

## PERFORMANCES D'HYPERFILTRATION DE MEMBRANES EN ACÉTATE DE CELLULOSE

E. FERJANI\*, M. JEDIDI\*\*, M.S. ROUDESLI\*

\* *Faculté des sciences, 5000 Monastir, Tunisie.*

\*\* *Institut préparatoire aux études d'ingénieurs, 8000 Nabeul, Tunisie.*

(Soumis en mai 1991, accepté en juin 1992)

### RESUME

Les membranes AC sont préparées suivant la technique de Manjikian. Deux méthodes de coulées sont testées : manuelle et automatique. Les membranes ont été caractérisées par essais d'hyperfiltration. La variation des performances (représentées par le Flux de Permeat et le Taux de Rejet de sels) en fonction des paramètres de constitution de la solution de coulée et des conditions de caractérisation, a fait l'objet de nos investigations.

### ABSTRACT

CA membranes are prepared according to Manjikian technic. Two casting techniques are tested : manual and automatic. Membranes are characterized on a laboratory hyperfiltration cell. The variation of performances (represented by Water Permeation Rate and Salt Rejection) with constitution parameters of the casting solution and with characterization conditions are investigated.

### 1- INTRODUCTION

Les membranes anisotropes d'osmose inverse à base d'acétate de cellulose ont été préparées suivant la technique de Manjikian (coulée à température ambiante, pas d'étape d'évaporation, coagulation dans un bain thermostaté à 4°C). Dans une première étape, nous avons utilisé, pour la coulée, une machine manuelle (conçue et réalisée par nos soins). En seconde étape, nous avons adapté une machine sérigraphique présentant l'avantage d'une vitesse d'extrusion rigoureusement uniforme et d'une hauteur de raclette précise réglée par une vis micrométrique.

La variation des paramètres de constitution a permis d'étudier les influences du ratio solvant-additif organique, de la nature du solvant, de la teneur en additif et du traitement thermique sur les performances d'hyperfiltration. L'influence des conditions expérimentales de caractérisation est représentée par la pression appliquée, la concentration en NaCl de la solution d'alimentation et le temps d'essai.

## 2- EXPERIENCES

### 2-1- Préparation

Les membranes sont coulées à partir de solutions à 25 % (concentration massique) de diacétate de cellulose (Fluka Chemie AG). Les solutions sont soumises à une agitation pendant 24 h.

La machine manuelle de coulée présente une surface utile de 20x15 cm<sup>2</sup>. Elle est composée d'un support en acier ordinaire, sur lequel est fixée la plaque de verre, et d'un dispositif de raclage comprenant la lame en acier inoxydable, un système à vis permettant le réglage de la hauteur, deux poignées fixées aux extrémités du dispositif et un système de guidage. Les films sont coulés à une hauteur de 0,3 mm. L'inversion de phase a lieu dans un bain thermostaté à 4°C pour une durée de 90 min.

Les membranes obtenues présentent l'aspect de films opalescents de couleur blanchâtre. Le taux de réussite (membranes dépourvues de trous et déchirures) est de 50% pour la coulée manuelle.

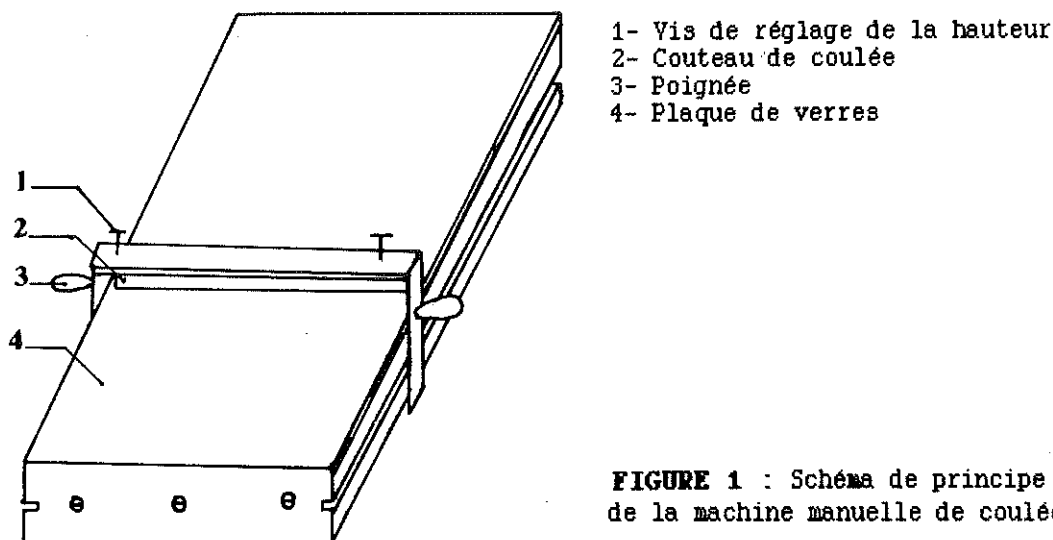
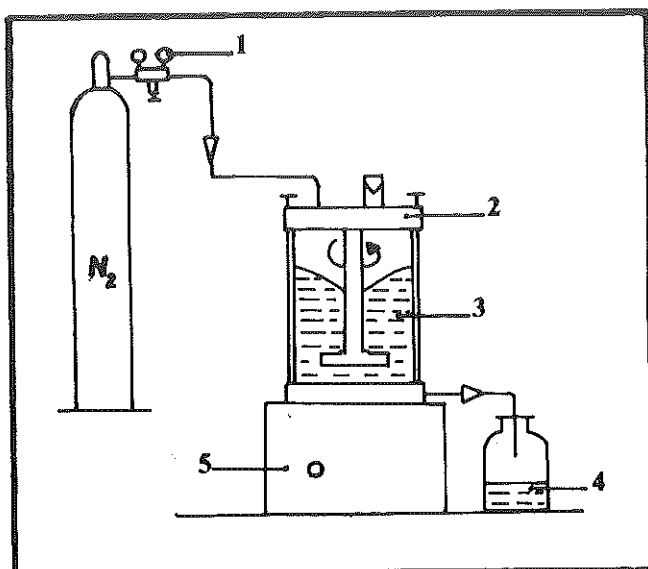


FIGURE 1 : Schéma de principe de la machine manuelle de coulée.

Pour la coulée automatique, la plaque de verre est fixée sur le support par une pompe à vide. L'écran, habituellement utilisé lors de la préparation de cellules photovoltaïques, est éloigné. Une vis micrométrique permet le réglage de la hauteur de la raclette à 0,3 mm. L'extrusion de la solution en film mince est opérée automatiquement avec une vitesse rigoureusement uniforme. Le taux de réussite des membranes obtenues est de l'ordre de 80%.

## 2-2- Caractérisation

Le montage expérimental d'hyperfiltration (figure 2) comprend une cellule de laboratoire placée sur un agitateur magnétique reliée à une bouteille d'azote comprimé. La cellule est de type Amicon-200, d'une capacité de 250 ml, de surface effective de séparation de 27,5 cm<sup>2</sup> et de pression maximale tolérée de 17,5 bars. L'échantillon de membrane est placé sur un support poreux en acier inoxydable. La face qui était en contact avec la plaque de verre, lors de la coulée, est présentée côté support. Ainsi, la couche active de la membrane est en contact avec la solution.



- 1- Pression appliquée
- 2- Cellule d'hyperfiltration
- 3- Solution
- 4- Perméat
- 5- Agitateur

FIGURE 2 : Schéma de principe de la cellule d'hyperfiltration.

Pour l'étude de l'influence des paramètres de constitution, les conditions expérimentales sont :

- Concentration massique en NaCl de la solution : 2000 mg/l
- Pression appliquée : 16 bars.
- Durée de l'essai : 24 h

Les performances sont représentées par le Flux de Perméat ( $J_e$ ) et le Taux de Rejet de sels (R) :

$$J_e = \text{Volume de perméat} / (\text{surface membranaire} \cdot \text{temps}) \text{ en l.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$$

$$R = (S_a - S_p) / S_a \quad (\%)$$

$S_a$  : Concentration massique de la solution (mg/l)  
 $S_p$  : Concentration massique du perméat (mg/l)

Les concentrations en NaCl sont définies par dosage argentimétrique des chlorures avec une solution 0,2 N de AgNO<sub>3</sub>

### 3- RESULTATS ET INTERPRETATIONS

#### 3-1- Influence des paramètres de constitution

##### 3-1-1- Ratio solvant-additif

TABLEAU I : Composition massique des solutions.

MEMBRANE	Polymère AC % mass.	Solvant Acétone % mass.	Non solvant Formamide % mass.	Additif Pyridine % mass.
MS-30	25	30	25	20
MS-35	25	35	25	15
MS-40	25	40	25	10
MS-45	25	45	25	5
MS-50	25	50	25	0

Les résultats (Figure 3) montrent que nos échantillons présentent des propriétés d'hyperfiltration (Taux de Rejet sans traitement thermique : 69.6 à 77,1 %). La variation de R ne montre pas une variation nette avec le ratio solvant-additif. Pour le Flux de Perméat, on observe un accroissement rapide à partir d'un ratio 40/20. Pour cette zone de concentration, nous pensons qu'il y a prédominance de la séparation liquide-liquide sur la gélification, durant la coagulation, ce qui donne lieu à un plus grand nombre de pores dans la structure de la couche active et un support moins dense.

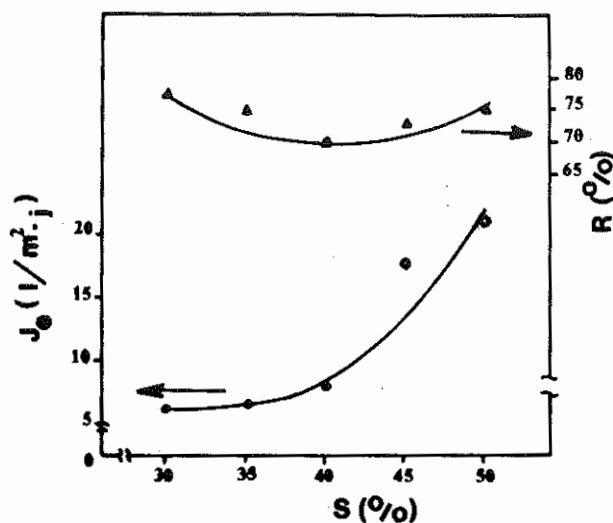


FIGURE 3 : Variation du Flux de Perméat (o) et du Taux de Rejet ( $\Delta$ ) en fonction du ratio solvant-additif.

3-1-2- Technique de coulée

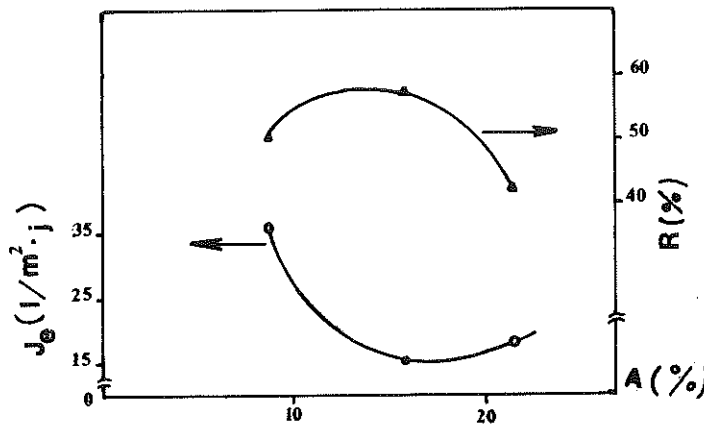
**TABLEAU II** : Performances d'hyperfiltration de membranes MAC-40 à coulées manuelles et sérigraphiques.

MEMBRANES	Flux de Perméat $J_e$ ( $l/m^2 \cdot j^{-1}$ )	Salinités		Taux de Rejet R (%)
		$S_a$ (mg/l)	$S_p$ (mg/l)	
MAC-40 Coul. man.	8,1	1925	583	69,6
MAC-40 Coul. sérig.	69,7	2042	816	59,9
	77	2042	854	58,2

Ces résultats montrent, pour les membranes à coulée sérigraphique, une amélioration nette de  $J_e$  (multiplié par un facteur de 9), alors que R ne diminue que de 10 %. La technique de coulée adaptée est, par conséquent, un facteur important pour l'amélioration de la structure de la future membrane.

3-1-3- Concentration en additif organique

Les courbes de la figure 4 montrent qu'un faible apport en additif organique permet d'améliorer les qualités de rejet. Une concentration optimale de 8 à 12 % permet d'éviter une trop grande chute du Flux de Perméat.



**FIGURE 4** : Variation du Flux de Perméat (o) et du Taux de Rejet (Δ) en fonction de la concentration en pyridine.

3-1-4- Nature du solvant

Deux solvants ont été testés dans les proportions de MAC-40 du tableau I : dioxane 1,4 (MD) et acétone (MAC).

MEMBRANES	Flux de Perméat $J_e$ ( $l \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ )	Salinités		Taux de Rejet R (%)
		$S_a$ (mg/l)	$S_p$ (mg/l)	
MD	66,6	1984	1458	26,5
MAC	36,6	2100	1050	50,0

**TABLEAU III** : Variation des performances en fonction de la nature du solvant.

Les performances du tableau III montrent que l'acétone est le meilleur solvant pour les membranes à base d'acétate de cellulose. Bien que le dioxane 1,4 donne un Flux de Perméat deux fois plus élevé, la capacité de rétention de sels des membranes MD est deux fois plus faible. Ces résultats justifient la tendance actuelle à utiliser un mélange acétone-dioxane dans des proportions de 4/1 à 2/1.

La structure résultante est spongieuse, pour les membranes à base d'acétone et caviteuse, pour les membranes à base de dioxane.

### 3-1-5- Traitement thermique

Afin d'étudier séparément l'influence de chaque facteur, nous n'avons pas procédé à un traitement thermique systématique. Les membranes soumises à ce traitement ont été immergées dans un bain (thermostaté à 80°C) de non-solvant (eau distillée) pendant 10 min.

**TABLEAU IV** : Influence du traitement thermique sur les performances.

MEMBRANES	Flux de Perméat $J_e$ ( $l \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ )		Taux de Rejet R (%)	
	sans TT	avec TT	sans TT	avec TT
MAC-30 (Coulée man.)	6,4	5,9	77	82,1
MAC-40 (Coulée man.)	8,1	7,5	69,6	77
MAC-40 (Coulée sérig.)	77	52,2	58,2	87,2

Les résultats de ces essais montrent une nette amélioration de R (20 % pour les membranes à coulée automatique et 5 à 7 % pour les membranes à coulée manuelle). Les performances de MAC-40 (Coulée aut.) sont dans la gamme de celles commercialisées pour le dessalement d'eaux à 2000-3000 mg de sels /l (DESAL-6 de Desalination Systems Inc. et CS-1 de Nimbus).

Toutes ces variations observées en fonction des facteurs de constitution ne peuvent pas être expliquées par le modèle de diffusion-solution de Lonsdale (14) qui prévoit des coefficients de diffusion d'eaux et de sels fixes pour les membranes à base d'acétate de cellulose quelle que soit la composition de la solution de coulée.

### 3-2- Influence des paramètres de fonctionnement

#### 3-2-1- Pression appliquée

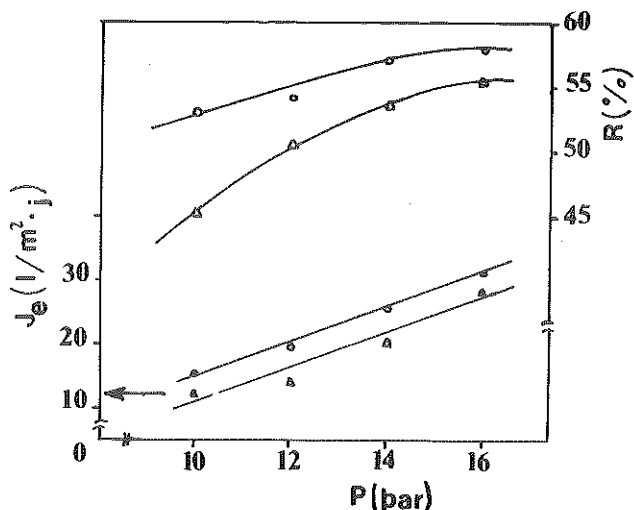


FIGURE 5 : Variation des performances de MAC-40 à coulée sérigraphique (o) et à coulée manuelle (Δ) en fonction de la pression.

Les courbes représentatives du Flux de Perméat en fonction de la pression appliquée montrent une variation linéaire. Ces résultats sont conformes à l'équation (1) du modèle pour des valeurs de  $D_e$ ,  $C_e$ ,  $V_e$ ,  $\Delta X$ , et  $T$  constantes.

De même, l'augmentation asymptotique du taux de rejet, pour des valeurs constantes de  $D_s$  et  $K$  est conforme aux prévisions de l'équation (4) du modèle de diffusion-solution.

Ces courbes montrent, par ailleurs, que les échantillons préparés par coulée automatique sont plus performant que ceux préparés par machine manuelle.

#### 3-2-2- Concentration en NaCl de la solution d'alimentation.

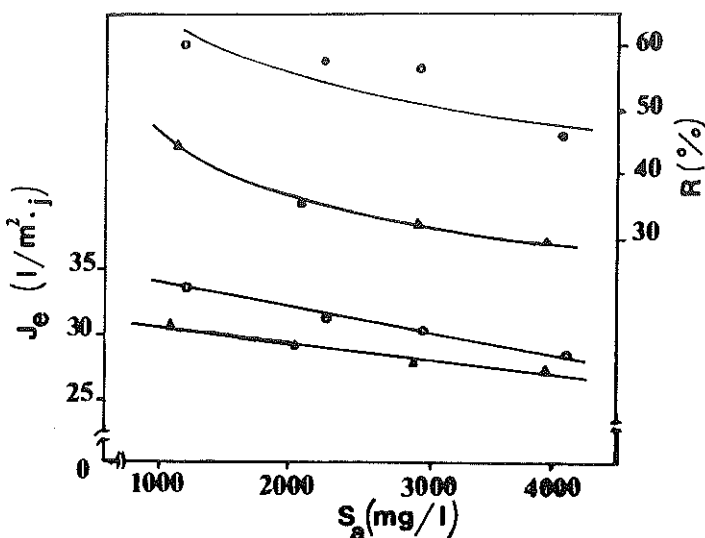


FIGURE 6 : Variation des performances de MAC-40 à coulée sérigraphique (o) et manuelle (Δ) en fonction de la concentration en NaCl.

Ces résultats montrent une diminution de  $J_e$  et de  $R$  avec l'augmentation de la concentration ( $S_a$ ) en NaCl de la solution d'alimentation. Cette baisse est expliquée par l'augmentation de la pression osmotique de la solution (traduite par la diminution de la pression efficace), la diminution du volume partiel de l'eau et l'augmentation de la polarisation à l'interface membrane-solution.

Ces variations sont conformes aux prévisions du modèle et montrent la supériorité des membranes coulées par technique automatique.

### 3-2-3- Variation des performances en fonction du temps.

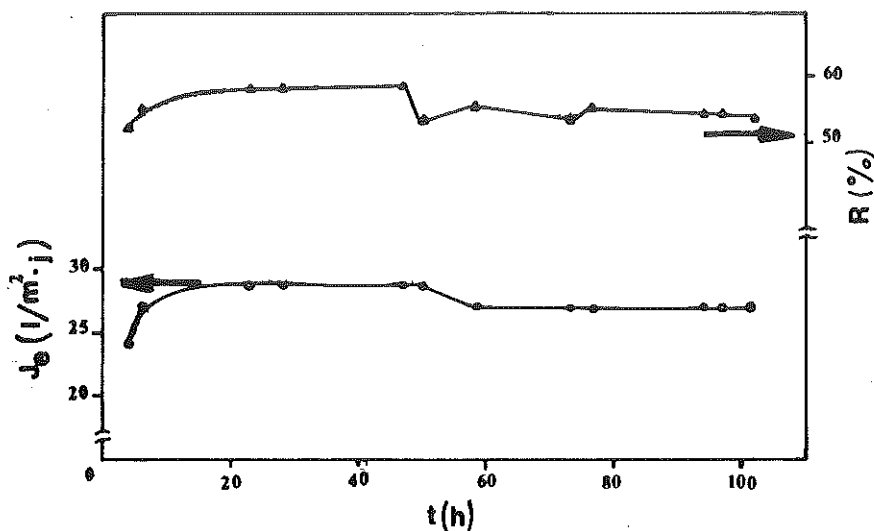


FIGURE 7 :  
Variation du Flux de Perméat (o) et du Taux de Rejet ( $\Delta$ ) d'un échantillon MAC-40 en fonction du temps.

La cellule expérimentale étant alimentée en régime discontinu, les 2 cycles d'essais totalisant 100 h font apparaître un premier intervalle de conditionnement de la membrane où le Flux de Perméat et le Taux de Rejet augmentent dans le temps. Les valeurs enregistrées dans la suite montrent une stabilisation des deux paramètres. Nous en concluons que pour des essais de courte durée, ce type de membranes présente des propriétés de résistance mécanique satisfaisantes.

### 4- CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préparer des membranes d'hyperfiltration suivant la technique de Manjikian. Deux méthodes de coulées ont été testées : par machine manuelle (avec un taux de réussite de 50 %) et par adaptation d'une machine sérigraphique (80 % de membranes réussies et de meilleures performances).

L'étude des paramètres de constitution a montré que :

- l'augmentation du ratio solvant-additif favorise l'accroissement du Flux de Perméat alors que sa diminution entraîne l'amélioration des qualités de rejet de sels;



- le solvant le plus compatible avec le diacétate de cellulose est l'acétone alors que le dioxane 1,4 donne des Flux élevés mais de faibles Taux de Rejet;

- la pyridine, utilisée en faible quantité, améliore les qualités de rejet sans entraîner de chute remarquable du Flux.

Les essais de caractérisation de courte durée n'ont pas montré de détériorations de nos membranes par compactage ou par polarisation.

L'étude de la variation des performances en fonction de la pression et de la concentration en NaCl de la solution d'alimentation a montré des résultats conformes aux prévisions du modèle de diffusion-solution de Lonsdale.

#### ANNEXE

#### MODELE DE DIFFUSION-SOLUTION

Pour ce modèle, la perméabilité est définie par deux facteurs : la diffusion et la solubilité. Les propriétés de transport de la couche active d'une membrane d'osmose inverse sont assimilées à celles d'une couche homogène.

Les relations de transport sont données par le Flux de Perméat ( $J_e$ ) et le Taux de Rejet de sels ( $R$ ).

$$J_e = D_e C_e V_e (\Delta P - \Delta \Pi) / R_g T \Delta X \quad (1)$$

où  
d'alimentation

$D_e$  : Coefficient de diffusion de l'eau  
 $C_e$  : Solubilité de l'eau dans la membrane  
 $V_e$  : Volume molaire partiel de l'eau dans la solution  
 $\Delta X$  : Epaisseur effective de la membrane  
 $R_g$  : Constante des gaz parfaits

On considère que la solution obéit aux lois de solutions idéales. Le Flux de Sels à travers la membrane est donné par :

$$J_s = D_s K C_s / \Delta X \quad (2)$$

où  
membrane

$D_s$  : Coefficient de diffusion du sel dans la matrice de la membrane

$K$  : Coefficient de partition solution-membrane pour le sel

Le Taux de Rejet de Sels est donné par :

$$\begin{aligned} R &= J_e \Delta C_s / (J_e \Delta C_s + J_s) \\ &= [1 + D_s K R_g T / D_e C_e V_e (\Delta P - \Delta \Pi)]^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

Références

1. Sourirajan S. & Matsuura T. - Science of reverse osmosis: an essential tool for chemical engineer, in *The Chemical Engineer*. Octobre 1982, 359-368.
2. Spiegler K.S. & Laird A.D.K. - Principles of Desalination. Academic Press Inc., 1980, Part B.
3. Joshi V. & Mehta D.J. - Characterization of blend membranes for reverse osmosis, in *Indian Chemical Journal*, May 1978.
4. Vasarhely K., Ronner J.A., Mulder M.H.V., Smolders C.A. - Development of wet-dry reverse osmosis membranes with high performances from CA and CIA blends. *Desalination*, 1987, 61, 211-235.
5. Malladi D.P. - Water in polymer membranes, Part III: Water sorption and pore volume in CA films. *J. of Membrane Science*, 1984, 19, 209-231.
6. Reuvers A.J., Van den Berg J.W.A., Smolders C.A. - Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I: A model to describe mass transfert during immersion precipitation. *J. of Membrane Science*, 1987, 34, 45-65.
7. Idem, Part II: The mechanism of formation of membranes prepared from system CA-Acetone-Water. *J. of Membrane Science*, 1987, 34, 67-86.
8. Strathmann H., Kock K. & Amar P. - Formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 1975, 16, 179-203.
9. Bokhorst, H. Altena F.W., Smolders C.A. - Formation of asymmetric CA membranes. *Desalination*, 1981, 38, 349-360.
10. Arnei G. - The effect of pressure on the bulk polymer microstructure in CA RO membranes. 7th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, 1980, Vol. 2, 93-98.
11. Keller P.R. - Membrane technology and industrial separation techniques. Noyes Data Corporation, London, England, 1976.
12. Schwarz H.H. & Hicke K.-G. - Influence of casting solution concentration on structure and performance of CA membranes. *J. of Membrane Science*, 1989, 46, 325-334.
13. Tweddle T.A., Peterson W.S., Fouda A.E., Sourirajan S. - Effect of casting variables on the performance of tubular CA RO membranes. *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, 1981, 20, 486-501.
14. Altena F.W. - Phase separation phenomena in relation to CA membrane formation. Thèse, 1982.
15. Steengaard F.F. - Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. *J. of Membrane Science*, 1986, 29, 257-275.