**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

Utilisation des membranes d'ultrafiltration

Use of ultrafiltration membranes

R. Roulet

Rhône-Poulenc Recherches
Saint-Fons

Si les membranes d'ultrafiltration sont connues depuis la fin du XIX^e siècle, on assiste à leur développement industriel depuis une dizaine d'années. Les membranes sont particulièrement bien adaptées au traitement de la peinture d'électrophorèse, à la dépollution des eaux ou des bains de phosphatation, au traitement des eaux de grande qualité (virus, pyrogènes,...).

Le domaine agro-alimentaire : lait, lactosérum, jus de fruits, est en pleine croissance.

La biotechnologie, avec la concentration de produit ou la fermentation en continu, apparaît comme un secteur très prometteur.

Ultrafiltration membranes have been known about since the end of the last century, but have only been developed industrially for about ten years. The membranes are particularly well-suited to the treatment of electrophoretic paint, the cleansing of water or phosphate baths, high-quality water treatment (viruses, pyrogens...).

The agro-alimentary field, involving milk, serum of latex, fruit juices, is in full expansion.

Biotechnology, with continuous fermentation or product concentration, seems to be a very promising sector.

1. HISTORIQUE

Les utilisations des membranes se sont développées en même temps que se perfectionnaient les membranes et les modules. A la fin du XIX^{ème} siècle avec les membranes naturelles ou en nitrate de cellulose les applications restent au stade laboratoire ou pilote. Il faut attendre les années 1960-70 pour voir un développement industriel avec plusieurs axes principaux :

- agro-alimentaire qui représente actuellement environ 130.000 m² en fonctionnement dans le monde.
- récupération des pigments pour le rinçage des pièces peintes avec peinture par électrophorèse (environ 120.000 m² dans le monde)
- concentration des fluides d'usinage pour réduire la pollution.
- traitement de l'eau soit récupération des eaux usées soit production d'eau ultrapure pour l'industrie électronique ou la biologie
- nouveaux développement en cours d'industrialisation comme la biochimie et les fermenteurs. Cette dernière application ayant un taux de croissance annuel d'environ 30 %.

2. LES APPAREILS

Parallèlement à la mise au point des membranes, des améliorations importantes furent apportées sur les appareils permettant la mise en oeuvre 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.

Les appareils sont maintenant 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 les chargement de membranes,

- compact, 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 comportement 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 d'ultrafiltration présentant chacune un certain nombre d'avantages qui peuvent être différents selon les applications envisagées. Les configurations les plus courantes sont les modules tubulaires et les modules plans.

Les premiers utilisent des membranes sur supports tubulaires de diamètre de l'ordre de 1 à 20 mm, la membrane étant située à l'intérieur ou à l'extérieur du tube et selon le cas la solution à traiter circule à l'intérieur ou à l'extérieur du tube l'ultrafiltrat étant recueilli de l'autre côté. Ce type de module est commercialisé par ROMICON, ABCOR, SFEC, NITTO, DENKO, ASAHI.

Les modules plans sont construits sur le principe du filtre presse. On trouve un modèle équipé de membranes sous forme de disque avec une circulation radiale du liquide à traiter, c'est un des modules DDS.

RHONE-POULENC a choisi le module plan à membranes rectangulaires assurant une circulation parallèle de la solution à traiter et permettant une grande facilité de démontage et de nettoyage.

Les modules industriels ont actuellement des surfaces allant de 1 à 60 m² et on trouve, installées dans certains ateliers, des surfaces membranaires de plus de 400 m² pour un même procédé.

Mise en oeuvre des modules

Pour faire fonctionner un module, il faut évidemment l'associer avec un or-

gane essentiel qui est une pompe de circulation et des accessoires, dont les principaux sont : une cuve de stockage du liquide à traiter, des débitmètres, des manomètres, une vanne de détente permettant, en bridant le débit de circulation après le module, de mettre celui-ci sous pression. On peut incorporer dans le circuit un échangeur thermique et différents systèmes de contrôles et de sécurité.

Figure 1 : Schéma d'une boucle de circulation.

(1) Pompe de recirculation	(8) Vanne d'isolement
(2) Vanne de réglage	(9) Clapet antiretour
(3) Vanne d'isolement	(10) Vanne d'isolement
(4) Pressostat	(11) Débitmètre
(5) Thermostat	
(6) Manomètres	
(7) Module Pleiade	

La pompe joue le rôle de circulateur pour la boucle ce qui évite de faire circuler à grande vitesse la totalité du produit à traiter.

Les boucles élémentaires peuvent être incorporées dans les systèmes suivants :

- installation en série
- installation en parallèle (voir page suivante)

APPLICATION DE L'ULTRAFILTRATION DANS L'AGRO-ALIMENTAIRE.

On peut citer, de manière non limitative les exemples d'applications suivants:

• PRODUITS LAITIERS

- lactosérums doux et acides : concentration et purification des protéines en vue de leur valorisation ;
- lait : concentration pour standardisation, pour report saisonnier, ou pour de nouvelles technologies fromagères ;

• SANG ANIMAL

- Concentration des protéines du plasma avant séchage ;

• JUS DE FRUITS

- clarification et stabilisation (grande simplification du procédé classique) ;

- Installation en série

- Installation en parallèle

. SUCRE

- clarification et stabilisation des jus avant extraction ;

. OEUFS

- Concentration du blanc ou de l'oeuf entier ;

. POMMES DE TERRE

- traitement des eaux rouges ;

. VINAIGRE

- clarification,
- fermentation continue ;

. ENZYMES

- purification et concentration,
- réacteurs à membranes ;

. MILIEUX DE FERMENTATION

- séparation de la biomasse : remplacement de la centrifugation,
- fermentations continues.

Actuellement 80 % des membranes utilisées dans le domaine agro-alimentaire servent à la récupération des protéines dans le lactosérum.

Le lactosérum ou "petit" lait est le produit liquide résultant de la fabrication des fromages ; il contient des protéines dites "solubles", peu de matières grasses (en émulsion), du lactose et des sels minéraux : il n'existe pas un lactosérum standard, mais une grande variété de lactosérum dépendants des procédés de fabrication des fromages.

L'ultrafiltration permet de retenir et de concentrer l'ensemble des protéines et des matières grasses, le lactose et les sels minéraux passent librement sans le perméat.

FONCTIONNEMENT

L'ultrafiltration de lactosérum s'effectue en général à 50°C et sous une pression moyenne de 2,5 bars ; il est nécessaire de créer un balayage important à la surface de la membrane (vitesse > 2 m/s) pour diminuer l'épaisseur

de la "couche" de polarisation. Le rétentat est donc toujours en recirculation.

ULTRAFILTRATION DU LAIT. ULTRAFILTRATION DU LACTOSÉNUM. UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'ULTRAFILTRATION DANS LE PROCÉDE DE PEINTURE PAR ELECTROPHORESE.

La protection des carrosseries à l'aide de peinture déposée par électrophorèse est désormais pratiquée par tous les constructeurs d'automobile et s'étend progressivement à d'autres pièces métalliques tels que radiateurs, machines à laver, meubles de bureau etc.

FONCTIONNEMENT D'UN BAIN D'ELECTROPHORESE.

La peinture est placée dans un bac suffisamment important pour immerger les pièces à peindre et on établit un champ électrique entre des électrodes placées sur le pourtour du bac et les pièces ; on choisit bien entendu le sens du courant de telle façon que la peinture migre vers la pièce à peindre. Pour les peintures anioniques la pièce constituera donc l'anode tandis que pour les peintures cationiques elle constituera la cathode.

Sans entrer dans le détail des réactions aux électrodes la peinture se neutralise sur les pièces à peindre et

coagule. L'épaisseur de la couche est isolante et, au fur et à mesure de son dépôt, la résistance de la couche augmente jusqu'à isoler l'électrode.

En sortant du bac de peinture les pièces entraînent une quantité de peinture non coagulée par capillarité et par rétention dans les volumes morts.

Cette quantité de peinture ainsi entraînée (appelée "DRAG OUT") doit être éliminée avant passage en étuve car elle n'a pas les mêmes caractéristiques que la peinture déposée.

Il faut donc procéder à la sortie du bain à un rinçage des pièces qui sont ensuite chauffées en étuve où a lieu la réticulation de la peinture.

NECESSITE DE L'ULTRAFILTRATION.

A la sortie du bain la couche de peinture coagulée sur le métal qui, après cuisson au four tunnel, constituera le revêtement protecteur définitif, est elle-même recouverte d'une certaine quantité de peinture non coagulée, entraînée par capillarité et qu'il convient d'éliminer par rinçage. Celui-ci peut-être effectué à l'aide d'eau démi-

néralisée, mais avec perte de la peinture, puisque l'eau de rinçage ne peut être retournée au bain du fait de la dilution qui en résulterait.

Il est au contraire préférable de prélever une partie du bain et d'obtenir par U.F., un ultrafiltrat limpide, ne contenant ni pigment, ni résine, qui constitue le liquide de rinçage et est renvoyé dans le bain sans entraîner de dilution. Ce liquide de rinçage présente en outre l'avantage d'être en parfait équilibre ionique avec la peinture, d'où aucun risque de déstabilisation accidentelle de la peinture (voir schéma ci-dessous).

Les avantages de l'ultrafiltration sont :

- Economie de peinture
- Réduction de la pollution
- Purge des impuretés

Economie de peinture

La quantité de peinture non fixée, entraînée par la pièce à la sortie du bain représente selon les cas 25 à 45 % de la peinture consommée.

L'ultrafiltration s'est développée dans ce domaine d'application du fait de la très grande rentabilité.

Exemple d'un bilan économique pour une chaîne de peinture produisant 70 véhicules/heure soit environ 250.000 véhicules/an.

- l'investissement pour l'ultrafiltration sera de 2.000.000 F,

- les frais de fonctionnement (entretien, énergie, changement des membranes tous les 3 ans) 240.000 F/an,

- économie de peinture :

10 g/m² 4500 m²/h 3500 h/a,

soit 157 tonnes/an à 50 F/Kg

7.850.000 F/an

Si on choisit un amortissement sur cinq ans :

Dépense annuelle

- amortissement 400.000

- fonctionnement 240.000

Total : 640.000 F

Economie annuelle

- peinture 7.850.000

pay out de l'investissement =

3 mois

Ces chiffres expliquent très clairement pourquoi tous les constructeurs équipent leurs chaînes de peinture de module d'ultrafiltration et pourquoi actuellement la peinture par électrophorèse est l'un des plus importants marchés de l'ultrafiltration.

A ce jour, en ne parlant que de peinture cationique on évalue à plus de 4000 m² installés rien qu'en FRANCE chez les constructeurs automobiles.

TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES

L'oxydation biologique des matières organiques dissoutes dans l'eau par les micro-organismes aérobies est bien connue.

On sait, par ailleurs, que les techniques d'ultrafiltration permettent de

débarrasser une eau de tous éléments vivants : bactéries, champignons, virus. L'association de ces deux techniques, dans la mesure où l'on fournit l'oxygène nécessaire à l'entretien d'une vie bactérienne, permet l'élimination de la pollution organique dissoute (par la charge bactérienne qui s'y développe) et la stérilisation (par l'élimination de toutes bactéries, virus naturellement présents dans l'effluent traité). Si on ajoute à cela que l'excédent d'énergie nécessaire à la recirculation du fluide dans l'ultrafiltre est utilisé, par un système autoaspirant, pour le transfert d'oxygène dans le liquide, que l'ensemble eau traitée et bactéries circule à grande vitesse à travers le réacteur bactérien, la pompe de recirculation et le module d'ultrafiltration, on a ainsi décrit l'essentiel du procédé.

On peut résumer les avantages de cette association ultrafiltration + station biologique de la façon suivante :

- rendement d'épuration de 100 % pour les matières en suspension, les germes totaux, virus, bactéries ; supérieurs à 95 % pour DCO et DBO₅,

- obtention d'un rejet à très faible teneur en germes,

- le procédé supporte facilement de grandes variations de charge polluante. Travaillant à forte charge massique, il permet des encombrements au sol inférieurs à ceux des systèmes classiques. De plus, la compacité des modules, leur utilisation modulaire autorisent l'utilisation d'un tel système en épuration d'effluent d'un établissement particulier - pavillon d'hôpital - là où la surface disponible est restreinte.

Par ailleurs dans la conception classique, le constructeur est trop souvent tributaire des difficultés de décanation de la masse bactérienne; il ne peut accroître sans danger la charge massique appliquée ; ce n'est pas le cas avec un ultrafiltre.

Ce procédé ultrafiltration + épuration biologique se développe très fortement au JAPON dans le recyclage des eaux usées dans les grands immeubles de TOKYO. On recycle en eau de toilette

(chasse d'eau) toute l'eau potable après usage et 60 % des eaux provenant des toilettes.

Des unités traitant 300 m³/jour sont installés et la consommation électrique est de 3,5 kw/m³. Le prix de la régénération est de l'ordre de 8 F/m³ ce qui est moitié prix que l'eau de ville.

Le schéma du système "UBIS" ci-dessous montre le principe de fonctionnement.

Flow Diagram of "UBIS" Water Regeneration System

Flow Diagram of "ASMEX"

TRAITEMENT DES FLUIDES D'USINAGE

On désigne par fluide d'usinage - ou de coupe - un liquide qui, appliqué par arrosage sur la partie active d'un outil facilite l'opération d'usinage, contribue à améliorer la durée de vie de l'outil, ou qui, pour une durée de vie d'outil donnée permet une amélioration de la production.

Si l'on fait abstraction des huiles pour certaines applications particulières, ces liquides peuvent être classés en 2 catégories :

- Les émulsions de coupe, improprement appelées "huiles solubles", constituées d'une émulsion d'huile minérale dans un substrat aqueux contenant certaines espèces organiques telles que les

agents émulseurs et des adjuvants spécifiques.

- Les fluides semi-synthétiques ou pseudo-solutions sont également des émulsions mais leurs différences essentielles avec les précédentes sont : la taille beaucoup plus faible des micelles, inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ et la quantité plus élevée d'agent émulseur qui atteint 10 à 20 %.

En cours de travail, les micelles d'huiles préexistantes dans le cas des émulsions de coupe et des fluides semi-synthétiques sont le siège du développement d'un certain nombre de micro-organismes susceptibles d'être pathogènes.

Cette contamination, qui entraîne des nuisances allant de l'émission d'odeurs désagréables à l'apparition de dermatoses chez le personnel, contraint à effectuer un renouvellement relativement fréquent de ces fluides d'usinage.

- L'ultrafiltrat, fraction limpide pratiquement exempte d'huile, contenant les constituants de faible poids moléculaire, solubles dans l'eau et qui ne représente plus qu'une très faible partie de la charge polluante, Sa DCO n'est plus que de quelques grammes/litre.

- Le concentrat, riche en huile et qui, du fait de l'élimination à travers la membrane de la partie des agents émulseurs non fixée sur les micelles, de-

vient instable. Les taux de concentration en volume habituellement obtenus sont voisins de 10, autrement dit 100 parties de fluide usé sont généralement divisées en 10 parties de concentrat et 90 parties d'ultrafiltrat.

La concentration maximale en huile atteinte par ultrafiltration se situe selon le type de fluide d'usinage entre 20 et 40 %. Pour dépasser cette valeur, il est nécessaire d'introduire dans le circuit du concentrat, un traitement complémentaire qui peut être :

- Physique : coalescence (3) des micelles d'huile par filtres à choc ou cassage thermique.

- Chimique : cassage de l'émulsion concentrée par un flocculant ou un acide.

Le concentrat alors obtenu contient 80 % d'huile et peut alors être brûlé dans les fours de cimenterie par exemple.

Autres applications

Nous avons détaillé quelques applications qui ont atteint un vrai développement industriel. Il existe de nombreux autres domaines qui ont actuellement de fortes potentialités comme les réacteurs biologiques (le traitement des eaux usées d'immeubles met en jeu un réacteur biologique). Nous ne pouvons pas tous les citer, retenons que l'avenir est riche de promesse et que les développements dépendront de l'offre, de la demande et toujours de la rentabilité.

Discussion

Président : M. G. COGNET

M. ROULLET. — Mon exposé et le suivant, qui sera fait par M. PAGES, de la SFEC, en remplacement de M. VEYRE, sont complémentaires. Nous nous sommes partagés la tâche entre les membranes minérales et les membranes organiques. J'irai dans le détail là où Rhône-Poulenc est vraiment très original; je passerai ensuite à la partie où nous sommes concurrents et complémentaires, et M. PAGES développera la partie agro-alimentaire.

M. Le Président. — Je remercie M. ROULLET de son exposé, qui était très documenté et qui va probablement donner lieu à de nombreuses questions dans l'auditoire.

M. LEHERVET. — Je voudrais revenir sur le problème de l'optimisation économique du traitement des effluents industriels. Vous avez abordé celui des effluents domestiques. Il arrive souvent, dans certaines branches de l'industrie alimentaire, qu'il y ait des effluents importants en débit volumique et avec une charge DBO et DCO relativement faible, ce qui entraîne des installations d'épuration qui nécessitent beaucoup de place, des coûts d'investissement qui sont loin d'être négligeables et des dépenses en kWh importantes.

Avez-vous des éléments d'optimisation économique permettant de préciser dans quelles limites les techniques d'ultrafiltration restent encore préférables pour ce type d'effluents ?

M. ROULLET. — L'ultrafiltration est une technique dont le prix est directement proportionnel au volume traité. Le coût des membranes et des techniques membranaires, à l'heure actuelle, est assez élevé. Pour les grands volumes, il faudra faire quelque chose; actuellement, la législation est très peu contraignante, la taxe de rejet est trois fois moins élevée que le coût de fonctionnement d'une station d'épuration qui ne traite pas ! On est loin des problèmes économiques : ce sont des problèmes politiques. On peut dire que, chaque fois que l'ultrafiltration sera confrontée à des problèmes d'effluents, le domaine économique s'effacera très souvent devant le domaine politique.

Quel est le coût réel ? Il est difficile de le préciser. Un traitement spécifique par ultrafiltration peut être rentable, mais s'il faut traiter tous les produits mélangés dans un immense égout, l'ultrafiltration ne passera jamais. Je pense que, pour un effluent, on passera si l'on traite de façon sélective certains rejets après avoir fait les traitements préalables nécessaires.

M. AUDINOS. — Je trouve M. ROULLET très optimiste quand il dit qu'en France on ne manque pas d'eau. Les teintureries, tous les étés, sont confrontées avec des problèmes de manque d'eau de rinçage. Toutes les stations balnéaires situées sur la côte méditerranéenne, tant en France qu'en Italie ou en Espagne, ont tous les étés des problèmes d'eau.

Est-ce que les procédés que vous proposez sont susceptibles de répondre à ces besoins ?

M. ROULLET. — Soyons réalistes. Il est scandaleux qu'on alimente les chasses d'eau avec de l'eau potable. Un seul circuit d'eau pour toute la maison conduit à un gaspillage éhonté de l'eau. Une chasse d'eau consomme 15 litres. Si vraiment on manquait d'eau, on agirait autrement.

M. AUDINOS. — Le problème se pose.

M. ROULLET. — On pourrait avoir deux circuits d'eau :

Je pense, par exemple, à utiliser de l'eau saumâtre ou peu traitée pour les sanitaires.

Par ailleurs j'ai lu que dans le Midi, 50 % de l'eau qui était mise au départ dans les tuyauteries n'arrivaient pas chez les usagers : il faudrait commencer par éviter les fuites des tuyauteries.

S'il y a un problème d'eau, ce n'est pas un problème vraiment crucial. En France on n'est pas prêt à payer 25 F le m³ d'eau.

Mais je pense que si l'on imposait des stations d'épurations biologiques dans les petites communes, avec l'ultrafiltration on

obtiendrait une eau de grande qualité qui pourrait avoir un développement.

M. BANAL. — Les installations au Japon que vous avez montrées sont-elles faciles à exploiter ? Fonctionnent-elles automatiquement ?

M. ROULLET. — Elles sont entièrement automatiques.

M. BANAL. — Si l'on voulait faire de telles installations en France dans les immeubles d'habitation il se poserait un problème d'exploitation.

M. ROULLET. — Au Japon ce système est piloté par les gens qui ont la maintenance des fluides, chauffage et air climatisé. A l'heure actuelle, il y a des installations qui fonctionnent depuis 1979; on nettoie tous les 45 jours. C'est entièrement automatique; c'est conduit exactement comme une chaufferie. Le seul rejet qu'il y ait, c'est un peu de boue; elle est desséchée, elle est mise en sacs et est évacuée avec les ordures. Il y a un coût de main-d'œuvre parfaitement comparable au nôtre.

M. NEEL. — Dans les unités qui utilisent l'ultrafiltration pour traiter les eaux de rinçage des pièces et carrosseries peintes par électrophorèse, quel est l'ordre de grandeur de l'investissement nécessaire par m² de membrane installée ?

M. ROULLET. — Plus l'installation est importante, plus l'investissement est faible, puisque l'automatisme est le même; on le paie, qu'il y ait 50 m² ou 250 m².

Pour une installation industrielle qui sort 250 000 véhicules/an sur une chaîne, on estime aux environs de 6 000 à 10 000 F. par m² les annexes autour des membranes (c'est-à-dire poste de régulation, tuyauterie) ce qui double à peu près, le prix de la membrane installée.

M. NEEL. — Existe-t-il une grande différence de coût entre les équipements d'ultrafiltration destinés à des usages industriels et ceux qui sont destinés à des applications agro-alimentaires ?

M. ROULLET. — En agro-alimentaire, les pompes valent beaucoup moins chères. Beaucoup d'industries agro-alimentaires ont des coûts d'installation plus faibles. Dans l'industrie automobile, où le personnel qualifié est très rare, il faut que ce soit entièrement automatique et les nettoyages se font tous les 3 mois ou tous les ans. Par contre, dans l'agro-alimentaire, certains industriels sont obligés de faire un nettoyage des membranes tous les jours. Des industriels ont investi beaucoup dans les systèmes automatiques de nettoyage. J'ai vu récemment une installation agro-alimentaire automatique qui fait absolument tout : contrôle de la concentration en continu, contrôle de l'extrait sec, du produit, du lavage automatique, etc.

M. AUDINOS. — Je pose une question dans un autre domaine. Pouvez-vous préciser quelles sont les vitesses de circulation dans les modules, autrement dit entre membranes planes, et quel est l'ordre de grandeur du nombre de Reynolds ?

M. ROULLET. — Les vitesses au niveau de la membrane sont importantes. Je vais prendre l'exemple d'un tube de 2,5 cm de diamètre : on tourne à des vitesses de l'ordre de 6 m/s. Pour avoir un cisaillement identique au niveau de la membrane plane, nous avons seulement 1,5 mm d'épaisseur de lame et une vitesse de 2,5 m/s.

Dans les cas classiques, pour des liquides à viscosité de l'ordre du centipoise on est toujours en régime turbulent.

Quand on passe du régime turbulent au régime laminaire, on voit tout de suite le débit chuter.

M. Le Président. — Je remercie beaucoup M. ROULLET, qui nous a ouvert des perspectives dans tous les domaines : scientifique, économique et politique.

Nous entendons maintenant M. PAGES, à la place de M. VEYRE, dont l'exposé est complémentaire de celui de M. ROULLET.