

OSMOSE INVERSE

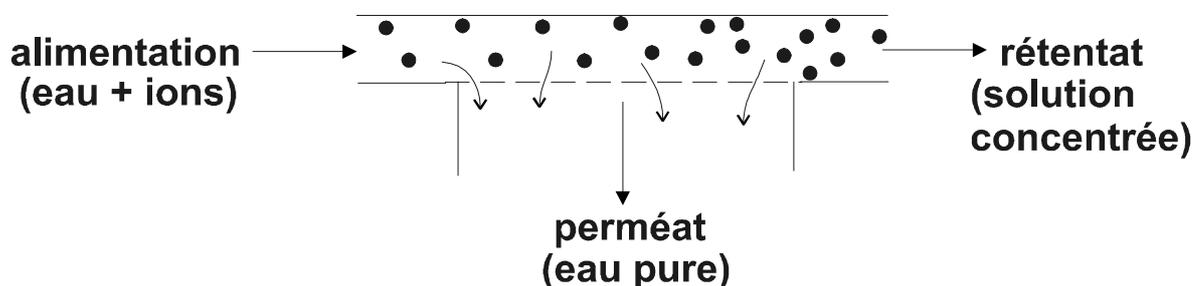
I/ DÉFINITIONS

Une membrane semi-sélective est une membrane permettant certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare, en interdisant d'autres ou plus généralement en favorisant certains par rapport à d'autres.

L'osmose inverse est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-sélectives sous l'effet d'un gradient de pression.

L'écoulement s'effectue en continu tangentiellement à la membrane. Une partie de la solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes:

- une partie (débit Q_p) passe à travers la membrane (perméat)
- une partie qui ne passe pas à travers la membrane (concentrat ou rétentat) et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane



La fraction de débit qui traverse la membrane est le taux de conversion Y défini par:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0}$$

Le flux de matière intéressant est suivant les cas le perméat (cas de la déminéralisation d'eau) ou le concentrat (concentration de produits alimentaires). Le débit de la solution d'alimentation peut atteindre une valeur 500 fois supérieure à celle du débit de perméat.

Lors d'une filtration classique la suspension à traiter est amenée perpendiculairement au milieu filtrant; l'accumulation de matières forme une couche qui diminue la porosité et ainsi le débit de filtration. L'écoulement tangentiel permet

au contraire de limiter l'accumulation sur la membrane des diverses espèces (particules, molécules, ions) retenues par cette dernière.

La sélectivité d'une membrane est définie par le taux de rejet R (ou taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

où C_0 est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et C_p est la concentration de la même espèce dans le perméat.

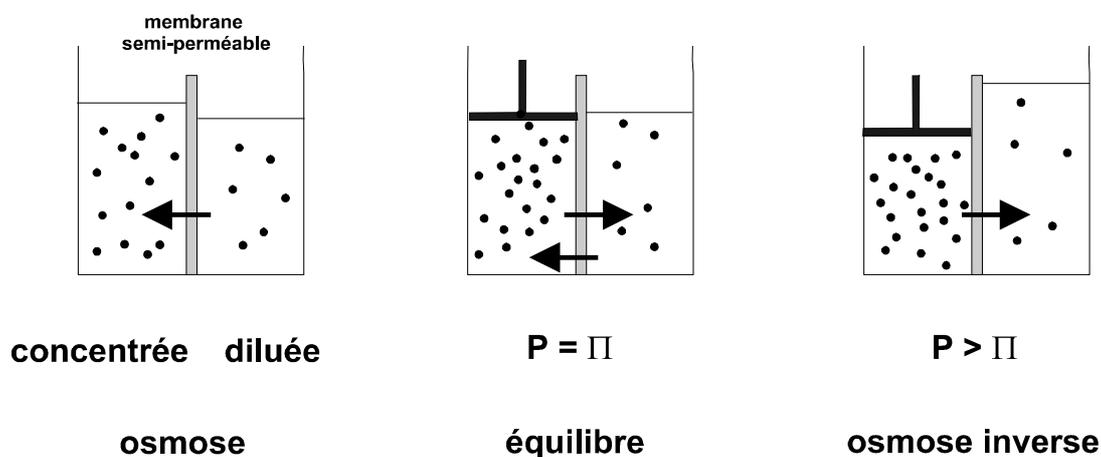
L'osmose inverse utilise des membranes denses sans porosité qui laissent passer le solvant et arrêtent les ions.

II/ PRINCIPES DE L'OSMOSE INVERSE

1/ Pression osmotique:

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigée de la solution diluée vers la solution concentrée.

Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte, le flux d'eau va même s'annuler: cette pression est nommée la pression osmotique P (en faisant l'hypothèse que la solution diluée est de l'eau pure). Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique: c'est le phénomène d'osmose inverse.



La pression osmotique des électrolytes est donnée par la relation suivante:

$$\underline{\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T}$$

où i est le nombre d'espèces d'ions constituant le soluté, C la concentration molaire du soluté ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), T la température (K) et R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Π est exprimée en pascals. Cette relation est valable pour des solutions diluées.

Exemple: la pression osmotique de l'eau de mer (3 % en masse de chlorure de sodium) à 25 °C est environ de 25 bars.

2/ Mécanisme diffusionnel:

En osmose inverse les transferts de solvant et de soluté se font par solubilisation - diffusion: toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent à travers la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un liquide sous l'action d'un gradient de concentration et de pression. Le transfert ne dépend donc plus de la dimension des particules mais de leur solubilité dans le milieu membranaire. Les séparations sont donc d'origine chimique et sont liées au pouvoir solvant de la membrane.

Le flux massique J_{solvant} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de solvant et le débit volumique de solvant ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) traversant la membrane sont donnés par les relations:

$$J_{\text{solvant}} = A \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \text{ et } Q_P = \frac{A \cdot S}{\rho} \cdot (\Delta P - \Delta \Pi)$$

où A est la perméabilité de la membrane au solvant ($\text{m}^{-1} \cdot \text{s}$), S la surface de la membrane (m^2), ρ la masse volumique du solvant ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ΔP la différence de pression de part et d'autre de la membrane et $\Delta \Pi$ la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. $\Delta \Pi$ est la pression osmotique du flux d'alimentation si le perméat est une solution très diluée. Les pressions sont exprimées en pascals.

Le flux massique $J_{\text{soluté}}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de soluté traversant la membrane est donné par la relation:

$$J_{\text{soluté}} = B \cdot (C_0 - C_P)$$

où B est la perméabilité moyenne de la membrane au soluté ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), C_0 et C_P sont respectivement la concentration en soluté de l'alimentation et du perméat de part et d'autre de la membrane ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

On montre donc que le flux de solvant est proportionnel à la pression efficace $\Delta P - \Delta \Pi$ tandis que le flux de soluté en est indépendant. On montre également que le taux de rejet d'une membrane augmente lorsque la pression efficace augmente.

La sélectivité des membranes d'osmose inverse pour les différentes espèces chimiques dépend de leur possibilité de solvatation par l'eau. Les espèces les plus fortement solvatées ont un taux de rejet toujours plus important. On peut en tirer les indications suivantes:

- les ions sont mieux retenus que les molécules.
- les protéines ont une rétention plus faible pour des pH proches du point isoélectrique.
- pour les acides faibles, le taux de rejet est élevé lorsque le pH est supérieur au pK.
- pour des ions de valence différente, le taux de rejet croît avec la valence des ions.
- pour des ions de même valence, le taux de rejet diminue si leur masse molaire augmente.

IV/ MEMBRANES

1/ Constitution et assemblage en modules:

Les membranes sont le plus souvent fabriquées en acétate de cellulose ou en polymères de synthèse (polyamides, polysulfones). Elles peuvent être planes ou tubulaires (épaisseur de l'ordre de 200 μm) ou en fibres creuses obtenues en filant des polymères (diamètre intérieur de 25 à 800 μm et diamètre extérieur de 50 à 1000 μm)

Les membranes sont caractérisées par leur qualités de stabilité chimique (pH, oxydants, dichlore ...), de stabilité thermique (important facteur pour les utilisations biologiques où il y a stérilisation en autoclave), de stabilité microbologique (dégradation bactérienne pour les membranes en acétate de cellulose) et de résistance mécanique. Leur coût intervient dans 40 à 50 % de l'investissement d'une unité d'osmose inverse.

Pour être mises en œuvre les membranes doivent être montés dans des supports appelés modules. Une enceinte résistant à la pression est toujours nécessaire. On trouve trois types principaux:

- module spirale: une membrane plane est enroulée autour d'un tube creux collecteur de perméat.
- module tubulaire: une membrane tubulaire est fixée sur un support poreux.
- module à fibres creuses: les fibres en U sont mises en faisceau et assemblées de façon à réaliser l'étanchéité aux deux extrémités du module. Le liquide à traiter circule perpendiculairement à l'axe des fibres tandis que le concentrat est recueilli

dans une enceinte qui enveloppe le faisceau et permet son évacuation à une des extrémités du module. Le perméat s'écoule à l'intérieur de chacune des fibres puis dans un collecteur.

2/ Polarisation et colmatage:

La polarisation, apparaissant en osmose inverse, est un phénomène réversible (disparaissant quand le gradient de concentration s'annule) caractérisé par une accumulation à la surface de la membrane des espèces retenues. La concentration étant à la surface plus élevée que dans le volume de la solution il s'ensuit une augmentation de la pression osmotique près de la membrane et donc une diminution de la pression efficace $\Delta P - \Delta \Pi$: le flux de perméat va donc diminuer.

Le colmatage est possible en osmose inverse. On peut atteindre la limite de solubilité des sels au niveau des membranes et avoir une formation de tartre lors de la déminéralisation d'eaux salines.

3/ Procédés:

Les unités d'ultrafiltration ou d'osmose inverse comportent principalement en plus des modules les éléments suivants:

- une pompe à haute pression (40 à 80 bars) pour l'osmose inverse.
- un échangeur de chaleur pour maintenir les liquides aux températures souhaitées.

Les procédés existent en discontinu comme en continu avec dans les deux cas des montages permettant le recyclage des concentrats pour améliorer la séparation. Une étape d'élimination préalable des plus grosses particules est toujours nécessaire.

V/ APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Les principales applications de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration sont les suivantes:

- traitement des eaux: dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, production de l'eau ultrapure (industries électronique, pharmaceutique ...).
- extraction de protéines du lactosérum dans l'industrie laitière.

Les techniques présentées présentent les avantages suivants:

- opération à température ambiante ce qui évite la dégradation de molécules fragiles dans le domaine agro-alimentaire.
- pas d'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution.

- consommation énergétique faible vis à vis de la distillation pour le dessalement de l'eau.

Néanmoins des inconvénients existent:

- baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.
- sélectivité entre les espèces chimiques "soluté" toujours inférieure à 100 %.
- durée de vie limitée des membranes soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

BIBLIOGRAPHIE

- *Techniques de l'ingénieur: articles relatifs à l'ultrafiltration et à l'osmose inverse*

TRAVAUX PRATIQUES DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OSMOSE INVERSE

I/ GÉNÉRALITÉS

La première partie consiste à mesurer la perméabilité de la membrane à l'eau brute pour un taux de conversion fixé.

La seconde partie consiste à montrer les paramètres principaux de fonctionnement d'un module d'osmose inverse destiné à réaliser une opération de dessalement: perméabilité de la membrane, pression appliquée, taux de conversion, taux de rejet, concentration en sel de la charge. On réalise ces manipulations en circuit fermé ce qui permet d'alimenter le module avec une concentration constante en sel. L'analyse de l'eau osmosée est effectuée par conductimétrie.

Dans une troisième partie on produit de l'eau osmosée à partir d'un réservoir d'eau salée et on suit par conductimétrie l'évolution de la qualité de l'eau osmosée au cours du temps.

II/ MODE OPÉRATOIRE

1/ Préliminaires:

BIEN LIRE LE PROTOCOLE POUR ÉVITER DE DÉTRUIRE LE MODULE

- la pompe ne doit jamais fonctionner sans eau à l'intérieur.
- la pression à l'entrée du module ne doit pas excéder 25 bars.
- le circuit de refroidissement de l'installation doit toujours fonctionner pour éviter un échauffement au niveau de la membrane.
- dans la suite des explications le terme "eau" sans précision particulière signifie toujours de l'eau brute.
- on signale que la différence de pression ΔP est définie comme étant la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. ΔP est finalement égale à la valeur de la pression relative lue sur le manomètre en amont de la membrane car la pression en aval est égale à la pression atmosphérique aux pertes de charge près. Cette approximation n'est pas gênante pour un essai comparatif entre différentes conditions opératoires.
- on définit la pression efficace P_e par la relation: $P_e = \Delta P - \Delta \Pi$

$\Delta \Pi$ est la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane; dans le cas d'un perméat très dilué (c'est le cas dans ce TP) $\Delta \Pi$ devient la pression

osmotique du flux d'alimentation (eau salée).

- Pour les parties 2/, 3/, 4/ et 6/ le retour du perméat s'effectue dans le bac d'alimentation: le fonctionnement est donc en circuit fermé. Pour la production d'eau osmosée (5/), le perméat (eau osmosée) est récupérée dans un bidon.

2/ Préparation des essais:

Examiner avec le schéma fourni les différentes parties du montage (Société PIGNAT).

- vérifier la fermeture de toutes les vannes.
- remplir le bac avec environ 50 litres d'eau.
- ouvrir complètement V_1 et V_2 .
- mettre la pompe en marche.
- ouvrir lentement V_3 jusqu'au maximum puis en jouant sur V_4 contrôler la pression à 10 bars environ en amont de la membrane. Les débits de perméat et de concentrat doivent être respectivement supérieurs à 100 L.h^{-1} et 1000 L.h^{-1} pendant la phase de rinçage.
- faire tourner 5 minutes pour le rinçage.
- ouvrir V_2 **complètement** puis fermer V_3 et V_4 **complètement**.
- arrêter la pompe puis fermer V_1 et V_2 **complètement**
- recommencer l'opération de rinçage une nouvelle fois.

3/ Essai à l'eau brute:

Le but est de déterminer la perméabilité à l'eau brute de la membrane pour un taux de conversion constant: **on fixe ici le taux à 0,13 ($\pm 0,01$)**.

- remplir le bac d'eau avec 90 litres environ.
- reprendre la procédure de démarrage du 2/
- régler l'installation avec les vannes pour avoir une pression de 11 bars en amont de la membrane tout en respectant le taux de 0,13.
- faire tourner l'installation 3 minutes pour équilibrer la membrane.
- lire les débits du perméat et du rétentat.
- régler de la même façon la pression à une valeur supérieure et après attente pour l'équilibre de la membrane, effectuer les mêmes lectures. Vous réaliserez au total 5 séries de mesure entre 11 et 15 bars.
- reprendre la procédure d'arrêt du 2/

4/ Essai sur une solution saline: influence du taux de conversion et de ΔP :

Le but est de déterminer dans quel sens les paramètres principaux (pression appliquée en amont et taux de conversion) doivent évoluer pour parvenir à obtenir un taux de rejet élevé tout en gardant un débit de perméat important. On travaille dans un premier temps à ΔP constant (Y variable) puis à taux de conversion Y constant (ΔP variable).

- vider environ un tiers du réservoir.
- préparer dans une jarre à part une solution contenant la masse de chlorure de sodium permettant d'obtenir pour 90 litres une concentration massique de 7 g.L^{-1} . Utiliser de **l'eau déminéralisée**.
- introduire cette solution dans le réservoir et compléter avec de l'eau jusqu'au trait.
- ouvrir complètement V_1 et V_2 .
- mettre la pompe en marche.
- additionner environ 20 ml d'acide chlorhydrique à 32 % dans le réservoir (**respecter de bonnes conditions de sécurité**) et vérifier que le pH se situe entre 5 et 6 avec du papier pH.
- régler les vannes pour avoir ΔP égale à 10 bars.
- faire tourner l'installation 5 minutes pour équilibrer la membrane.
- **lire les débits du perméat et du rétentat puis la conductivité du perméat.**
- modifier les débits de rétentat sur toute l'étendue disponible avec ΔP égale à 14 bars. Vous réaliserez au total 5 séries de mesure.
- jouer sur les mêmes vannes que précédemment pour obtenir un taux de conversion de 0,11 (+ ou - 0,01) avec des conditions de ΔP différentes.
- faire tourner l'installation 5 minutes pour équilibrer la membrane.
- **lire les débits du perméat et du rétentat puis la conductivité du perméat.**
- recommencer en modifiant ΔP (de 10 à 15 bars) pour réaliser au total 4 séries de mesure.
- reprendre la procédure d'arrêt du 2/

5/ Production d'eau osmosée avec un débit de 70 L.h^{-1} et $\Delta P = 12$ bars :

Pour cette production on utilisera un réservoir d'alimentation contenant au départ de l'eau salée à une concentration de 7 g.L^{-1} .

- reprendre la procédure de démarrage du 2/.
- fixer le débit de perméat à 70 L.h^{-1} et ΔP égale à environ 12 bars.
- **lire le débit du concentrat puis les conductivités du perméat et du concentrat.**
- introduire dans un bidon le tuyau de sortie du perméat: cela constitue **l'instant $t = 0$** .
- conserver au cours du temps le débit de perméat constant en agissant sur les vannes. Réaliser toutes les 2 minutes les mesures suivantes:

débit de concentrat
conductivité du concentrat
conductivité du perméat
pression ΔP

- mesurer toutes les 4 minutes la masse d'eau osmosée produite.
- au cours du temps agir sur les vannes judicieusement pour permettre de respecter la condition de débit.

- la production s'arrête quand la concentration du perméat dépasse $0,4 \text{ g.L}^{-1}$. A ce moment reprendre la procédure d'arrêt du 2/.

6/ Rinçage du module:

- vidanger le bac.
- remplir le bac avec environ 50 litres d'eau.
- suivre la procédure du 2/ et faire fonctionner l'installation pendant 5 minutes pour effectuer un seul rinçage.
- vidanger le réservoir à la fin.

III/ EXPLOITATION DES RÉSULTATS

Réaliser un compte rendu contenant les éléments suivants:

- tableaux de mesures avec l'ensemble de vos résultats et des calculs qui en découlent.
- calculer le nombre de fibres puis la surface de la membrane.
- à partir des résultats de la manipulation à l'eau brute, tracer la courbe représentant l'évolution de Q_p (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction de ΔP (en pascals). En déduire la pression osmotique de l'eau brute du réseau et la perméabilité de la membrane à l'eau.
- à partir des résultats de la manipulation avec l'eau salée, tracer la courbe représentant l'évolution de Q_p (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction de ΔP (en pascals). En déduire la pression osmotique de l'eau salée à 7 g.L^{-1} .
- calculer la pression osmotique théorique de l'eau salée utilisée.
- tracer la courbe $R = f(Y)$ (eau salée à 7 g.L^{-1}) et $R = f(Pe)$ ($Y = 0,11$) puis conclure.
- **production d'eau osmosée:**

représenter en fonction du temps l'évolution de la concentration en perméat.

représenter en fonction du temps l'évolution de la concentration dans le réservoir (on considère en fait que la concentration évolue par le seul fait de la production d'eau osmosée qui est de l'eau pure).

en déduire la représentation en fonction du temps du taux de rejet R.

représenter en fonction du temps l'évolution de ΔP .

Réaliser une synthèse à partir de l'observation de vos courbes.

IV/ ANNEXES

- caractéristiques de la membrane à fibres:

longueur d'une fibre: $L = 0,6 \text{ m}$ diamètre d'une fibre: $D_f = 100 \mu\text{m}$

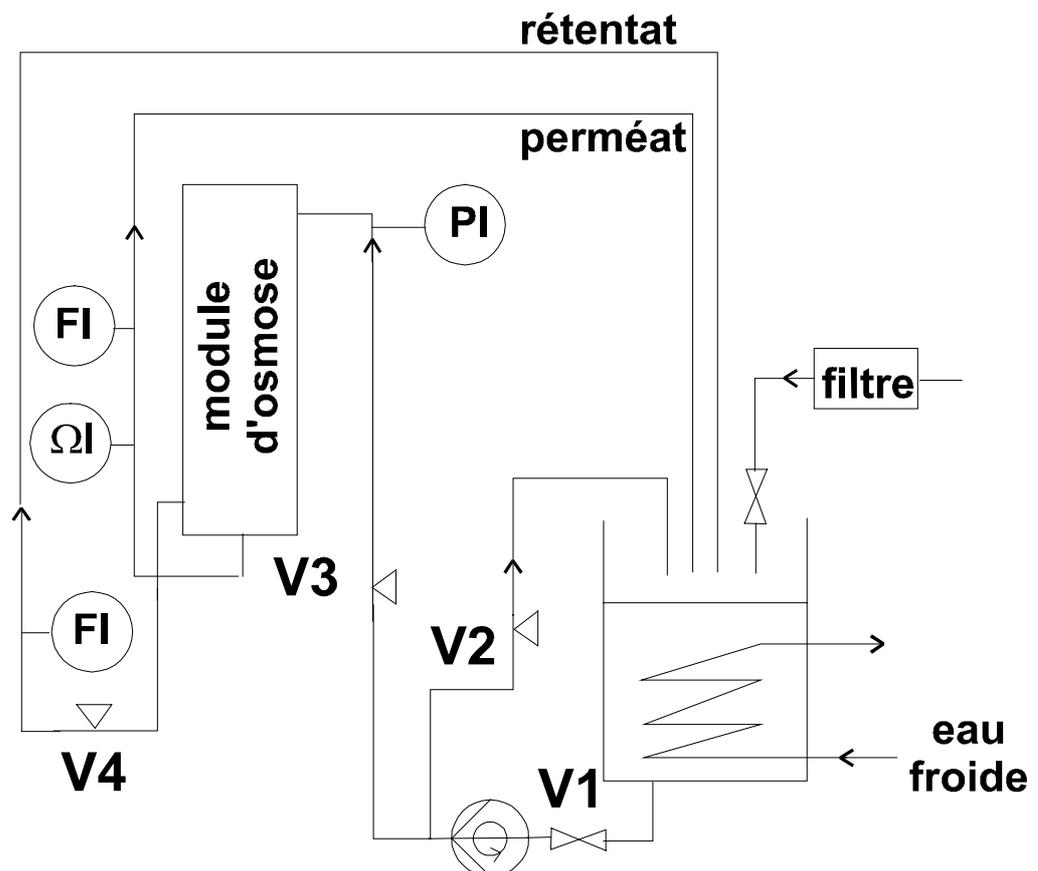
On estime que la section totale de passage pour toutes les fibres est égale à la moitié de la section totale du module (diamètre $D_m = 10 \text{ cm}$).

- schéma de l'installation:

Les fibres sont parallèles et assemblées de façon à réaliser l'étanchéité aux deux extrémités du module. Le liquide à traiter circule à l'extérieur des fibres: le concentrat est recueilli dans l'enceinte qui enveloppe les fibres tandis que le perméat s'écoule à une extrémité du module.

Une pompe centrifuge multiétage (pression maximale de refoulement de 25 bars) assure l'alimentation du module à partir d'un réservoir de 100 litres. Dans le réservoir, un serpentin où circule de l'eau froide permet le maintien de la solution à la température ambiante. De même le filtre placé en amont du module (alimentation en eau du réservoir) arrête les particules solides également susceptibles de colmater la membrane.

Le perméat et le concentrat sont analysés par deux conductimètres en ligne préalablement étalonnés. Un manomètre est placé à l'entrée du module pour lire la pression utilisée ainsi que deux débitmètres pour lire les débits de concentrat et de perméat .



- rôle de l'acidification: éviter la précipitation de sels peu solubles à des pH voisins de 7 qui entraîneraient le colmatage des membranes. De même le filtre placé en amont du module (alimentation en eau du réservoir) arrête les particules solides susceptibles de colmater la membrane.

- étalonnage du conductimètre du filtrat:

C (concentration de NaCl en g.L^{-1}) et M (mesure de conductivité en μS)

$$M = 1355 \cdot C + 14,1$$

- étalonnage du conductimètre du concentrat:

C (concentration de NaCl en g.L^{-1}) et M (mesure de conductivité en mS)

$$M = 0,331 \cdot C + 1,23$$