

Les nouvelles séparations membranaires

Roger Ben Aïm
rbenaim47@aol.com

Emergence du marché du traitement de l'eau

- Depuis quelques années , l'eau est le premier secteur d'application des membranes....
- Et devrait le rester dans un avenir previsible.

Pour le dessalement d'eau de mer

- **L'osmose inverse** a définitivement supplanté les procédés thermiques (grace à un progres tres sensible sur la consommation energetique ≤ 3.5 kwh/m³).
- D'autres procédés membranaires (**distillation membranaire , , osmose directe , PRO**) sont étudiés

Production d'eau potable et eau industrielle

- Les procédés membranaires (MF/UF) sont en croissance exponentielle)
- Du "point of use" à la très grosse usine (300 000 m³ /j).
- L'osmose inverse est très largement utilisée dans la production d'eau de process et les circuits d'eau ultra-pure

Epuration des eaux usées

- Le **Bioreacteur à membranes** se développe rapidement : marché en forte croissance lié au développement de la réutilisation.
- Important marché potentiel des membranes (MF/UF, NF?) en **traitement tertiaire** .

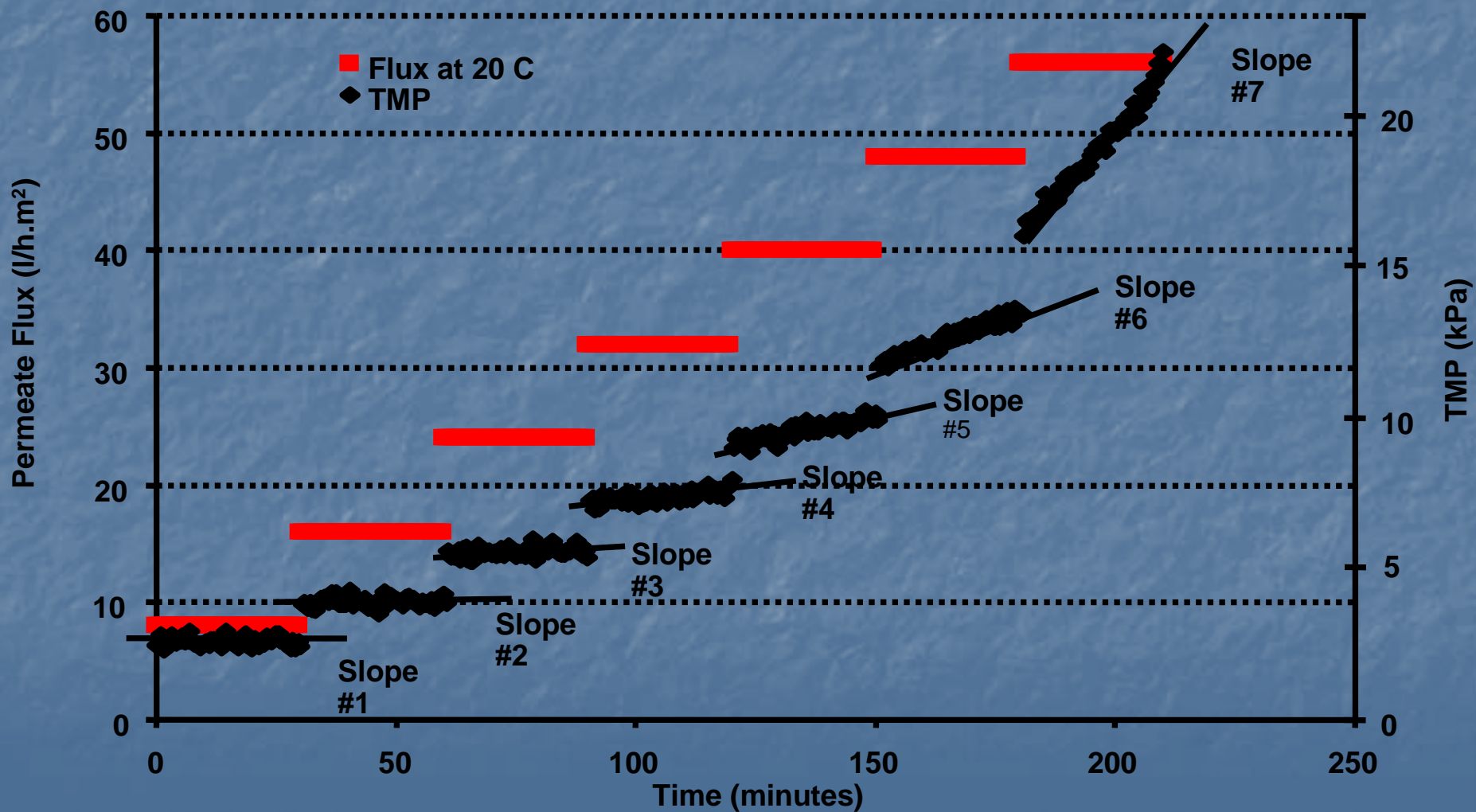
Traitement tertiaire

- Une façon de valoriser le parc existant de stations d'épuration .
- A la sortie d'une station d'épuration l'effluent traité contient plus de 99.9% d'eau : la valorisation pourrait être plus rentable que le rejet .

Le flux critique

- Un tournant dans la façon d'utiliser les membranes .
- D'un usage intensif a un usage extensif : rendu possible par la diminution du cout des membranes et modules.
- Privilégie la filtration à flux constant et relativement faible

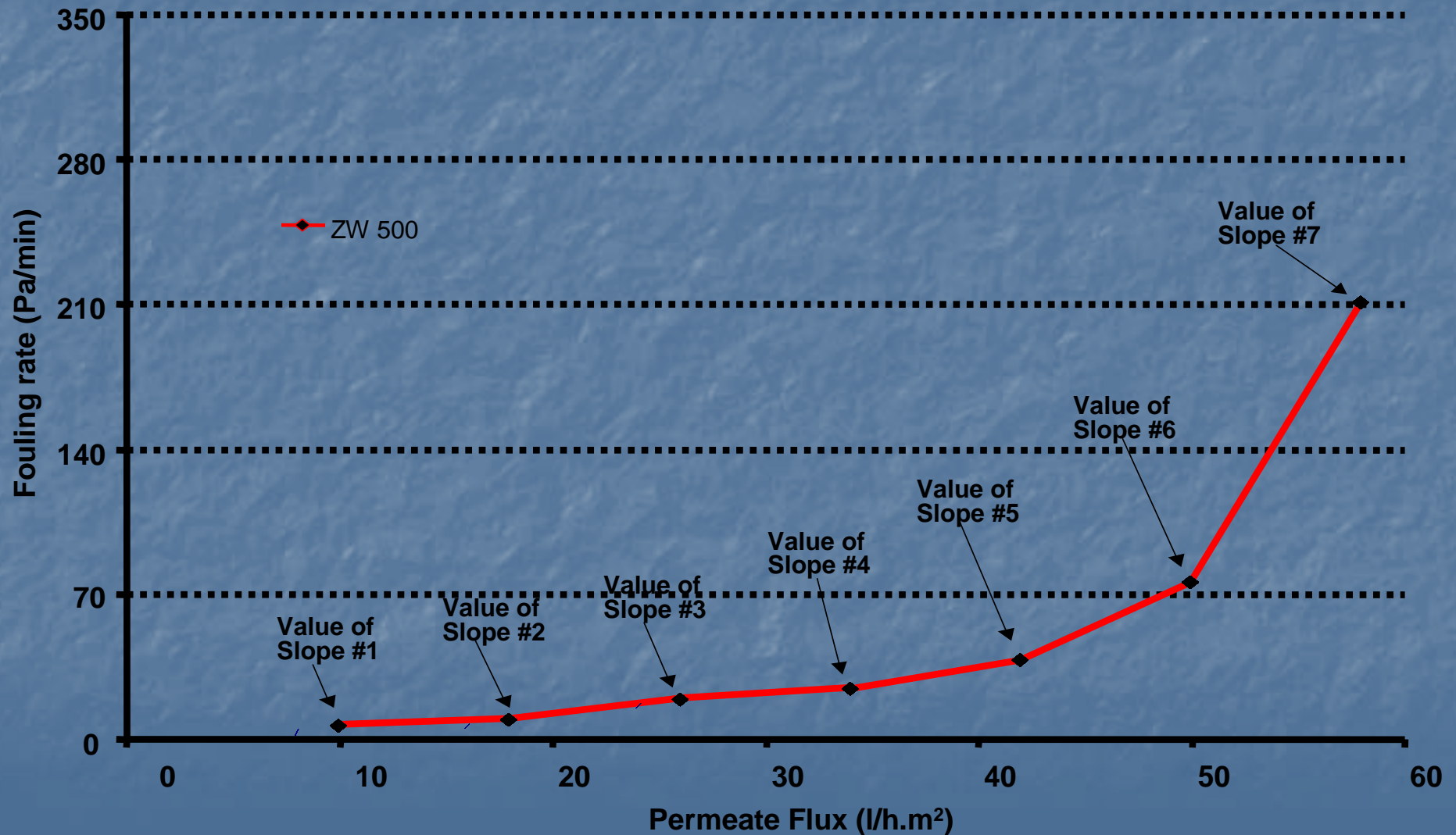
Fouling Curves



Du flux critique au flux « durable »

- Choisir les conditions pour une croissance modérée de la résistance .
- Induit une fréquence acceptable pour le contre lavage ou la relaxation

Fouling Rate Determination



Dans le cas de suspensions peu concentrées

- Le fonctionnement discontinu est préféré : pour sa faible consommation énergétique
- Filtration frontale + contre lavages périodiques .

La filtration tangentielle

- Est exclue (trop grande consommation énergétique) sauf pour l'osmose inverse .
- L'écoulement tangentiel (a faible vitesse) resulte de la faible productivite du module

Une tendance actuelle

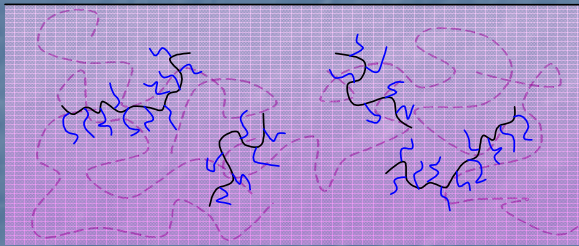
- Développement de nouvelles membranes anti fouling
- Et recherche de la réversibilité du colmatage

“Playing” with surface modification

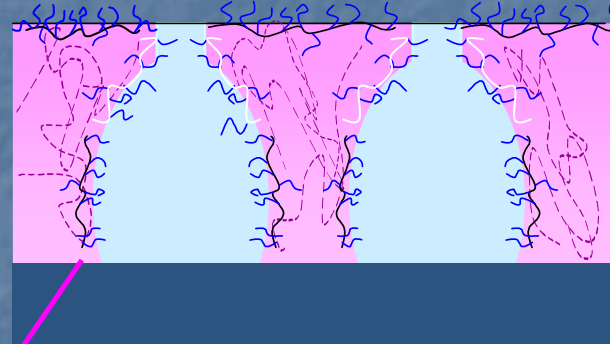
- Using cold plasma for surface modification of PTFE membranes (Zhejiang University , Hangzhou , **R&D Research Center , Taoyuan**
- Finding the conditions for minimizing the adhesion of NOM at membrane wall.
- A recent example : Asatekin, Kang, Elimelech, Mayes, *Journal of Membrane Science*, **298** (2007) 136-146

Fouling Resistant UF Membranes: Comb (PAN-*g*-PEO) Additives

amphiphilic copolymer added
to casting solution

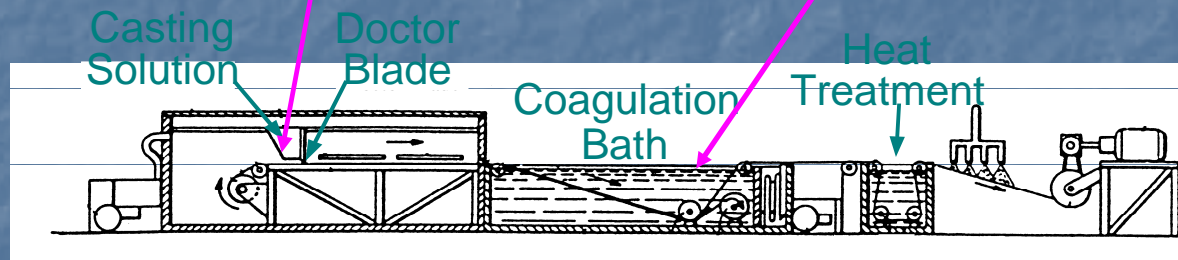


segregate & self-organize
at membrane surfaces

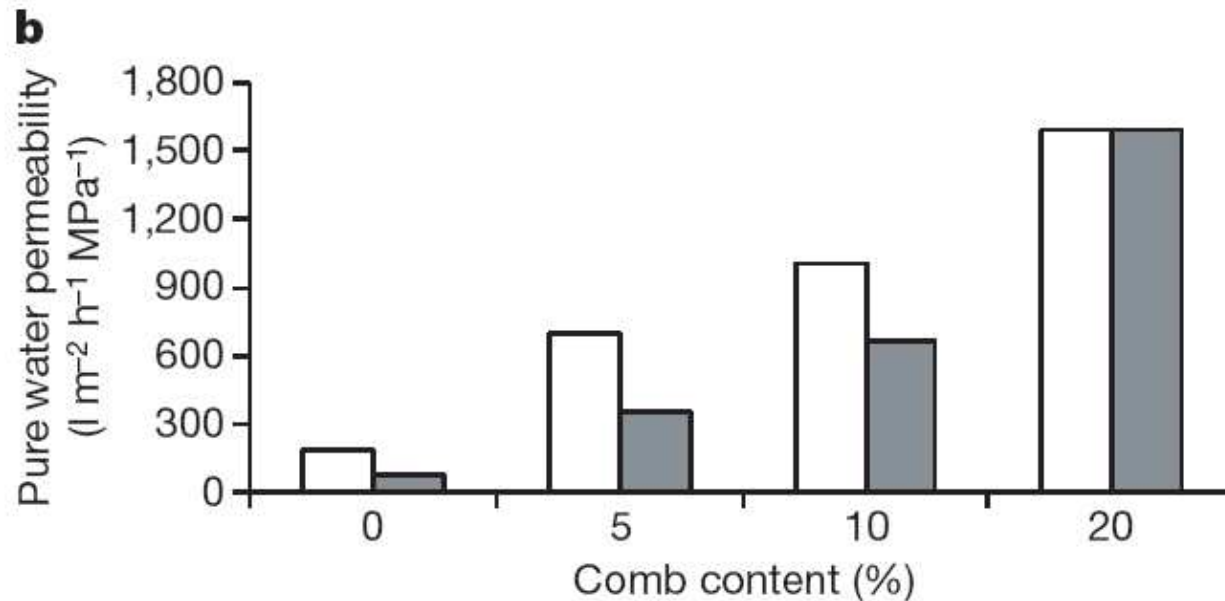
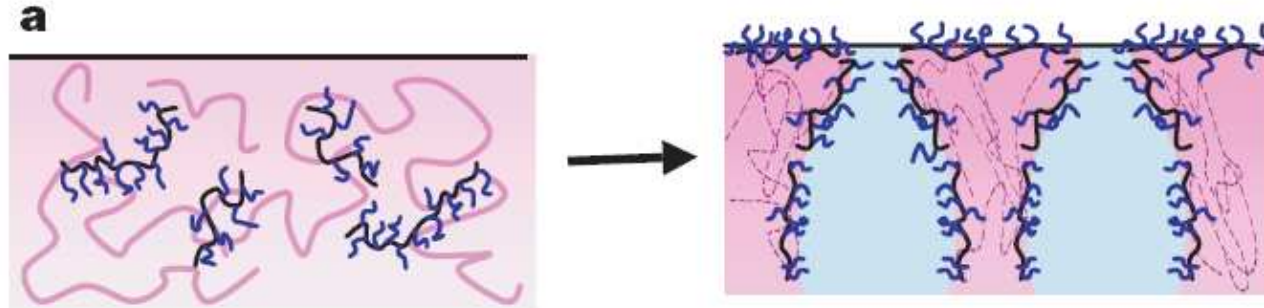


PEO brush
layer on
surface and
inside pores

Fouling
Resistance



Fouling Reversibility (with Organic Matter)



White: Pure water

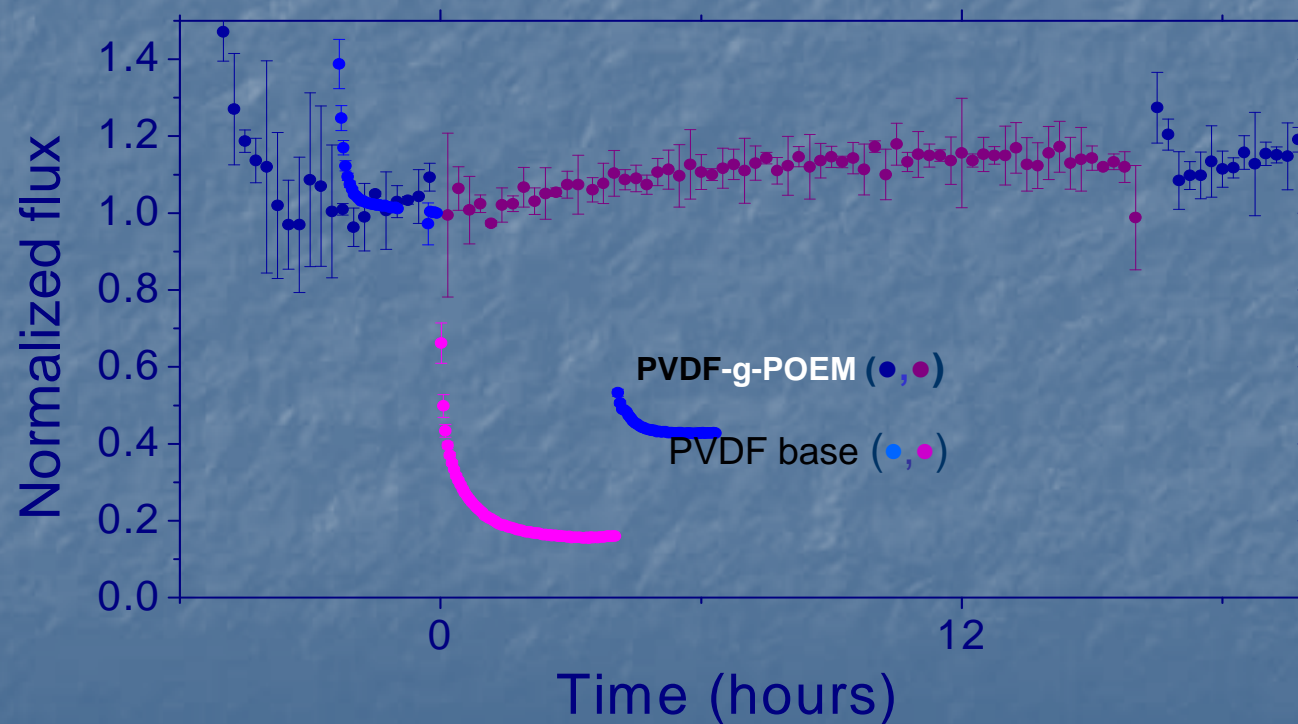
Gray: recovered flux after fouling/cleaning (following “physical” cleaning (rinsing) with no chemicals)

Journée technique SF2P

Shannon, Bohn, Elimelech, Georgiadis, and Mayes, *Nature* **452** (2008) 301-310.

Antifouling NF Membranes for MBR (PVDF-g-POEM)

- Dead end Filtration of activated sludge from MBR (2g/l)
 - PVDF-g-POEM NF: no flux loss over 16 h filtration (40 psi)
 - PVDF base: 55% irreversible flux loss after 4 h (10psi)



New NF membrane for MBR

Asatekin, Menniti, Kang, Elimelech, Morgenroth, Mayes:

J. Membr. Sci. **285** (2006) 81-89

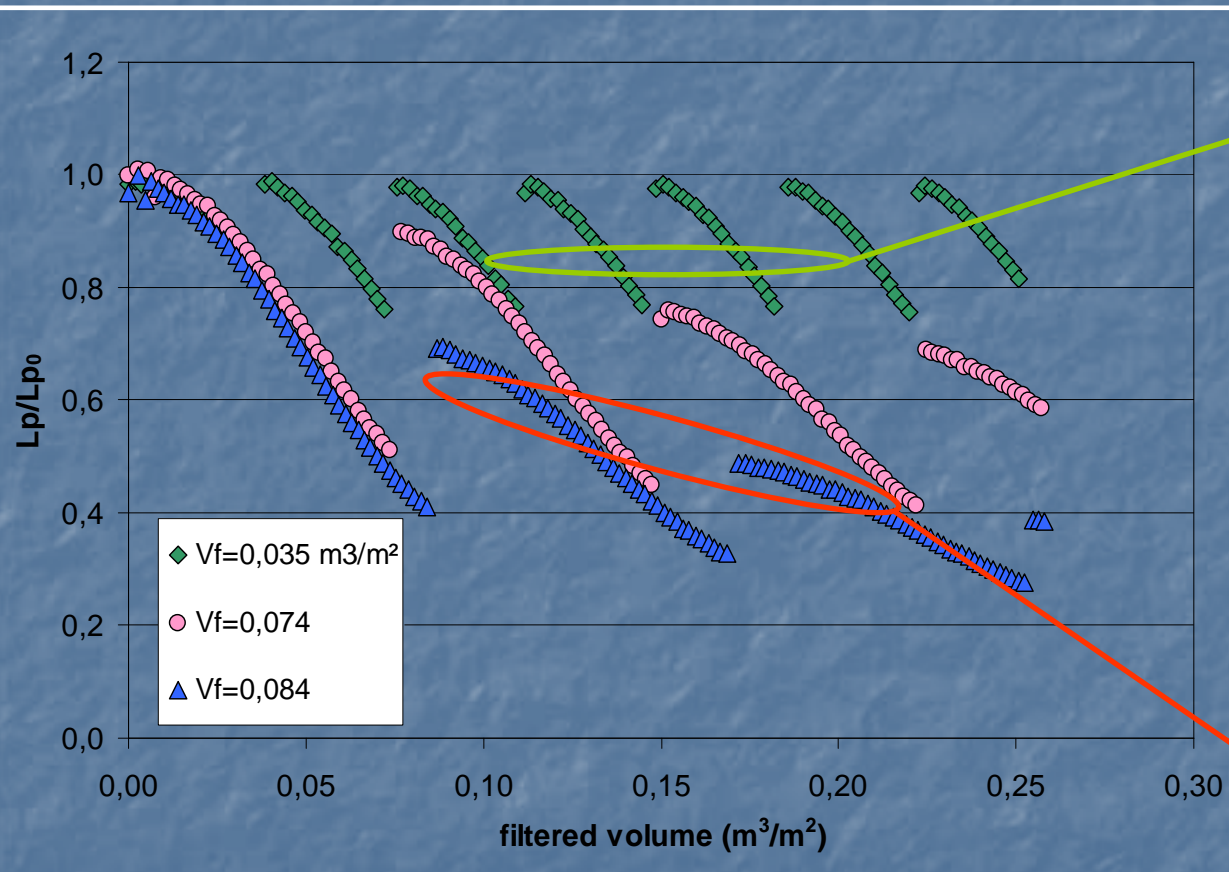
- **PVDF-g-POEM, TFC NF membrane** : Commercial (PVDF) UF membranes coated with the amphiphilic graft copolymer poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(oxyethylene) methacrylate.
- The new TFC NF membrane exhibited **no irreversible fouling in 10-day dead-end filtration** studies of model organic foulants bovine serum albumin, sodium alginate and humic acid at concentrations of 1000 mg/L and above.

Better control of operating conditions

- Membrane modification is only part of solution
- Operating conditions play an important role
- An example with dead end filtration : **looking for reversible fouling**
- Experimental evidence for a critical filtered volume : Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin, JMS 264 (2005) 37-47.

Irreversibility study

○ Results



No irreversible fouling conditions

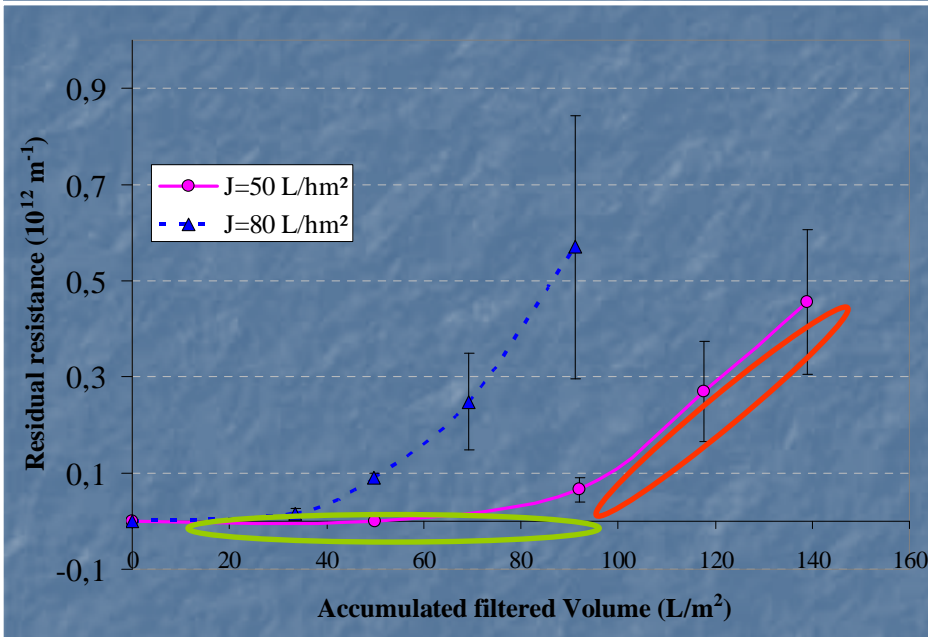
Volume (l/m^2)	Losses (%)
35	6.3
74	3.1
84	2.7

Irreversible fouling

Latex suspension $0.2 \text{ g l}^{-1} - J = 110 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
 $L_{p_0} = 250 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1} @ 20^\circ\text{C}$

Irreversibility study

○ Residual resistance



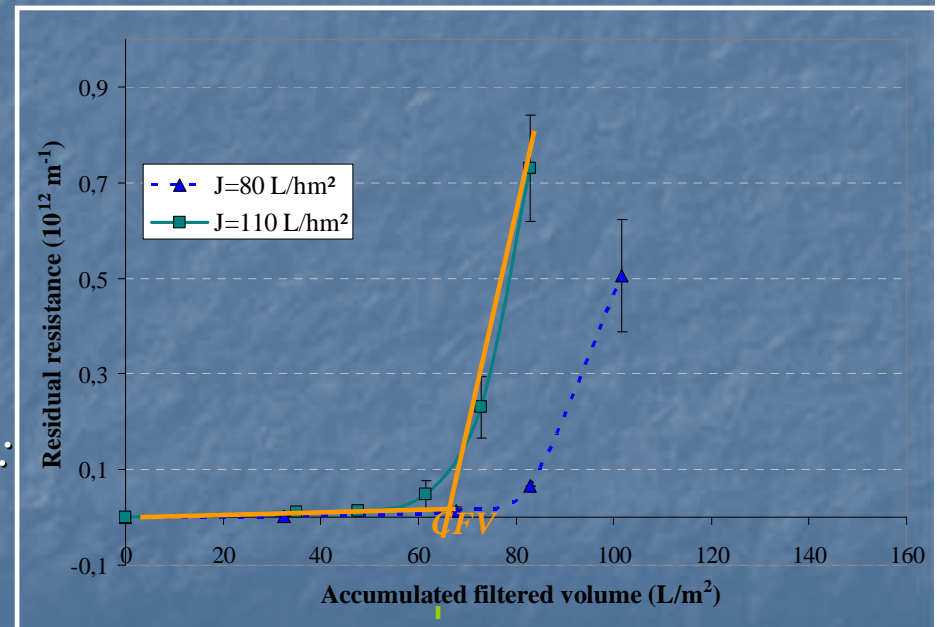
Bentonite suspension 0.02 g l^{-1}

Identification of a Critical Filtered Volume :

CFV \nearrow when $J \searrow$

2 identifiable zones :

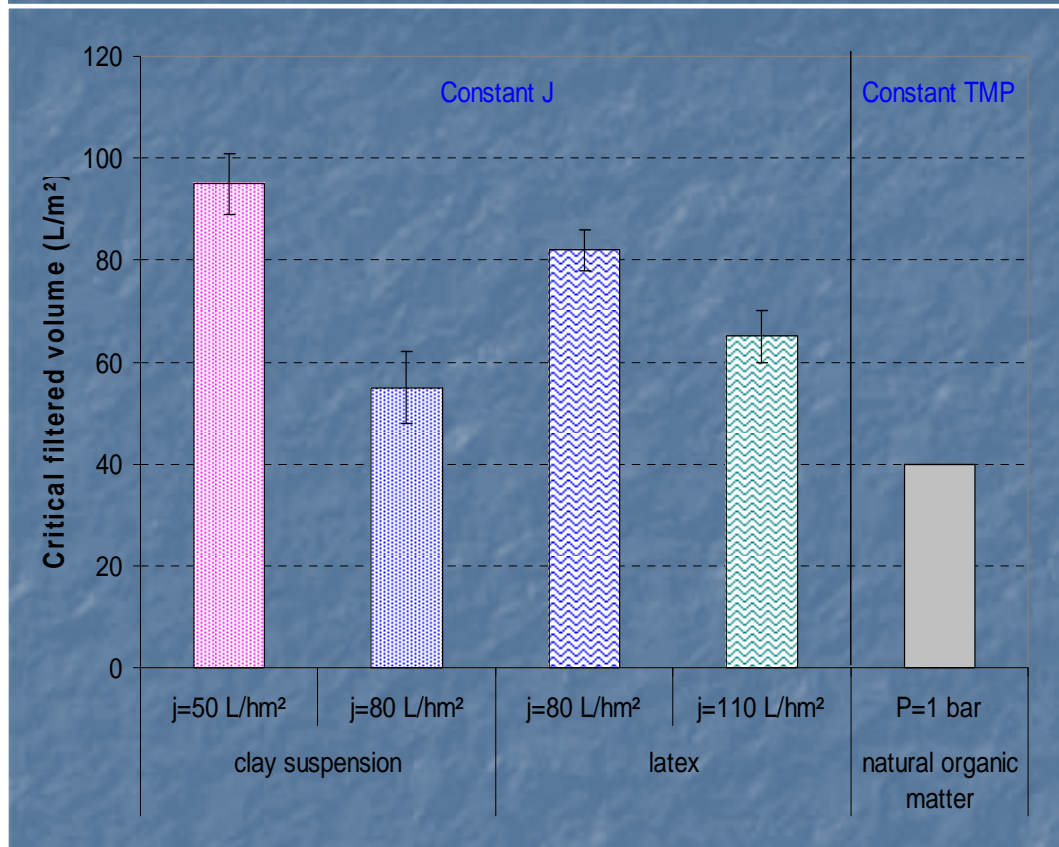
- no / low fouling
- appearance of irreversible fouling



Latex suspension 0.2 g l^{-1}

Irreversibility study

○ Suspension and CFV



CFV characteristic of the suspension studied

Possibility to **avoid / limit** irreversible deposition even when filtering NOM¹

Critical Filtered Volume versus operating condition and suspension

¹ Bessiere, Bacchin and Jefferson (2004) Desalination FCF'04

Évolution des modules et de leur mise en œuvre

- Les systèmes à membranes immergées pour les Bioreacteurs à membranes



MVC-175W.MPG

Evolution des modules céramiques

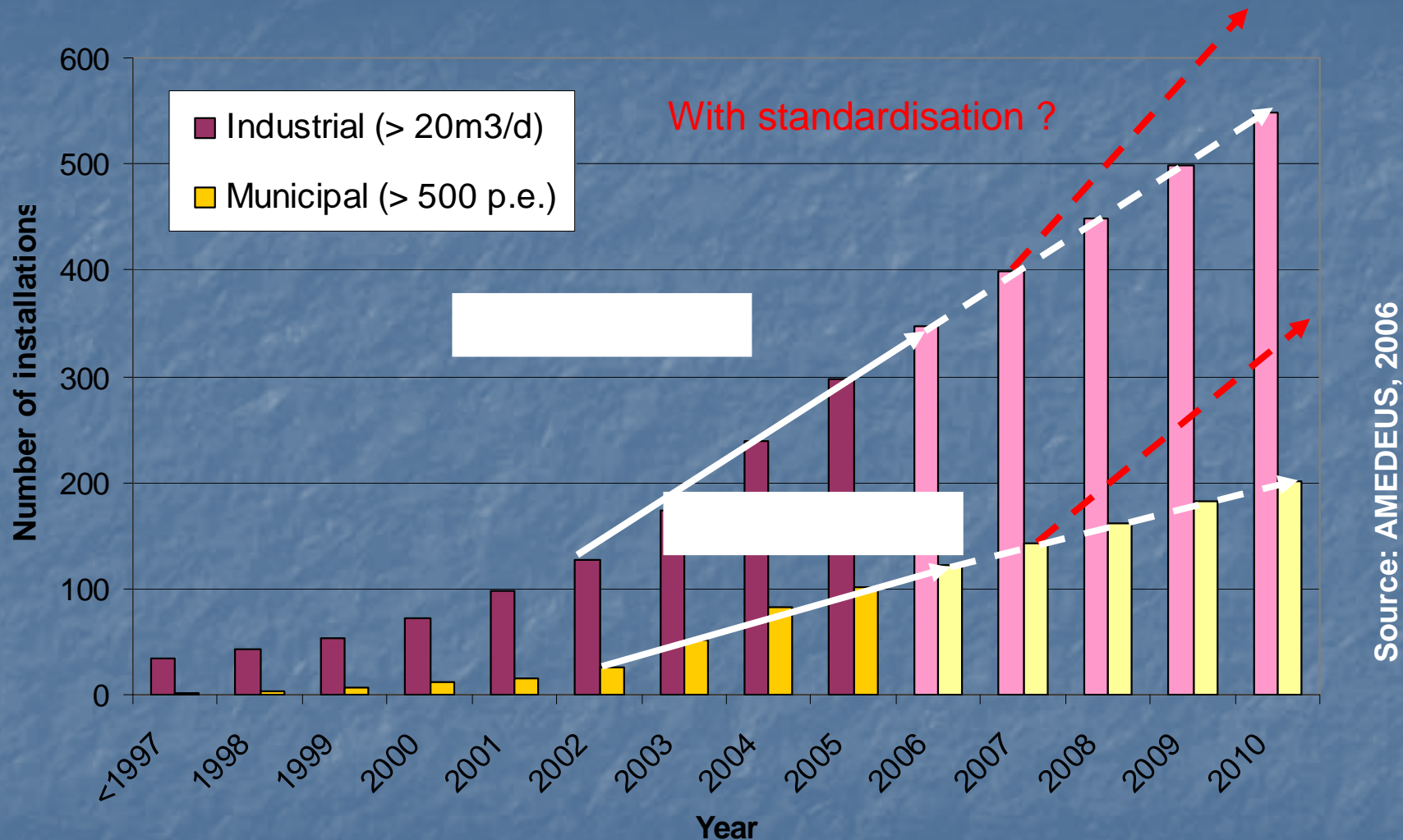


Journée technique SF2P
Paris 5 Nov. 2009

Les BRM : ou en est on?

- Un développement rapide...
- Mais freiné par l'absence de standardisation des smodules

The European MBR market



> 10% annual growth (2006: EU ~ € 50 million, world ~ € 200 million)

Journée technique SF2P

Paris 5 Nov. 2009

MBR filtration module standardisation?

A3



(picture: www.a3-gmbh.com)

KMS-Puron



(picture: www.puron.de)

Kubota



Martin Systems



Mitsubishi



(picture: www.mrc.co.jp)

Microdyn-Nadir



(picture: www.microdyn.com)



Toray



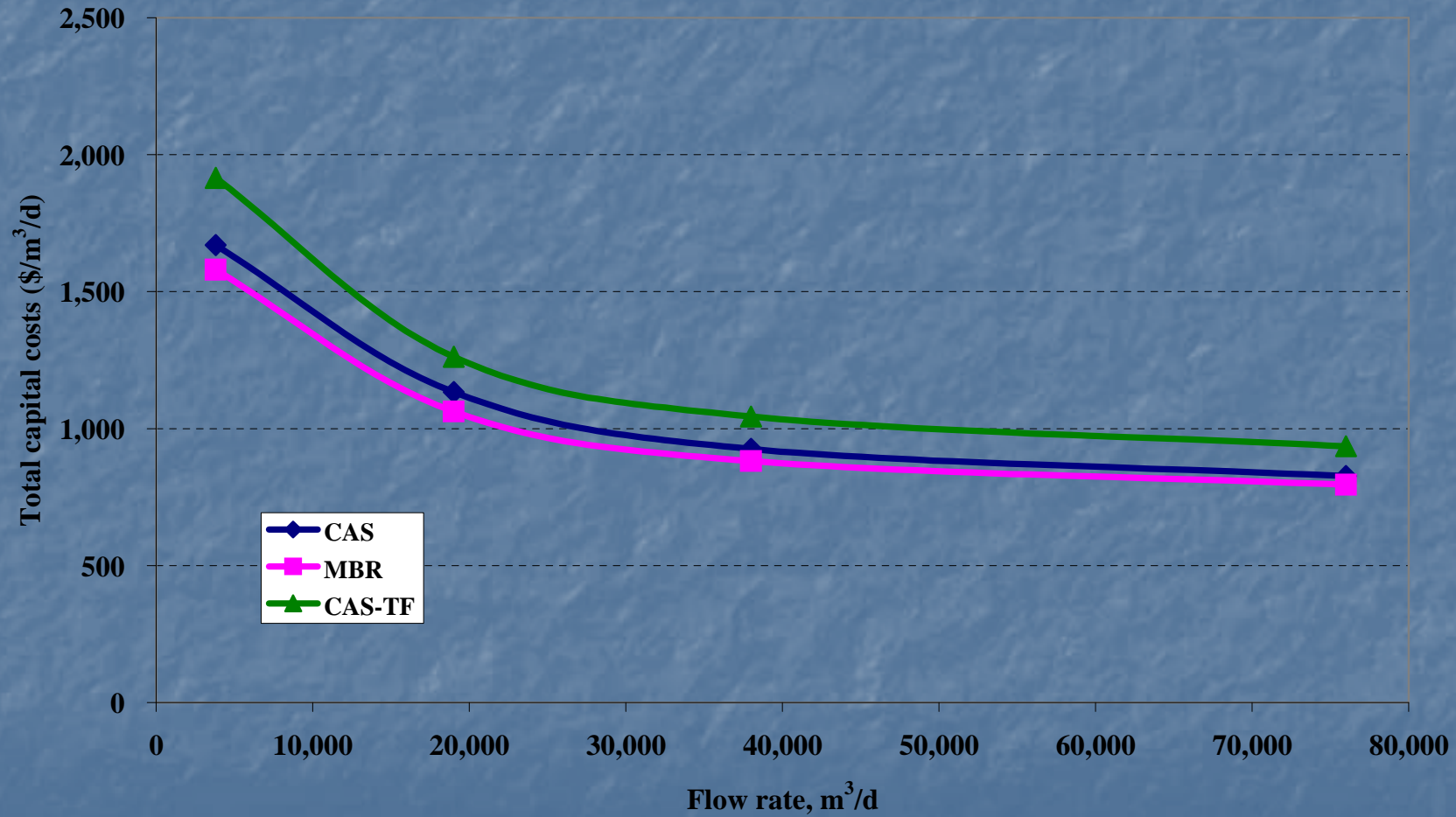
(picture: Witteveen+Bos)

GE-Zenon

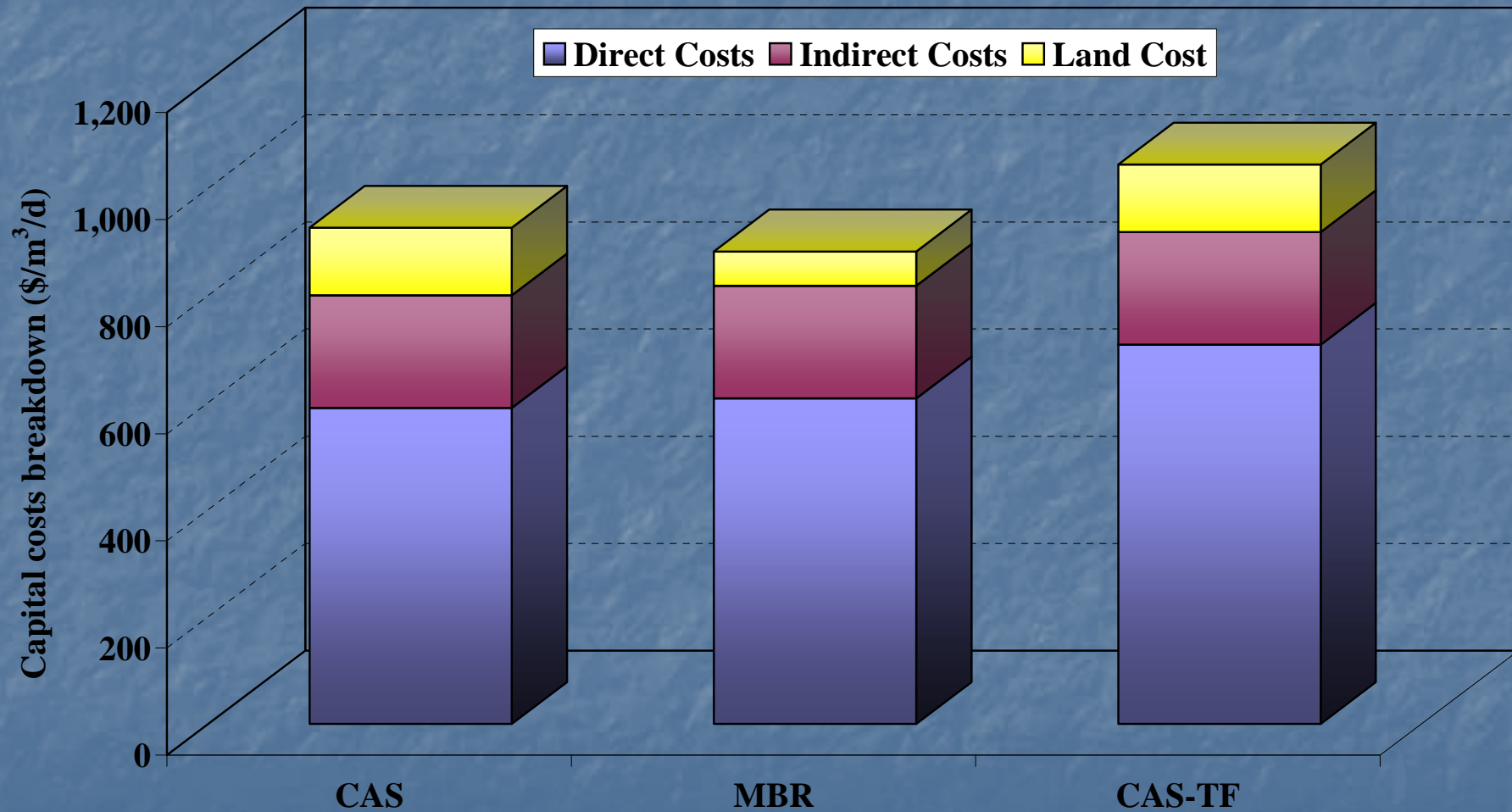


(picture: Aquafin)

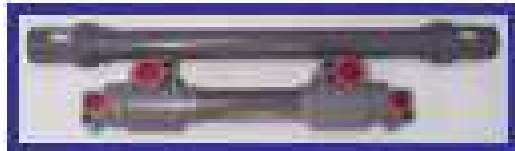
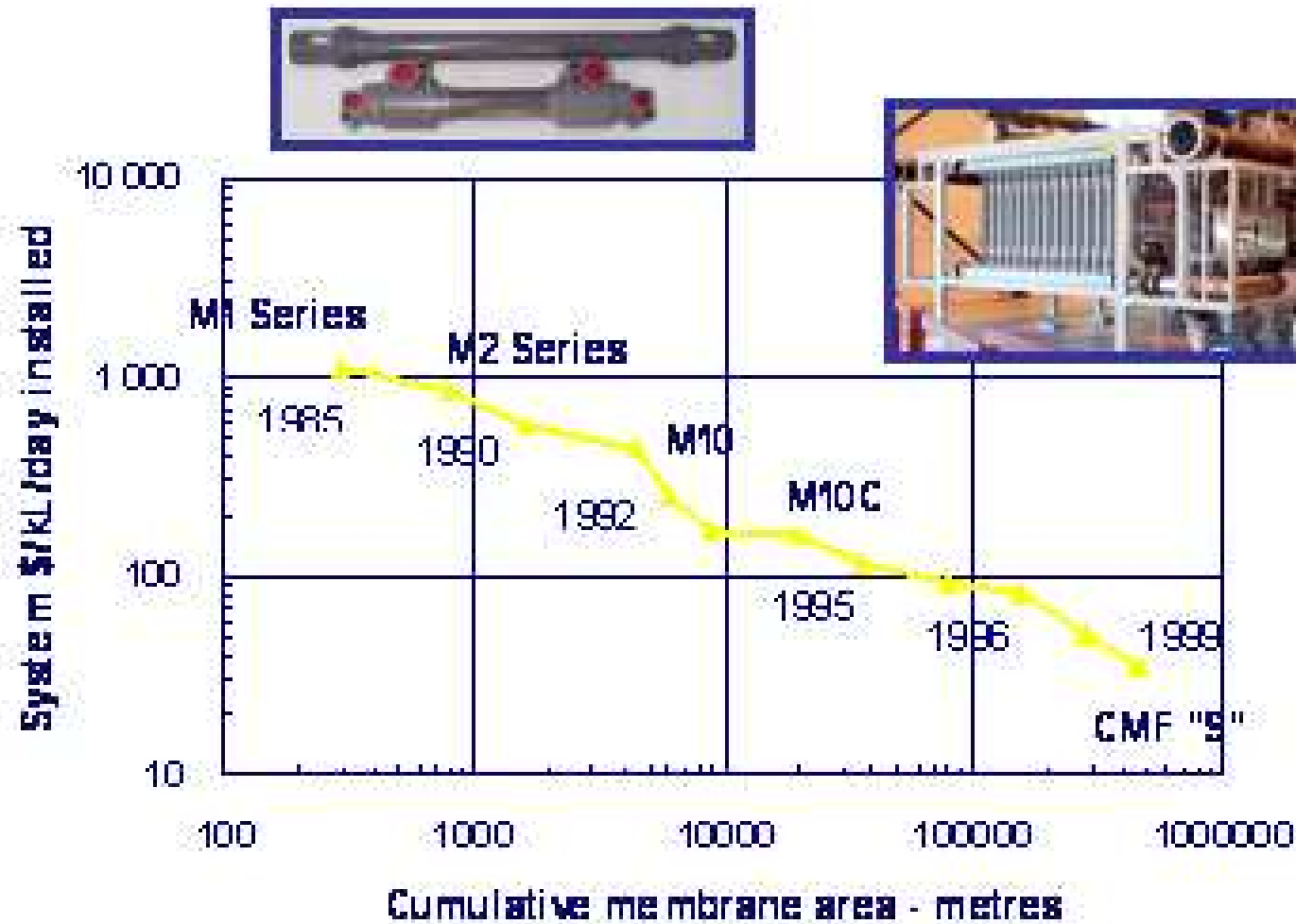
Total Capital Costs



Capital Costs Breakdown (38,000 m³/d)



Product Cost curve



Coût de remplacement (Euros/m³)

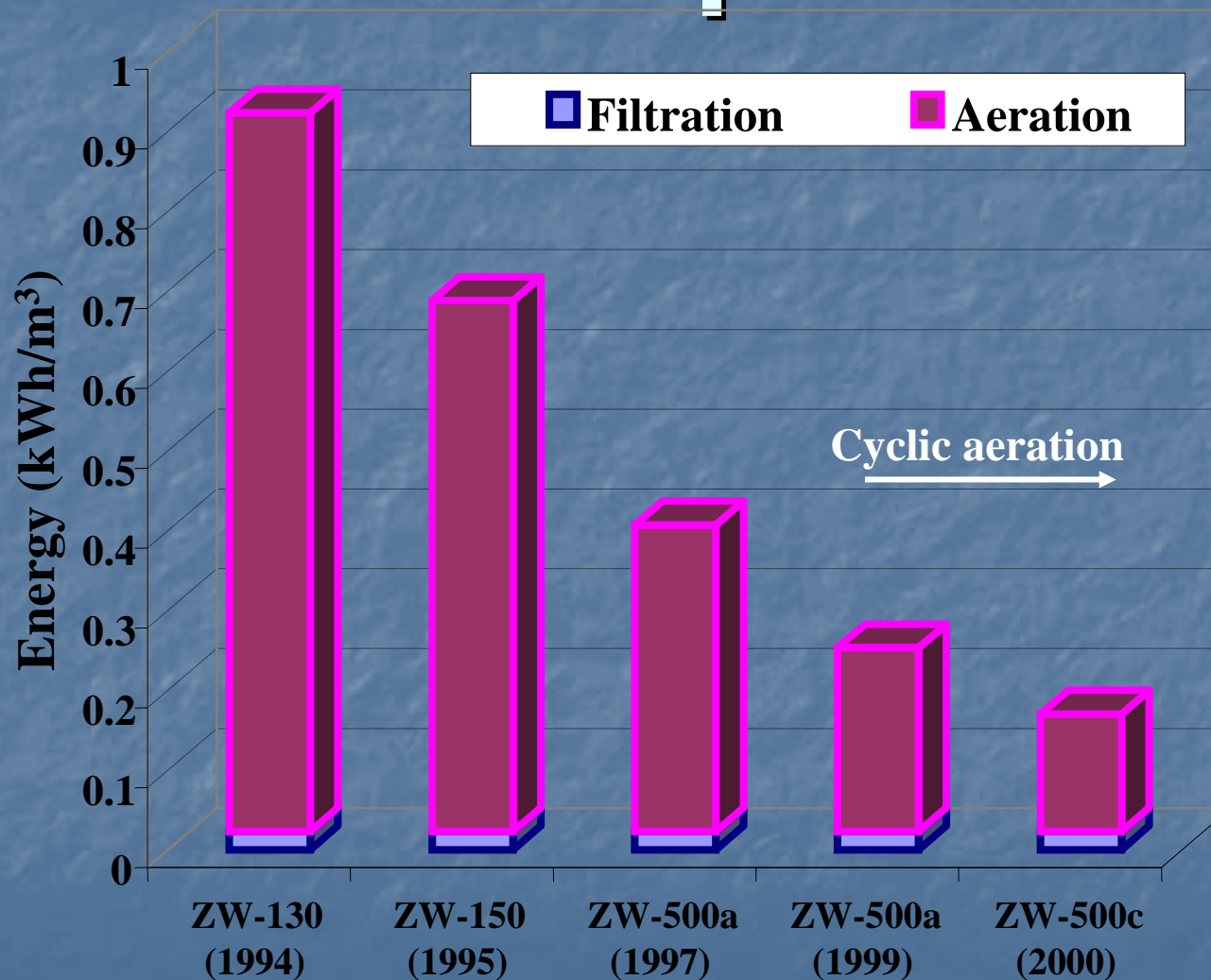
50 000 heures de fonctionnement (polymères)

125 000 heures de fonctionnement (céramiques)

Flux	20	50	100
Prix des Membranes	L/m ² .h	L/m ² .h	L/m ² .h
40 Euros/m ²	0.04	0.016	0.008
80 Euros/m ²	0.08	0.032	0.016
100 Euros/m ²	0.19	0.04	0.02
400 Euros/m ²			0.032

Journée technique SF2P
Paris 5 Nov. 2009

Wastewater: Energy Consumption



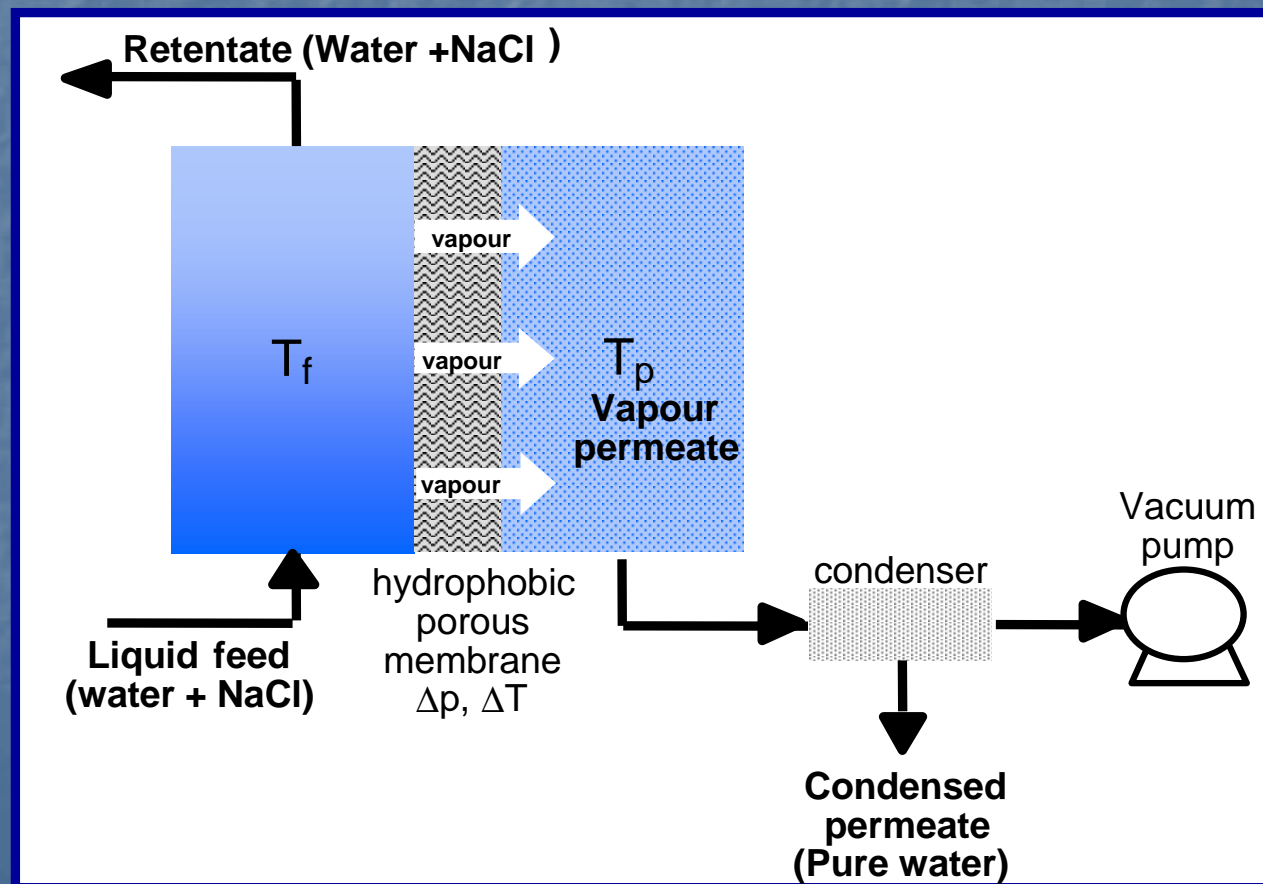
Journée technique SF2P
Paris 5 Nov. 2009

Une technique membranaire qui a de l'avenir

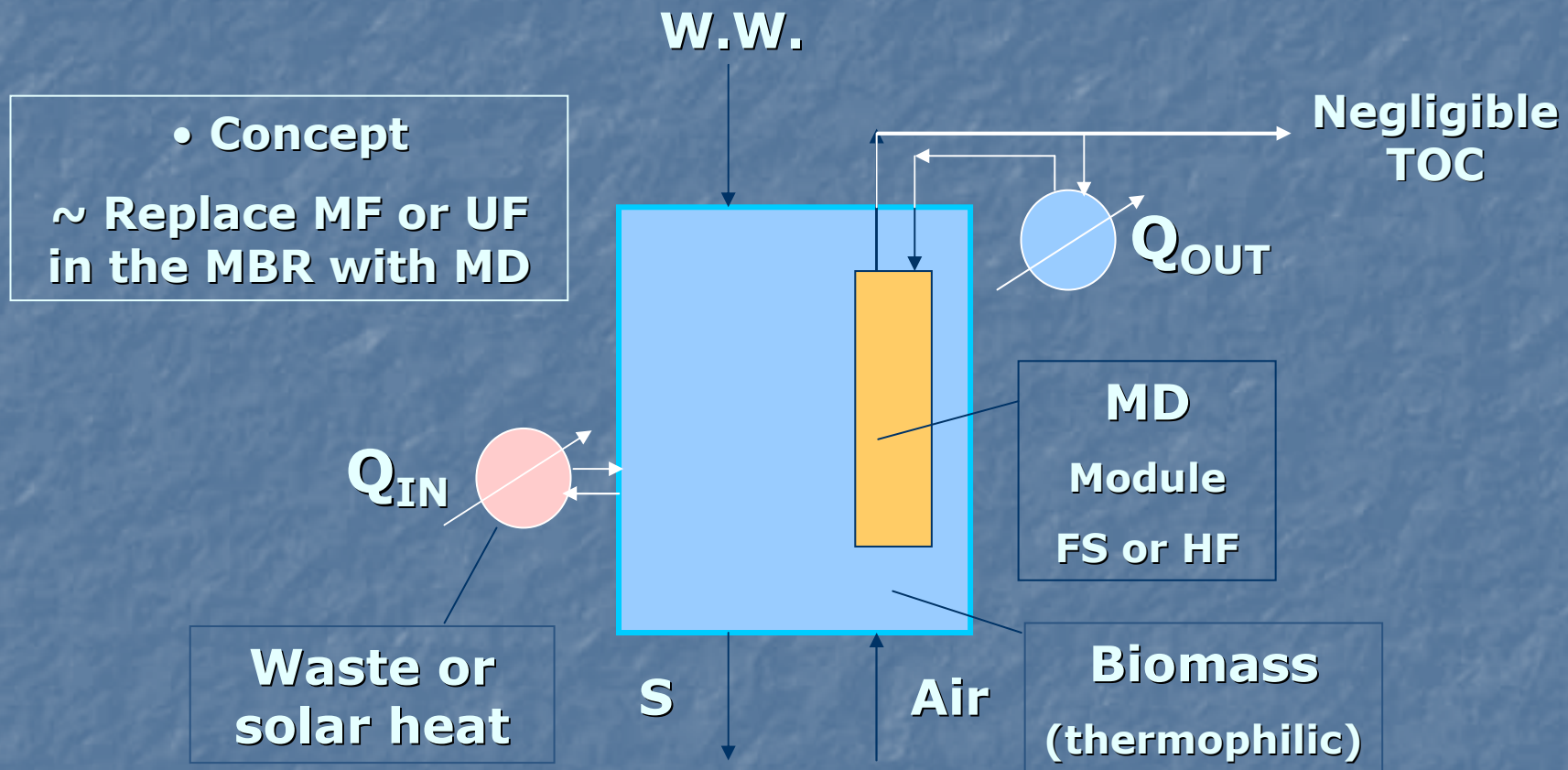
- La distillation membranaire

A Un exemple de recherche à l'INSA Toulouse

- La distillation membranaire sous vide



Membrane Distillation Bioreactor (MDBR)



Fane ,Phattaranawik, & Wong

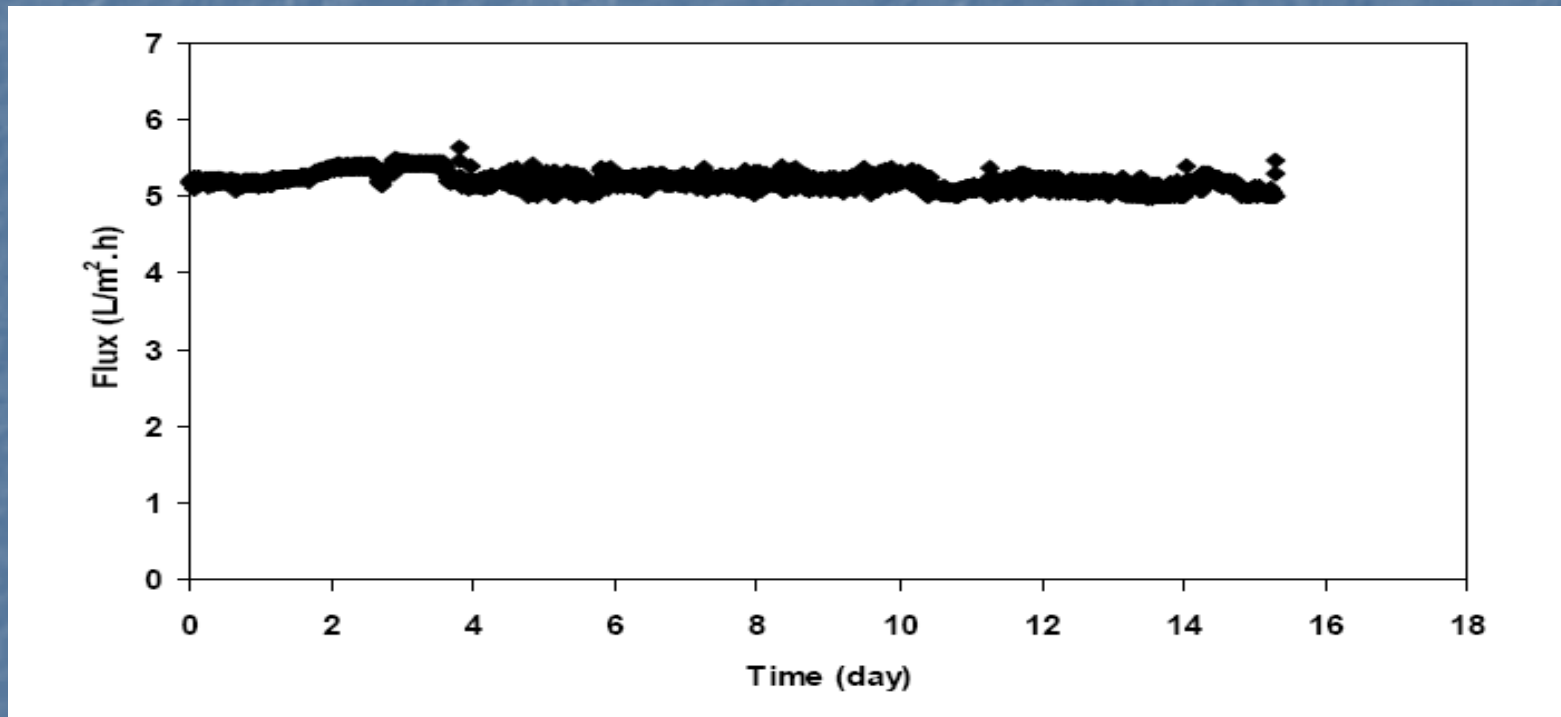
PCT/SG206/000165

Journée technique SF2P
Paris 5 Nov. 2009

MDBR Performance

Submerged horizontal tubes (ID 2.6mm)

Asahi Pall PVDF 0.2 pore



MBR at 56 C, flux stable at 5 l/m²hr

Higher fluxes with improved module and air scour

Journée technique SF2P
Paris 5 Nov. 2009

MDBR Performance Summary

**Using acclimatized AS and thermophiles
and reactor at about 56 C**

MLSS \sim 5 g/L

Flux (stable) \sim 5 L/m² hr (flux \sim 10 possible)

TOC in permeate \sim negligible (100 % removal)

Permeate quality \gg MBR \approx RO quality.

- Specific problems (NDMA) should be $<$ RO.**
- Primary energy $<$ 0.8 kWh/m³**

Reverse Osmosis for desalination

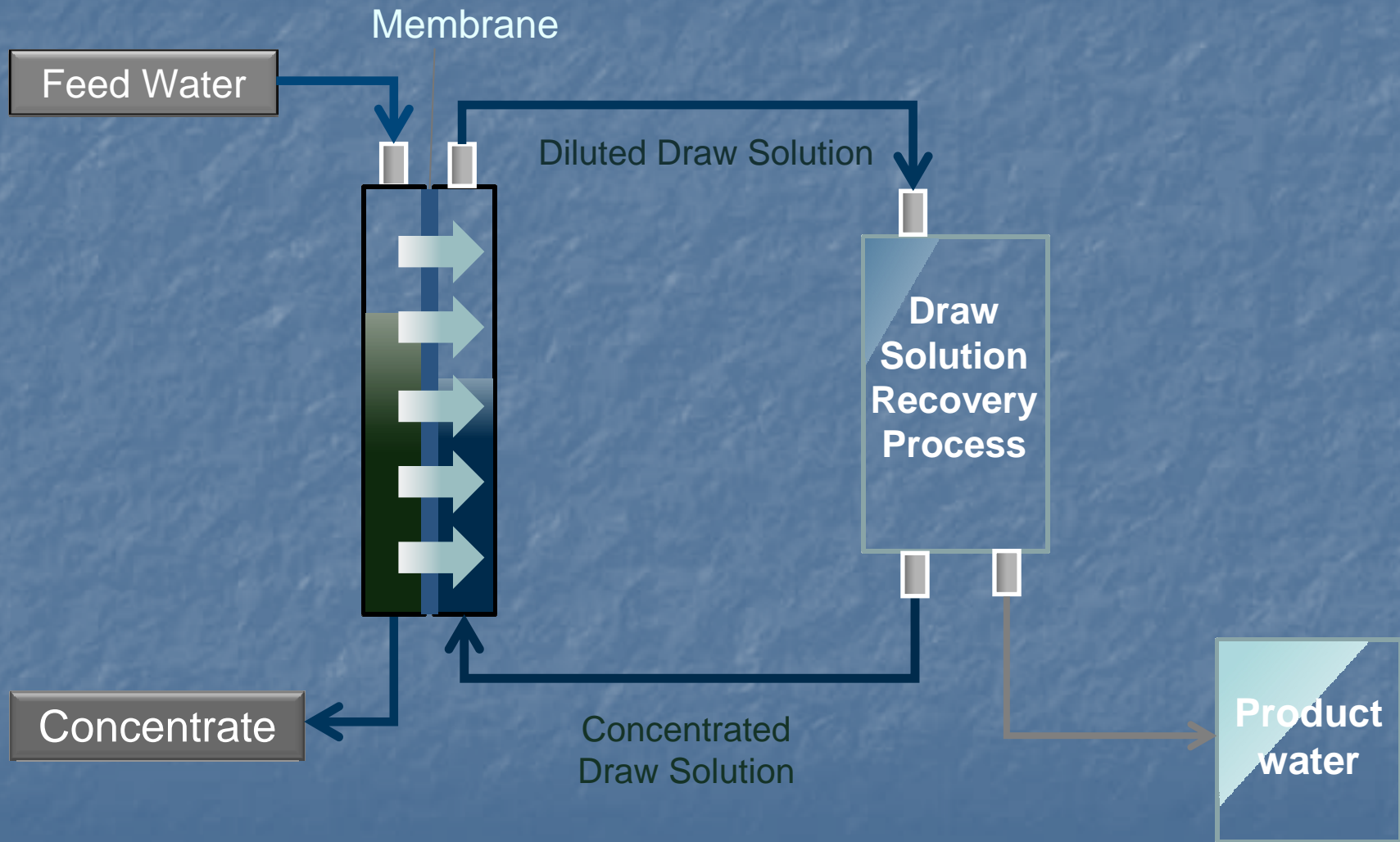
- Major improvements in the past 10 years
- Further improvements are likely to be **incremental**
- Recovery limited to $\sim 50\%$:
 - Brine discharge (environmental concerns)
 - Increased cost of pre-treatment
- Use prime (**electric**) **energy** (~ 2.5 kWh per cubic meter of product water)

Membrane distillation for desalination

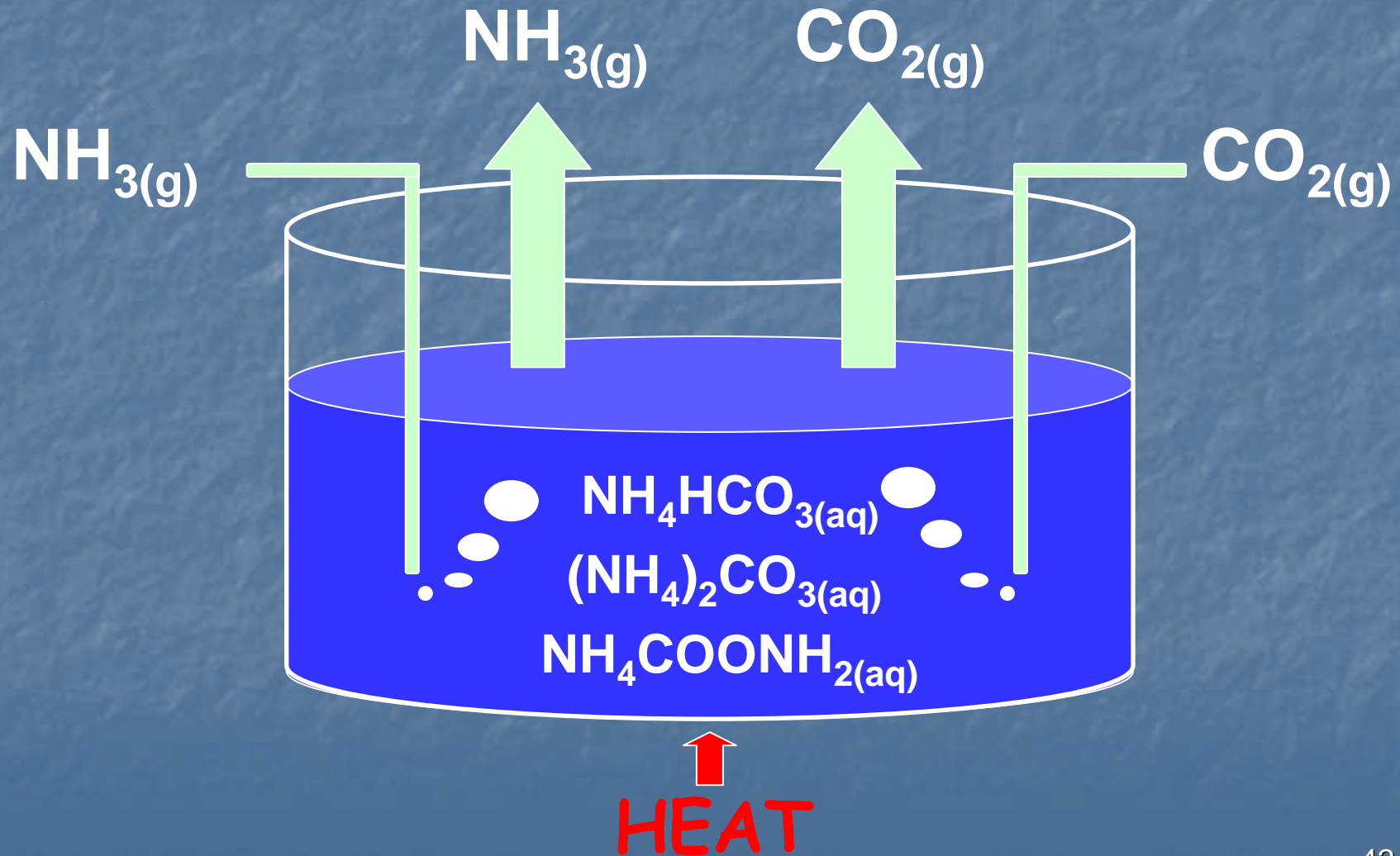
- ✓ MD can compete with RO energetically
- ✓ MD can be coupled with solar heating or with geothermal resources thus allowing higher fluxes
- ✓ Commercial available membranes could yet be of interest for small systems
- ✓ New VMD membranes (more permeable) should be developed for larger plants

L'osmose directe

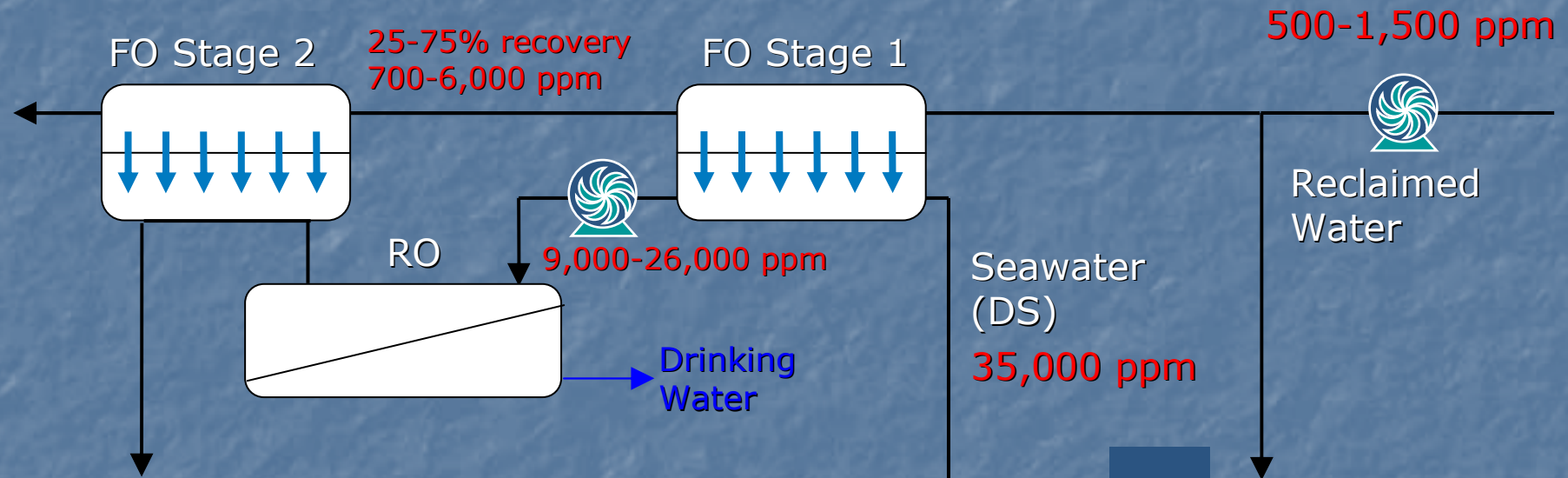
De l'osmose inverse à l'osmose directe



NH₃/CO₂ Draw Solution



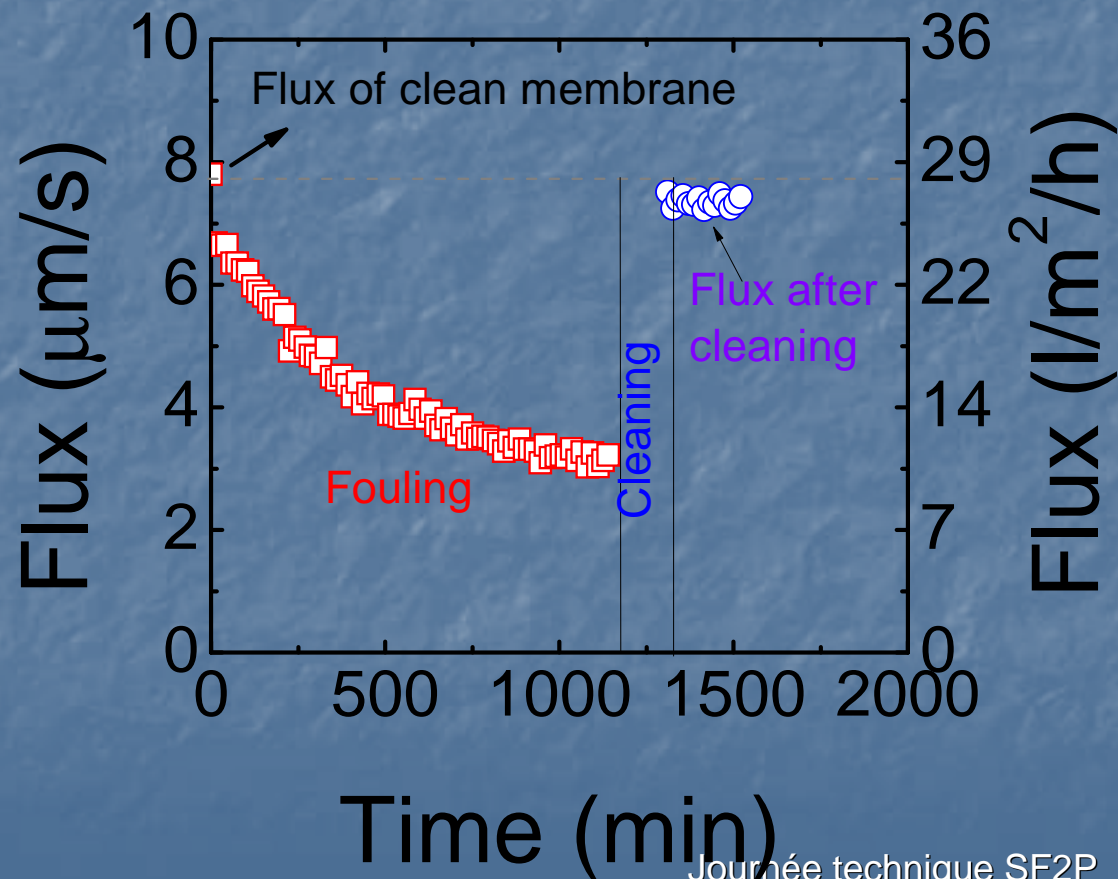
FO/RO Hybrid for Water Augmentation: Osmotic Dilution of Seawater



Ocean

Cath, T.Y., Drewes, J.E., Lundin, C. (2009). "A Novel Hybrid Forward Osmosis Process for Drinking Water Augmentation using Impaired Water and Saline Water Sources." Draft Final Report. Awwa Research Foundation, Denver, Colorado.

Major Advantage: Fouling in Forward Osmosis is Reversible

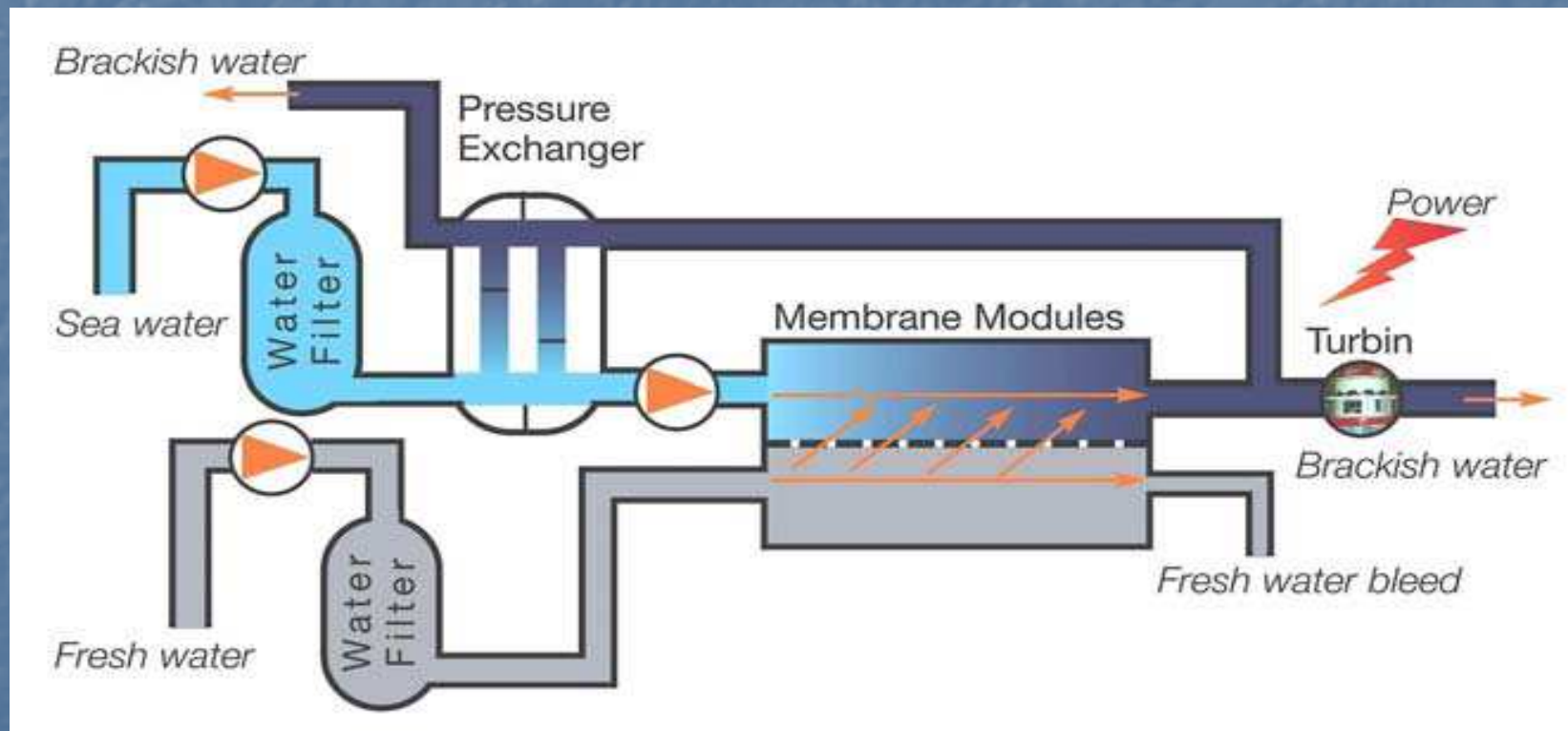


- FO membrane: CA (Hydration Tech)
- Organic foulant (200 mg/L alginate); 50 mM NaCl; 0.5 mM Ca²⁺
- Cleaning: 50 mM NaCl, increased crossflow, 15 min

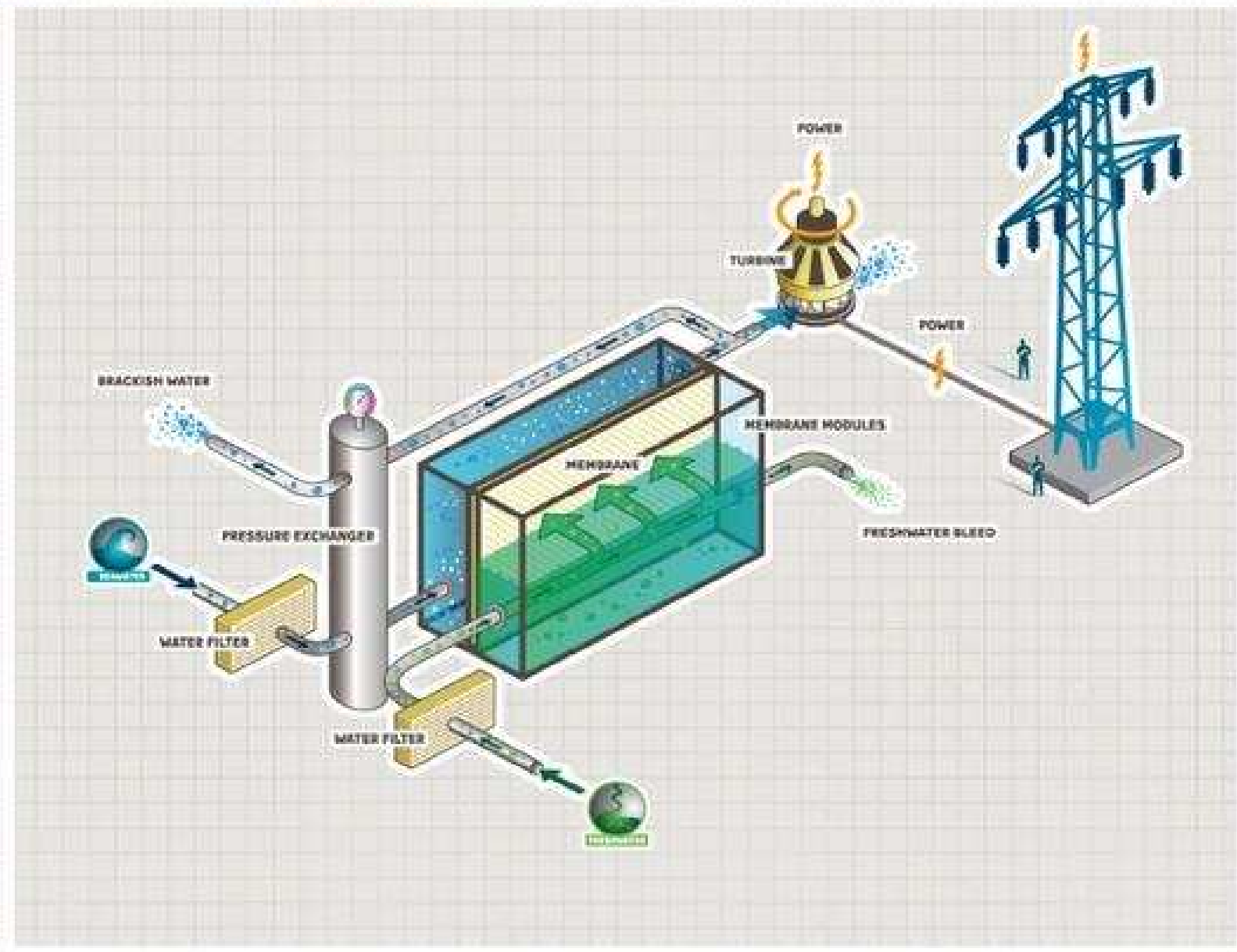
« Pressure retarded Osmosis »

- Une vieille idée qui devient réalité
- Une idée de Sydney Loeb dans les années 70 avec dépôt de brevet en Israël !

30 ans plus tard....



→ THE PRO CONCEPT



Conclusion

- Les techniques à membrane bougent
- Elles deviennent de plus en plus économiques et durables.
- Elles constituent dans de nombreux cas une option dont il faut tenir compte .
- Les progrès qu'amène l'ouverture du marché de l'eau sont en grande partie transposables à d'autres secteurs

IWA membrane conference

- June 27-30 , 2010 , Trondheim Norway :
Membranes for Drinking and Industrial
Water Production, co-sponsored by EDS.
(deadline : end of October)
- October 2011 , Aachen , Germany
IWA Membrane Technology Conference .

Et entre les deux ...

- INTERFILTRA 2010 en Octobre à Lyon

Mvc-175w.mpg