEOGRAPHIQUES	AMÉRIQUE du NORD	EUROPE	JAPON	AUTRES
Publications scientifiques % (2000/an)	25	30	25	20
Brevets (400/an) %	20	20	55	5
Production de membranes et de modules %	55	20	22	10
Chiffres d'affaires équipementiers %	40	35	10	15
Marché interne en % de marché mondial	35	30	10	25

Tableau 5. — Recherche, production et vente. Répartition entre les différentes régions géographiques.

	FILTRE-PRESSE	TUBULAIRE	SPIRALES	FIBRES CREUSÉES
AVANTAGES	- assez compact - faible coût de remplacement des membranes	- facilité de nettoyage - préfiltration non nécessaire	- compact - faible prix d'achat	- très compact - faible prix d'achat - nettoyage par inversion de la pression
DÉSAVANTAGES	- préfiltration nécessaire - remplacement des membranes fastidieux	- prix d'achat élevé - coût énergétique élevé	- préfiltration nécessaire	- préfiltration nécessaire

Tableau 3. — Principaux avantages et désavantages des différents types de module.

	FILTRATION			PERMEATION		DIALYSE	
	DI	UF	MF	PG	PV	D	ED
FILTRE-PRESSE	+	+	+		+	+	+
TUBULAIRE	+	+	+				
SPIRALE	+			+			
FIBRES CREUSÉES	+	+	+	+		+	

Tableau 4. — Domaines d'application des différents types de modules.

PROCÉDE	Chiffre d'affaires mondial Millions dollars	AMÉRIQUE du NORD	EUROPE	JAPON	AUTRES
MICROFILTRATION	320	110	100	30	80
HEMODIALYSE	250	90	100	40	20
ULTRAFILTRATION	70	30	25	10	5
OSMOSE INVERSE	100	30	20	12	38
ELECTRODIALYSE	80	20	2	10	48
PERMEATION GAZ	15	12	61	1	1
TOTAL	835	292	24	103	192

Tableau 6. — Chiffre d'affaires pour les membranes et modules réalisés en 1983 dans les différentes aires géographiques.

Discussion*Président : M. R. BUVET*

M. AUDINOS ouvre le débat en demandant la part de marché occupée par les membranes de perméabilité gazeuse⁽¹⁾. MM. APTEL et LEJEUNE expliquent que la principale application industrielle actuelle est la séparation isotopique de l'uranium sous forme d'hexafluorure d'uranium par diffusion. En ce qui concerne la perméabilité quelques applications existent mais elles sont limitées à des produits de forte valeur ajoutée (récupération d'hydrogène dans les gaz de purge des usines d'ammoniac).

A la demande de M. SILBERSTEIN, M. APTEL explique que les problèmes de préparation des membranes de fibres creuses sont identiques à ceux des membranes planes, la fabrication se basant sur le principe de la séparation de phases, que l'on ait affaire à un film liquide sur un support ou à l'extrusion d'un filament que l'on coagule.

Enfin, M. VAN DEN BROEK demande si l'application des membranes à électrolyse peut se faire aux générateurs électriques : il s'agit certainement d'un gros marché comparable à celui de la microfiltration mais M. BUVET précise qu'il est difficile de la chiffrer car dans ce domaine un développement important doit être attendu dans les prochaines années du fait de l'apparition de nouveaux accumulateurs.

(1) Un « Glossaire des termes techniques des procédés à membranes » est en cours d'édition par IDEXPO (Cachan) sous l'égide de la Société française de filtration — coordinateurs MM. R. Audinos et P. Isoard.