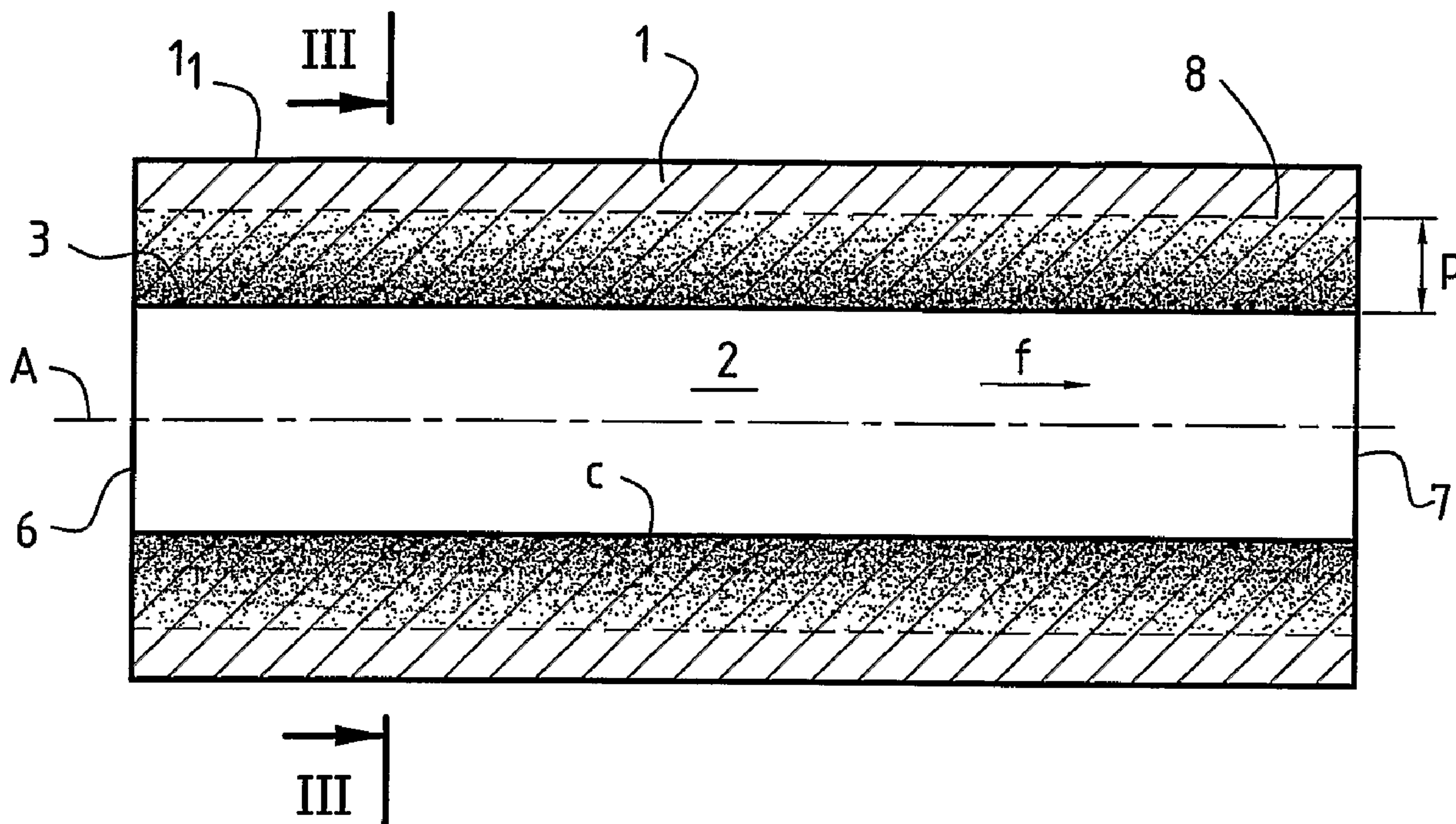




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/04/21
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/11/24
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/11/19
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/10/10
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/000989
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/110583
 (30) Priorité/Priority: 2004/04/23 (FR0404307)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 63/06* (2006.01),
B01D 61/14 (2006.01), *B01D 71/02* (2006.01),
C04B 38/00 (2006.01)
 (72) Inventeur/Inventor:
 LESCOCHE, PHILIPPE, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 TECHNOLOGIES AVANCEES ET MEMBRANES
 INDUSTRIELLES, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : SUPPORT A POROSITE MODIFIEE ET MEMBRANE POUR LA FILTRATION TANGENTIELLE D'UN FLUIDE
 (54) Title: MEDIUM HAVING AN ALTERED POROSITY AND MEMBRANE FOR THE TANGENTIAL FLOW FILTRATION OF A FLUID



(57) Abrégé/Abstract:

Support poreux (1), pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au moins une surface (3) orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation et une surface de sortie (11) pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux, ce support étant obtenu par modification d'un support initial, caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité réduite, par rapport au support initial, et homogène lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.



ABRÉGÉ

Support poreux (1), pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au moins une surface (3) orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation et une surface de sortie (11) pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux, ce support étant obtenu par modification d'un support initial, caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité réduite, par rapport au support initial, et homogène lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.

SUPPORT A POROSITE MODIFIEE ET MEMBRANE POUR LA FILTRATION TANGENTIELLE D'UN FLUIDE

La présente invention concerne le domaine technique de la séparation tangentielle mettant en œuvre des éléments de séparation appelés généralement membranes. Ces membranes sont généralement réalisées à partir de matériaux inorganiques et constituées d'un support poreux et d'au moins une couche séparatrice dont la nature et la morphologie sont adaptées pour assurer la séparation des molécules ou des particules contenues dans le milieu fluide à traiter. La séparation par membranes sépare un liquide contenant des molécules et/ou particules en deux parties : une partie perméat contenant les molécules ou particules ayant traversé la membrane, et donc le support et la couche séparatrice, et une partie rétentat contenant des molécules ou particules retenues par la membrane.

L'objet de l'invention vise, plus précisément, la réalisation d'un support poreux et d'une membrane intégrant un tel support.

Une membrane est une structure matérielle qui permet l'arrêt ou le passage sélectif sous l'effet d'une force motrice de transfert de substances entre les volumes de fluide qu'elle sépare.

Le nom de la séparation effectuée dépend de la force motrice de transfert. Si la force motrice de transfert est :

- un champ électrique, la séparation est appelée électrodialyse,
- une pression, la séparation est appelée microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou osmose inverse,
- une différence de potentiel chimique, la séparation est appelée dialyse.

L'objet de l'invention trouve une application particulièrement avantageuse dans le domaine de la nanofiltration, l'ultrafiltration, la microfiltration, la filtration ou l'osmose inverse.

La séparation par membranes trouve deux principales applications :

- l'extraction dans le cas où les molécules ou particules que l'on souhaite valoriser traversent la membrane,
- la concentration dans le cas où les molécules ou particules que l'on souhaite valoriser sont retenues par la membrane.

D'une manière classique, une membrane se définit par l'association d'un support poreux en matière inorganique, telle qu'en céramique, et d'une ou plusieurs couches séparatrices en matière inorganique. Le support présente une surface orientée vers le fluide à traiter et donc d'entrée du perméat et une surface de sortie du perméat. La ou les couches séparatrices sont déposées sur la surface orientée vers le fluide à traiter et liées entre elles et au support, par frittage. Ces types de membrane sont appelés membrane composite. Ces membranes peuvent adopter différentes géométries, notamment planes ou tubulaires. Le rôle des couches est d'assurer la séparation des espèces moléculaires ou particulaires, tandis que le rôle du support est de permettre, par sa résistance mécanique, la réalisation de couches de faible épaisseur.

Si l'on considère qu'une membrane est dotée de pores s'étendant sur toute son épaisseur, transversalement à la direction de circulation, ces pores ont généralement une morphologie asymétrique (ou de type « tour Eiffel »), la partie la plus étroite étant en contact avec le fluide à traiter. Cette morphologie permet d'avoir un diamètre de pore minimum dans la partie active du pore avec pour conséquences une perméabilité maximale. Cette morphologie est obtenue, dans le cas des membranes céramiques, par empilement de milieux poreux de granulométrie décroissante, sur le support poreux.

Quand la force agissante est une pression, la séparation est uniquement physique. Les molécules ou particules ne sont pas modifiées et maintenues dans leur état initial. Les molécules ou particules arrêtées par la membrane se déposent à la surface de la membrane et réalisent un colmatage qui peut être très important.

Pour réduire ce dernier, deux technologies existent :

- le décolmatage tangentiel pour lequel le liquide à traiter circule tangentiellement à la surface de la membrane. Cette circulation fait apparaître un frottement qui accroît le coefficient de transfert,

- la rétrofiltration qui consiste à renvoyer en sens inverse à travers la membrane une partie du liquide filtré.

Aujourd'hui, les installations industrielles à membranes utilisent le décolmatage tangentiel seul ou associé avec de la rétrofiltration. Mais, quelque soit la technique de décolmatage utilisée, les courbes de perméabilité en fonction du temps

ont toujours l'aspect de la courbe présentée **Fig.1**. Une chute brutale de perméabilité est observée dans les premiers instants de fonctionnement de la membrane. Cette chute se stabilise et se termine par un pseudo-palier. Le rapport entre la valeur de la perméabilité après 720 minutes de fonctionnement et celle après 4 minutes, est de 20.

5 L'importance de cette chute montre que les systèmes de décolmatage actuels ne sont pas satisfaisants, bien qu'ils permettent d'obtenir des valeurs de perméabilité suffisantes pour être économiquement acceptables.

L'explication de cette chute de perméabilité au cours du temps est dans la nature du colmatage. En effet, deux types de colmatage apparaissent : le colmatage de surface et le colmatage de profondeur. Le colmatage de surface est limité par la circulation tangentielle du fluide à traiter, car cette dernière entraîne un frottement du fluide à traiter sur la surface de circulation, éliminant ainsi le dépôt existant sur la surface. La rétrofiltration devrait par principe être capable de déplacer des particules physiquement fixées à l'intérieur de la membrane et ainsi limiter le colmatage de profondeur. Néanmoins, la morphologie particulière des éléments constitutifs de la membrane, formant un réseau interconnecté de pores, réduit cette possibilité.

Les deux méthodes de décolmatage ne donnent donc pas entière satisfaction. Les premiers instants du fonctionnement de la membrane sont la raison de cette efficacité limitée. En effet dans l'exemple ci-dessus, la perméabilité de la membrane décroît de la valeur de la perméabilité à l'eau à la valeur de la perméabilité au produit. Le ratio entre ces deux valeurs est d'environ 20. Les particules, molécules arrivent à la surface de la membrane avec une vitesse qui est égale au rapport du débit par la surface filtrante. Dans les premiers instants de fonctionnement, cette vitesse est maximale et la quantité de mouvement d'une particule ou molécule est également maximale. Quand le choc avec la paroi se réalise, la particule ou molécule pénétrera d'autant plus profondément à l'intérieur de la membrane que sa quantité de mouvement sera importante. Or, une particule ou molécule qui pénètre dans la membrane est inaccessible au décolmatage tangentiel. Elle est d'autant plus difficilement éliminable par rétrofiltration que sa pénétration sera profonde.

30 Il faut donc éviter cette pénétration des particules, molécules dans la membrane.

Dans ce contexte, la présente invention propose une solution permettant d'éviter cette pénétration et prévoit de limiter la perméabilité du support donc de la membrane, lorsque ce dernier est associé à une couche de séparation pour former une membrane.

La présente invention a pour objet un support poreux, pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au moins une surface orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation et une surface de sortie pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux. Ce support est obtenu par modification et, en particulier par colmatage partiel, d'un support initial, et présente une perméabilité réduite, par rapport au support initial, et homogène traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter. Sa perméabilité est réduite d'un facteur compris entre 1,5 et 10 par rapport au support initial.

Selon un autre aspect de l'invention, le support présente, sur une profondeur constante donnée mesurée à partir de la surface du support orientée vers le fluide à traiter, une porosité transversale moyenne croissante lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie du perméat, la porosité longitudinale moyenne du support étant, quant à elle, homogène lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, parallèlement à la surface du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.

L'invention a également pour objet une membrane pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, associant un support poreux tel que défini ci-dessus avec au moins une couche de séparation pour le fluide à traiter, recouvrant la surface du support orientée vers le fluide à traiter, ladite couche de séparation présentant une porosité inférieure ou égale à celle du support.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un support poreux, pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au

moins une surface orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation et une surface de sortie pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux, qui comprend une étape consistant à modifier un support poreux initial par pénétration, sur une profondeur sensiblement constante, à partir de la surface du support orientée vers le fluide à traiter, de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support initial, transversalement à la surface du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie du perméat, la porosité longitudinale moyenne du support étant, quant à elle, homogène lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, parallèlement à la surface du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter, suivie d'une étape de frittage, de manière à réduire la perméabilité du support obtenu d'un facteur compris entre 1,5 et 10 par rapport au support initial.

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux figures annexées.

La **Fig. 1** représente l'évolution en fonction du temps de la perméabilité d'une membrane de l'art antérieur.

La **Fig. 2** représente une coupe longitudinale d'un support conforme à l'invention.

La **Fig. 3** représente une coupe transversale d'une membrane selon l'invention comportant un support conforme à la **Fig. 2**.

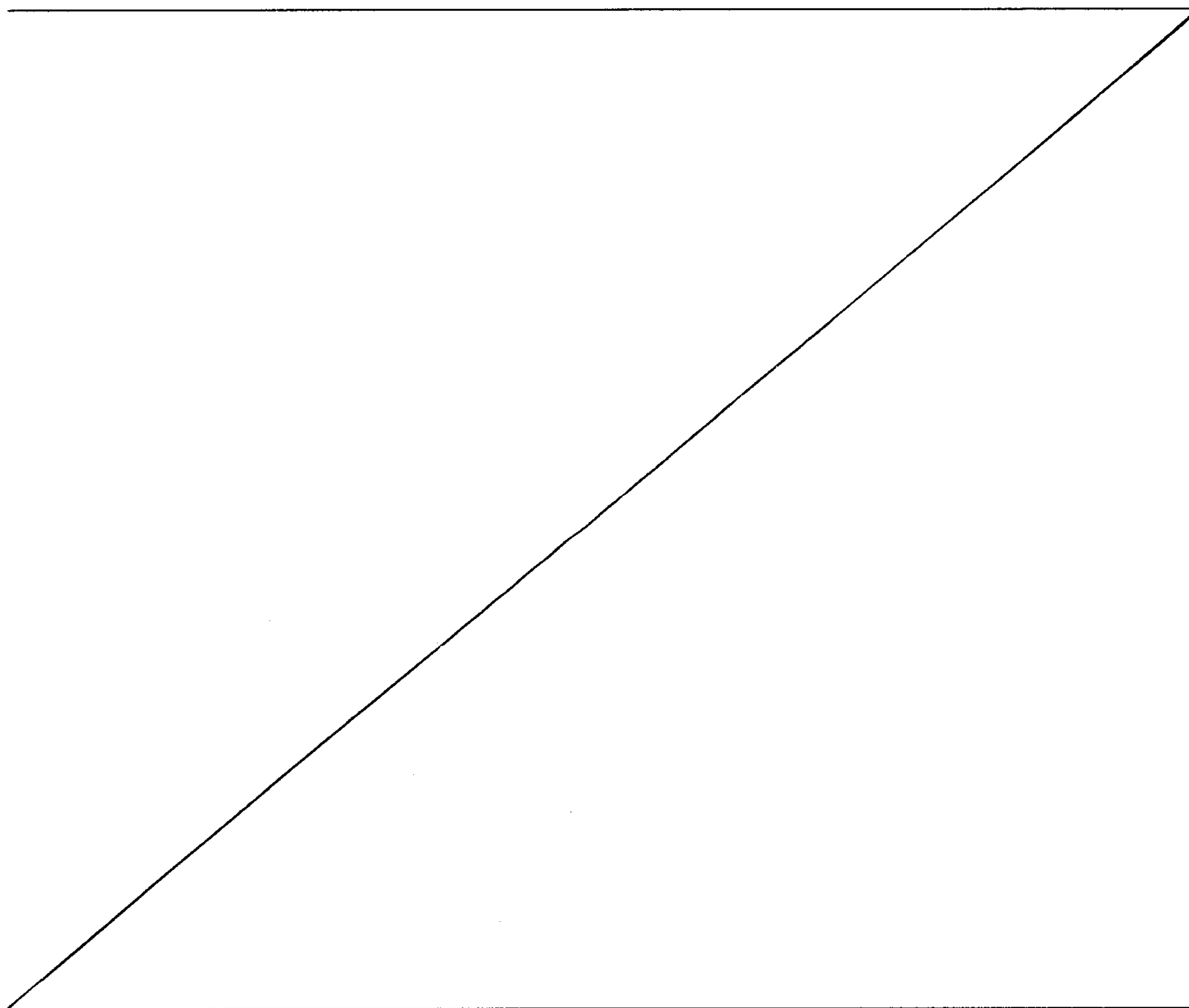
La **Fig. 4** compare l'évolution en fonction du temps de la perméabilité d'une membrane selon l'invention avec celle d'une membrane de l'art antérieur.

Le support poreux selon l'invention est constitué dans une matière inorganique dont la résistance au transfert est adaptée à la séparation à effectuer. Le support poreux **1** est réalisé à partir de matériaux inorganiques, tels que des oxydes métalliques, du carbone ou des métaux. Dans l'exemple de réalisation illustré à la **Fig.2**, le support poreux **1** est de forme tubulaire allongée s'étendant selon un axe

5a

central longitudinal **A**. Une forme plane s'étendant selon un plan central pourrait également être adoptée. Le support poreux **1** possède une section droite transversale polygonale ou, comme dans l'exemple illustré à la **fig. 2**, une section transversale circulaire.

Le support poreux **1** présente au moins une surface **3** orientée vers le fluide à traiter, qui correspond à la surface sur laquelle circule le fluide à traiter quand le support est utilisé seul. Pour la réalisation d'une membrane **4**, le support **1** est généralement associé à une couche de séparation **5**, auquel cas, le fluide à traiter ne circule pas directement sur la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter, mais sur la couche de séparation **5**. La surface **3** du support orientée vers le fluide à



traiter est alors recouverte par cette couche de séparation **5**, destinée à être en contact avec le milieu fluide à traiter circulant selon une direction et un sens de circulation entre une extrémité amont et une extrémité aval du support, pour une telle membrane fonctionnant en mode tangentiel. La nature de la ou des couches séparatrices **5** est choisie en fonction du pouvoir de séparation ou de filtration à obtenir et forme, avec le support poreux **1**, une liaison intime. Cette ou ces couches peuvent être déposées à partir, par exemple, de suspensions contenant au moins un oxyde métallique et classiquement utilisé dans la production des éléments de filtration minéraux. Cette ou ces couches sont soumises après séchage à une opération de frittage qui permet de les consolider et de les lier entre elles ainsi qu'au support poreux **1**. Une partie du milieu fluide traverse la couche séparatrice **5** et le support poreux **1**, et le support **1** présente une surface **1₁** de sortie pour cette partie traitée du fluide, appelée perméat.

Le support poreux **1** peut être aménagé pour comporter au moins un et, dans l'exemple illustré **fig.2**, un canal **2** réalisé parallèlement à l'axe **A** du support. Dans l'exemple illustré, le canal présente une section droite transversale à l'axe **A** du support, de forme cylindrique. Le canal **2** présente une surface interne **3** qui correspond à la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter. Pour la réalisation d'une membrane **4**, le support **1** est associé à une couche de séparation **5**. La **fig.3** illustre un exemple de réalisation de membrane de type tubulaire. Selon cet exemple, le canal **2** est recouvert par une couche de séparation **5**, destinée à être en contact avec le milieu fluide à traiter, circulant à l'intérieur du canal **2**, selon un sens de circulation, entre ses deux extrémités ouvertes. L'une de ces extrémités est nommée extrémité amont **6** et l'autre extrémité aval **7**. Le fluide à traiter pénètre dans le canal par l'extrémité amont **6** et le retentat sort du canal par l'extrémité aval **7**. La surface **1₁** de sortie du perméat correspond, dans le cas de membranes comportant un ou plusieurs canaux, à la surface périphérique externe **1₁** du support, qui est cylindrique de section circulaire dans l'exemple illustré **fig.2** et **3**.

En préalable à la description plus précise de l'invention, il y a lieu de donner un certain nombre de définitions.

La porosité du support désigne le volume des pores du support par rapport au volume total apparent du support. La porosité est mesurée, par exemple, par porométrie mercure. Il s'agit d'un appareil qui envoie du mercure sous pression dans

un échantillon poreux. Cet appareil donne la distribution des diamètres de pores mais également la porosité du corps poreux.

La porosité moyenne est mesurée sur une tranche volumique d'épaisseur constante donnée s'étendant selon une direction centrale suivant laquelle on souhaite mesurer son éventuelle variation. Dire que cette porosité moyenne est homogène ou sensiblement constante signifie que lorsque cette tranche d'épaisseur constante est divisée en une série de volumes élémentaires égaux correspondant à des tronçons s'étendant transversalement par rapport à l'axe central de la tranche correspondant à la direction de mesure, la porosité moyenne de ces volumes élémentaires ne varie pas lorsque l'on se déplace le long de l'axe central de cette tranche. Dire que cette porosité moyenne augmente signifie que la porosité moyenne des volumes élémentaires augmente.

On nommera :

- porosité longitudinale moyenne du support, la porosité mesurée lorsqu'on se déplace au sein du support, parallèlement à la surface orientée vers le fluide à traiter (qui correspond à la surface interne du ou des canaux dans le cas d'un support mono ou multi canaux), selon la direction de circulation du fluide à traiter.
- porosité transversale, la porosité mesurée lorsqu'on se déplace au sein du support transversalement, c'est à dire perpendiculairement, à la surface orientée vers le fluide à traiter.

La densité de flux par unité de pression et la perméabilité d'un support poreux traduisent la facilité qu'un milieu fluide a à traverser ledit support. La densité de flux, au sens de l'invention, désigne la quantité en m^3 de perméat traversant l'unité de surface (en m^2) de support par unité de temps (en s). La densité de flux par unité de pression est donc mesurée en $m^3/m^2/s/Pa \times 10^{-12}$.

La perméabilité, au sens de l'invention, correspond à la densité de flux par unité de pression ramenée à l'épaisseur et est exprimée en $m^3/m^2/s/m/Pa \times 10^{-12}$. La perméabilité est l'inverse d'une résistance. La résistance d'une membrane est égale à la somme des résistances du support et de la couche de séparation. Bien entendu, dans une membrane, la résistance du support est plus faible que celle de la couche de séparation car son diamètre moyen de pores est plus élevé. La résistance au transfert

d'un fluide à travers un corps poreux est dépendante du diamètre de pores, de la porosité, et de l'épaisseur de ce corps poreux. Dire qu'un support ou une membrane présente une perméabilité homogène lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface orientée vers le fluide à traiter (qui correspond à la surface interne du ou des canaux dans l'un cas d'un support mono ou multi canaux), selon la direction de circulation du fluide à traiter, signifie que, si cette membrane ou se support est découpée en tranches s'étendant perpendiculairement à l'axe longitudinal du support, dans le cas d'un support tubulaire, ou perpendiculairement au plan central du support, dans le cas d'un support plan, d'épaisseur égale (prise parallèlement à l'axe longitudinal ou au plan central), la perméabilité mesurée pour chacune de ces tranches est sensiblement constante.

Conformément à l'invention, le support **1** présente une porosité modifiée sur une profondeur adjacente à la surface **3** du support par rapport au reste du support. Au voisinage de la surface **3** orientée vers le fluide à traiter, le support **1** présente, une porosité plus faible, de ce fait la porosité du support augmente lorsque l'on se déplace transversalement à la surface **3** orientée vers le fluide à traiter, de cette surface **3** vers la surface **1₁** de sortie du perméat. Dans les exemples illustrés **fig. 2** et **3** montrant un support tubulaire monocanal et la membrane associée, la porosité du support augmente lorsque l'on se déplace transversalement à la surface **3** du canal **2**, du canal **2** vers la surface externe **1₁**. Cette variation de porosité transversale est due, par exemple, à un colmatage partiel, le long du support **1**, à partir de la surface **3** orientée vers le fluide à traiter. Néanmoins, la porosité longitudinale reste, quant à elle sensiblement constante, lorsque l'on se déplace, parallèlement à la surface orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter, c'est à dire le long du canal, de l'une à l'autre de ses extrémités, dans l'exemple illustré **fig. 2**. Ce colmatage est dit « partiel », car le support n'est pas totalement colmaté puisqu'il laisse passer un fluide. Le support **1** présente, sur une profondeur **e** constante donnée mesurée à partir de la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter, une porosité transversale moyenne croissante lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter, en s'éloignant de cette surface **3** orientée vers le fluide à traiter. Avantageusement, le colmatage **c** partiel varie, lorsque l'on se déplace

perpendiculairement à la surface **3** orientée vers le fluide à traiter et crée un gradient de porosité moyenne, sur une profondeur **p** constante, qui augmente lorsque l'on s'éloigne de cette surface **3**. La partie du support **1** la plus colmatée présentant la porosité moyenne la plus faible est située à proximité de la surface **3** orientée vers le fluide à traiter et donc du canal **2** dans l'exemple illustré, tandis que la partie la moins colmatée présentant la porosité moyenne la plus importante est située vers la surface **1₁** de sortie du perméat (surface périphérique externe **1₁** du support **1** dans l'exemple illustré **fig. 2**).

Selon une variante préférée de l'invention le diamètre moyen des pores du support augmente au sein du support **1**, quand on se déplace, transversalement à la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface **3** orientée vers le fluide à traiter, vers la surface **1₁** de sortie du perméat.

Le gradient de porosité moyenne est réalisé par pénétration, dans un support initial, à partir de la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter, de particules de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen des pores du support initial, ce qui permet d'obtenir un colmatage **c** partiel du support **1**. Selon l'exemple illustré **Fig.2**, ce colmatage partiel est réalisé sur une certaine profondeur **p** constante (inférieure ou égale à la profondeur **e**), mesurée à partir de la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter. Cette profondeur **p** est déterminée à partir de la surface **3** du support orientée vers le fluide à traiter. Le colmatage **c** correspondant à la pénétration des particules s'effectue sur une profondeur **p** qui dépend de la taille, c'est à dire du diamètre des particules, et des conditions expérimentales de pénétration. En général, la profondeur **p** de la pénétration est importante et est choisie en fonction de la diminution de perméabilité souhaitée. Le support **1** est, par exemple, colmaté sur une profondeur **p** supérieure au rayon moyen des particules agglomérées constituant le support initial, et de préférence supérieure à leur diamètre moyen, la profondeur maximale est celle atteinte par les particules les plus fines, lors de l'opération de colmatage. De façon avantageuse, le colmatage partiel est réalisé sur une profondeur **p** supérieure ou égale à 2,5 μm , de préférence supérieure ou égale à 5 μm . Le support selon l'invention présente une perméabilité artificiellement réduite par rapport au support initial, mais homogène lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.

Selon une première variante de l'invention, la porosité transversale moyenne peut augmenter sensiblement de manière continue, lorsque l'on s'éloigne de la surface 3 du support orientée vers le fluide à traiter. Selon une autre variante, la porosité transversale moyenne peut augmenter, par paliers P_i . Lesdits paliers sont, de
5 préférence, tous de longueur prise transversalement à la surface 3 orientée vers le fluide à traiter, sensiblement identique.

Il est à noter que les exemples décrits **fig.2** et **3** concernent un support monocanal comportant un canal de forme cylindrique de section droite transversale sensiblement ovoïde. Bien entendu, l'objet de l'invention peut être mis en oeuvre sur
10 des supports comportant un ou plusieurs canaux de formes variées et diverses. Dans le même sens, il est clair que l'objet de l'invention peut être appliqué à un support comportant au moins un canal 2 de section transversale polygonale, aménagé dans un bloc poreux. Dans le cas d'un support 1 du type plan, il est possible de faire circuler le fluide à traiter directement sur l'une des faces 3 du support, le perméat sortant sur
15 l'autre face 1₁, sans qu'aucun canal soit aménagé dans la masse du support. Dans ce type de support poreux 1 de type plan, une série de canaux 2 présentant chacun une section droite transversale rectangulaire peuvent également être superposés. Dans le cas de supports comportant plusieurs canaux, le support présente une porosité telle que ci-dessus définie, sur une certaine profondeur s'étendant à partir de chaque
20 surface interne 3 délimitant un canal 2. Le support présente donc une porosité modifiée, sur les volumes adjacents à la surface interne 3, situés aussi bien entre un canal 2 et la surface externe 1₁ du support, qu'entre deux canaux 2.

Le support poreux selon l'invention présente donc une porosité définie par une porosité transversale moyenne croissante quand on se déplace, dans la masse du
25 support, selon le même sens que le perméat, et une porosité longitudinale moyenne constante, ce qui permet d'obtenir une perméabilité pour ce support plus faible que la perméabilité des supports classiques de l'art antérieur.

L'objet de l'invention vise également à proposer un procédé pour réaliser un support de filtration 1 tel que décrit ci-dessus. Un tel procédé comprend une étape
30 consistant à modifier le support initial par pénétration, à partir de la surface 3 du support orientée vers le fluide à traiter, de particules inorganiques, de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support initial avant

modification. Cette pénétration est réalisée de façon à obtenir une porosité transversale moyenne croissante lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface 3 du support orientée vers le fluide à traiter, de cette surface 3 vers la surface 1₁ du support 1 de sortie pour le perméat, la porosité
5 longitudinale moyenne du support 1 étant, quant à elle, homogène lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support 1 parallèlement à la surface du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.

Par diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support initial, on entend de préférence que le diamètre moyen des particules inorganiques
10 est compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$.

La pénétration des particules à l'intérieur du support initial est réalisée à l'aide d'une suspension défloculée de telles particules. La défloculation de la suspension est nécessaire afin d'éviter la formation d'agglomérats de particules et donc
15 conserver des particules sous une forme individualisée capables de pénétrer à l'intérieur des pores du support. La suspension présente, de façon avantageuse, une faible viscosité.

De telles particules sont constituées d'un matériau inorganique tel que des oxydes métalliques, le matériau inorganique constitutif des particules inorganiques pouvant être identique à celui constituant le support et/ou l'éventuelle couche de
20 séparation 5.

L'étape de pénétration est suivie d'une étape de frittage qui permet de regrouper les particules présentes dans les pores du support solide 1 entraînant un grossissement et un amalgame desdites particules et fixant le colmatage du support poreux 1. La description qui suit vise un procédé pour réaliser un support tel
25 qu'illustré à la **fig. 2** présentant au moins un canal interne 2. Dans ce cas, la pénétration de particules de même granulométrie ou d'un mélange de particules de granulométrie différentes est réalisée à l'intérieur des pores du support sur une profondeur p , mesurée à partir de la surface interne 3 du support 1 orientée vers le fluide à traiter, constante lorsqu'on se déplace parallèlement à la surface 3 du support
30 1 orientée vers le fluide à traiter. Une telle pénétration constante sur la longueur du support, mais variable sur la profondeur (c'est-à-dire que plus on se place à une profondeur importante, vis-à-vis de la surface interne 3 du canal 2, moins la

pénétration de particules est importante), peut être réalisée par la méthode de l'engobage. Cette méthode consiste à disposer le support poreux **1** verticalement et à remplir le canal **2** avec une suspension défloculée de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen **dp** des pores du support (avant colmatage) par l'intermédiaire d'une pompe de type péristaltique et à vitesse de rotation variable. Le temps de remplissage du canal est appelé **Tr**. Le temps pendant lequel le support est maintenu rempli avec la suspension par action sur la vitesse de rotation de la pompe est appelé **Ta**. Le support est ensuite vidé par inversion du sens de rotation de la pompe, le temps de vidange étant appelé **Tv**. Les trois temps **Tr**, **Ta**, **Tv** définissent le temps de contact **Tc** entre chaque point de la surface interne **3** du support **1** et la suspension.

En un point **x** de la surface interne **3** du support **1** situé à une hauteur **h**, le temps de contact **Tc** avec la suspension est égal à :

$$\mathbf{Tc} = (\mathbf{Tr} + \mathbf{Ta} + \mathbf{Tv}) - \mathbf{Ss} / \mathbf{Qpr} * \mathbf{h} - \mathbf{Ss} / \mathbf{Qpv} * \mathbf{h} \quad (\mathbf{I})$$

Où :

Tr = temps de remplissage

Ta = temps d'attente tube plein

Tv = temps de vidange

Tc = temps de contact

Qpr = débit de la pompe durant le remplissage

Qpv = débit de la pompe durant la vidange

Ss = section des canaux

h = hauteur de remplissage

La profondeur **p** de pénétration des particules à l'intérieur du support dépend du temps de contact **Tc** entre le support poreux **1** et la suspension. Aussi, en ajustant les paramètres **Tr**, **Ta**, **Tv**, il est possible d'obtenir une profondeur **p** de pénétration sensiblement constante de l'extrémité haute jusqu'à l'extrémité basse du support. En utilisant différentes valeurs du temps de contact **Tc**, en jouant sur **Tr**, **Ta** et **Tv** selon la relation **(I)**, il est possible de choisir la masse des particules inorganiques pénétrant à l'intérieur du support **1**. La variation de profondeur de pénétration des particules se fait naturellement, au fur et à mesure de l'accumulation au sein du support **1** et par diminution l'aspiration capillaire de ce dernier.

Une autre technique permettant d'obtenir un colmatage c homogène le long du canal est d'effectuer une pénétration verticale en deux étapes, c'est à dire en retournant le support et donc en inversant ses extrémités haute et basse, au milieu de la pénétration.

5 En fait, l'invention permet de fabriquer à façon des supports et, par conséquent, des membranes de porosité et donc de perméabilité choisie en fonction des besoins. En particulier, l'invention permet, en diminuant la perméabilité du support de diminuer la perméabilité de la membrane obtenue à partir d'un tel support. Le
10 procédé présente également l'intérêt de « maîtriser » la perméabilité finale du support, voire de la membrane. En effet, il est possible de moduler le niveau de perméabilité par le réglage de différents paramètres, par exemple :

- choix de la taille des particules, qui joue notamment sur la profondeur de pénétration et la densité du colmatage,
- concentration de la suspension défloculée,
- 15 - durée d'imprégnation,
- nombre d'opérations d'imprégnation, en effet, il est possible d'effectuer plusieurs pénétrations successives en utilisant des particules de même diamètre ou de diamètre différent, et en particulier dans le cas d'un gradient en palier P_i .

20 Bien entendu, la fabrication d'un support poreux comportant une telle porosité définie, comme précédemment, par une porosité transversale moyenne croissante et une porosité longitudinale moyenne constante, peut être réalisé par d'autres procédés que ceux décrits ci-dessus. Notamment, dans le cas d'un support plan sans canal, la pénétration se fera, à partir de la surface 3 destinée à être orientée vers le fluide à
25 traiter, cette surface 3 étant disposée horizontalement.

Selon un autre aspect de l'invention, il peut être prévu de réaliser successivement, voire même simultanément selon un procédé continu, le colmatage du support et le dépôt de la couche de séparation sur la surface 3 du support 1 orientée vers le fluide à traiter. Pour le colmatage du support, il est donc possible
30 d'utiliser des particules inorganiques identiques en dimension et en composition à celles utilisées pour le dépôt de la couche de séparation 5, lors de la fabrication d'une membrane.

Le support selon l'invention peut être utilisé seul, pour la filtration notamment de milieux corrosifs, étant donné que sa faible porosité, directement au voisinage de surface 3 du support 1 orientée vers le fluide à traiter, autorise une filtration déjà satisfaisante. La surface 3 du support 1 orientée vers le fluide à traiter délimite donc
5 la surface de circulation du fluide.

Selon une de ses applications principales, le support est utilisé dans la conception de membranes et est associé à une couche de séparation 5 présentant une porosité inférieure, ou éventuellement égale à la plus faible porosité du support, c'est-à-dire à celle proche de la surface 3 du support 1 orientée vers le fluide à traiter.

10 Selon une variante préférée, la couche de séparation 5 pourra présenter une épaisseur diminuant selon le sens de circulation f du fluide à traiter, comme décrit dans EP 1 074 291.

La description qui suit vise à fournir un exemple de réalisation de membrane conforme à l'invention.

15 Un support multicanal de diamètre externe 25 mm et de longueur 1200 mm est utilisé. Ce support poreux possède un diamètre moyen équivalent de pores de 5 µm.

Une suspension de particules d'oxyde de zirconium dont la granulométrie est de 0,6 µm est préparée. Cette suspension aqueuse est défloculée par ajustement du pH, à l'aide d'acide acétique, suivi d'une étape de broyage/désagglomération dans une
20 jarre contenant des billes en zirconium fritté. La suspension ne contient aucun liant organique et la concentration de particules est inférieure à 100 g/l. Les valeurs de ces deux paramètres sont destinées à obtenir une viscosité très basse.

Le support est modifié par engobage à l'aide de cette suspension. Deux dépôts sont réalisés suivis d'un séchage. On réalise ensuite une ou plusieurs couches de
25 filtration. La membrane finale obtenue présente un seuil de coupure de 0,14 µm.

La perméabilité à l'eau est mesurée à 500 l/h/m²/bar. A titre de comparaison, la perméabilité d'une membrane fabriquée de la même façon, mais sans l'étape de modification du support, est mesurée à 1500 l/h/m²/bar.

La Fig. 4 ci-dessous représente la perméabilité de ces deux membranes lors de
30 filtration de lait et illustre parfaitement l'intérêt de l'invention. Il apparaît clairement que l'utilisation d'un support conforme à l'invention permet de limiter la perte de perméabilité de la membrane, avec le temps de fonctionnement.

REVENDEICATIONS

1. Support poreux (1), pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au moins une surface (3) orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation et une surface de sortie (11) pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux, ce support étant obtenu par colmatage partiel d'un support initial, ledit support poreux présentant une perméabilité réduite, par rapport au support initial, et homogène lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter, et ladite perméabilité étant réduite d'un facteur compris
10 entre 1,5 et 10 par rapport au support initial.
2. Support poreux (1), selon la revendication 1, dans lequel le support poreux est un oxyde métallique et le colmatage partiel est obtenu par pénétration dans le support de particules en oxyde métallique, puis frittage desdites particules.
3. Support poreux (1), selon la revendication 1, présentant, sur une profondeur (e) constante donnée mesurée à partir de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, une porosité transversale moyenne croissante lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat, et une porosité longitudinale
20 moyenne du support (1) étant, quant à elle, homogène lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support (1), parallèlement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter.
4. Support (1) selon la revendication 3, dans lequel le diamètre moyen des pores augmente sur la profondeur (e) du support (1), lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support (1), transversalement à la surface (3) du support orientée vers

le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat.

5. Support selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, obtenu par colmatage (c) partiel du support initial (1) réalisé à partir de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, sur une profondeur (p) constante donnée mesurée à partir de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter.

6. Support selon la revendication 5, dans lequel la profondeur (p) de colmatage est supérieure au rayon moyen des particules agglomérées constituant le support initial.

10 7. Support selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lequel la profondeur (p) de colmatage est supérieure ou égale à 2,5 μm .

8. Support selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le colmatage (c) partiel du support est obtenu par pénétration, à partir de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$ avec d_p correspondant au diamètre moyen des pores du support avant colmatage.

20 9. Support selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel la porosité transversale moyenne augmente de façon régulière et continue sur la profondeur (p) lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support (1), transversalement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat.

10. Support selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, dans lequel la porosité transversale moyenne augmente par paliers (P_i), lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support (1), transversalement à la surface (3) du support orientée vers

le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat.

11. Support poreux (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant au moins un canal interne (2) ouvert à ses deux extrémités et délimité par la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter.

12. Membrane (4) pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, associant un support poreux (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec au moins une couche de séparation (5) pour le fluide à traiter, recouvrant la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, ladite couche de séparation (5) présentant
10 une porosité inférieure à celle du support (1).

13. Membrane selon la revendication 12, dans laquelle la couche de séparation (5) présente une épaisseur qui diminue, selon le sens de circulation f du fluide à traiter.

14. Procédé de fabrication d'un support poreux (1), selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, destiné à la réalisation d'une membrane (4), pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, présentant au moins une surface (3) orientée vers le fluide à traiter circulant selon une direction de circulation, et une surface de sortie (11) pour une fraction appelée perméat traversant le support poreux, comprenant
20 une étape consistant à modifier un support poreux initial par pénétration, sur une profondeur (p) sensiblement constante, à partir de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support initial, de façon à obtenir une porosité transversale moyenne croissante lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat, la porosité longitudinale moyenne du support (1) étant, quant à

elle, homogène lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support (1), parallèlement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, selon la direction de circulation du fluide à traiter, suivie d'une étape de frittage, de manière à réduire la perméabilité du support obtenu d'un facteur compris entre 1,5 et 10 par rapport au support initial.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le support poreux est un oxyde métallique et le colmatage partiel est obtenu par pénétration dans le support de particules en oxyde métallique, puis frittage desdites particules.

10 16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le diamètre moyen des particules inorganiques est compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel la pénétration de particules inorganiques est réalisée sur une profondeur (p) supérieure au rayon moyen des particules agglomérées constituant le support initial.

20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que le colmatage du support est décroissant sur la profondeur (p) de pénétration des particules inorganiques, lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement à la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, de la surface (3) du support orientée vers le fluide à traiter, vers la surface de sortie (11) pour le perméat.

1/2

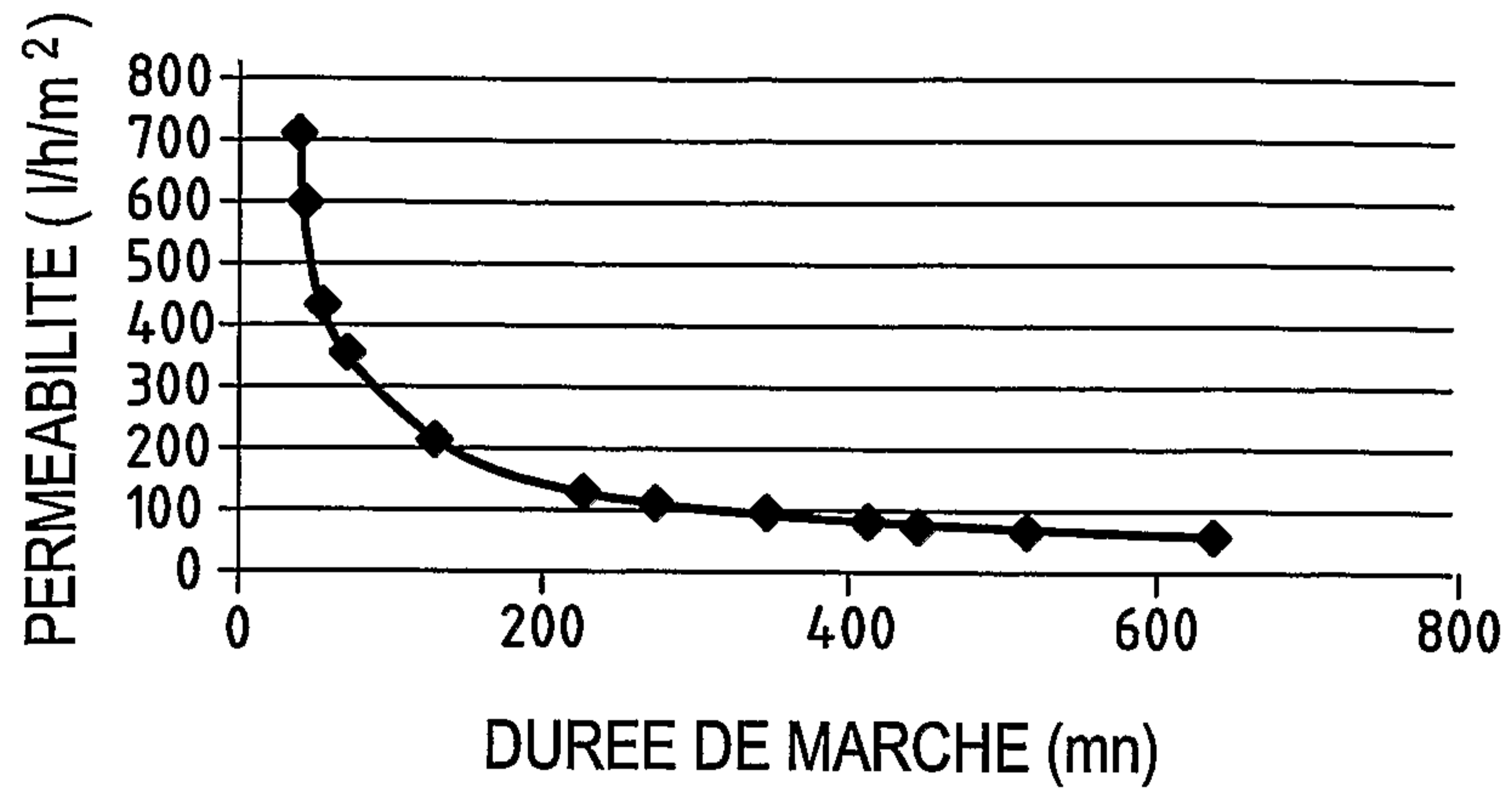


FIG.1

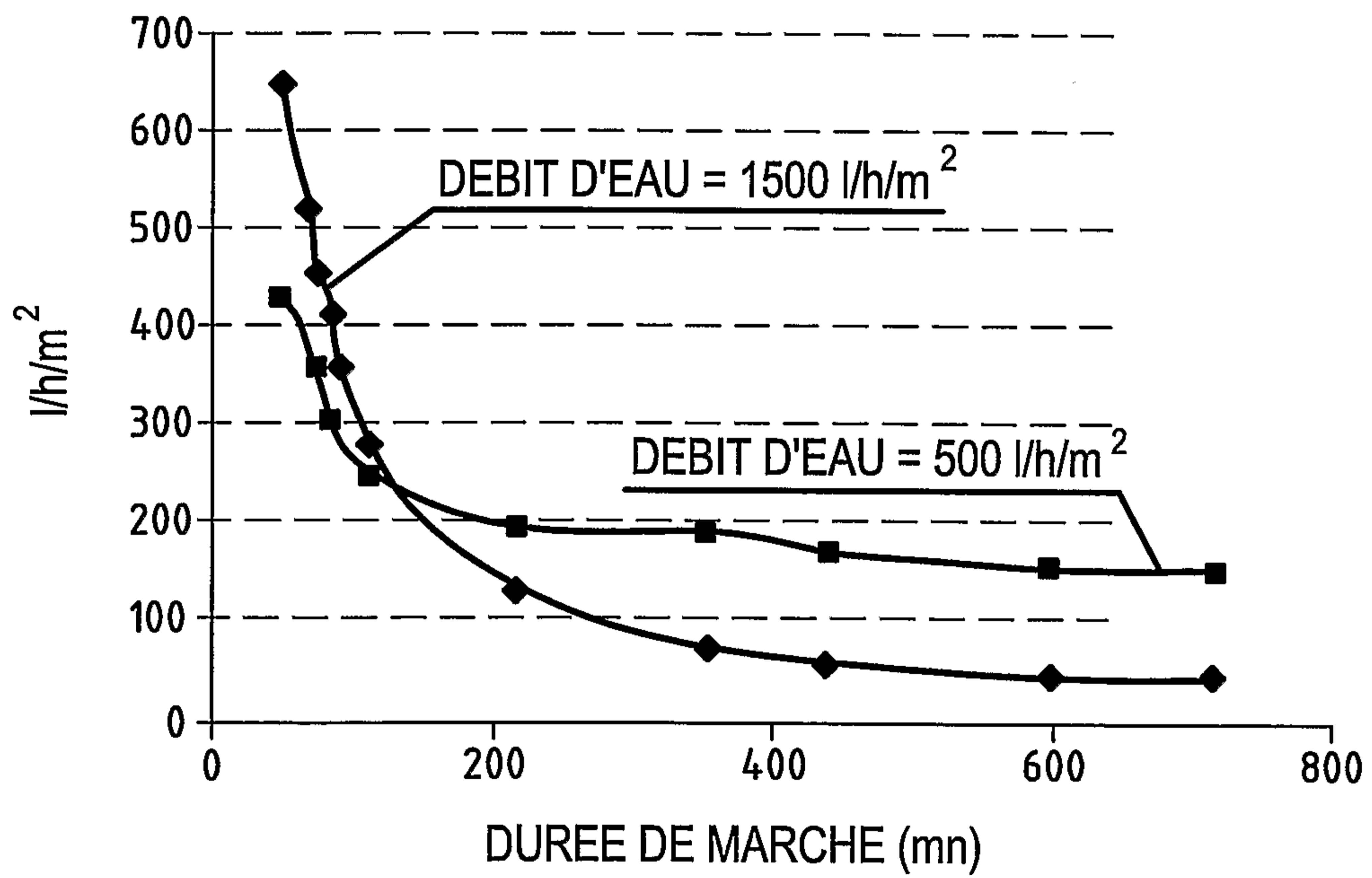


FIG.4

2/2

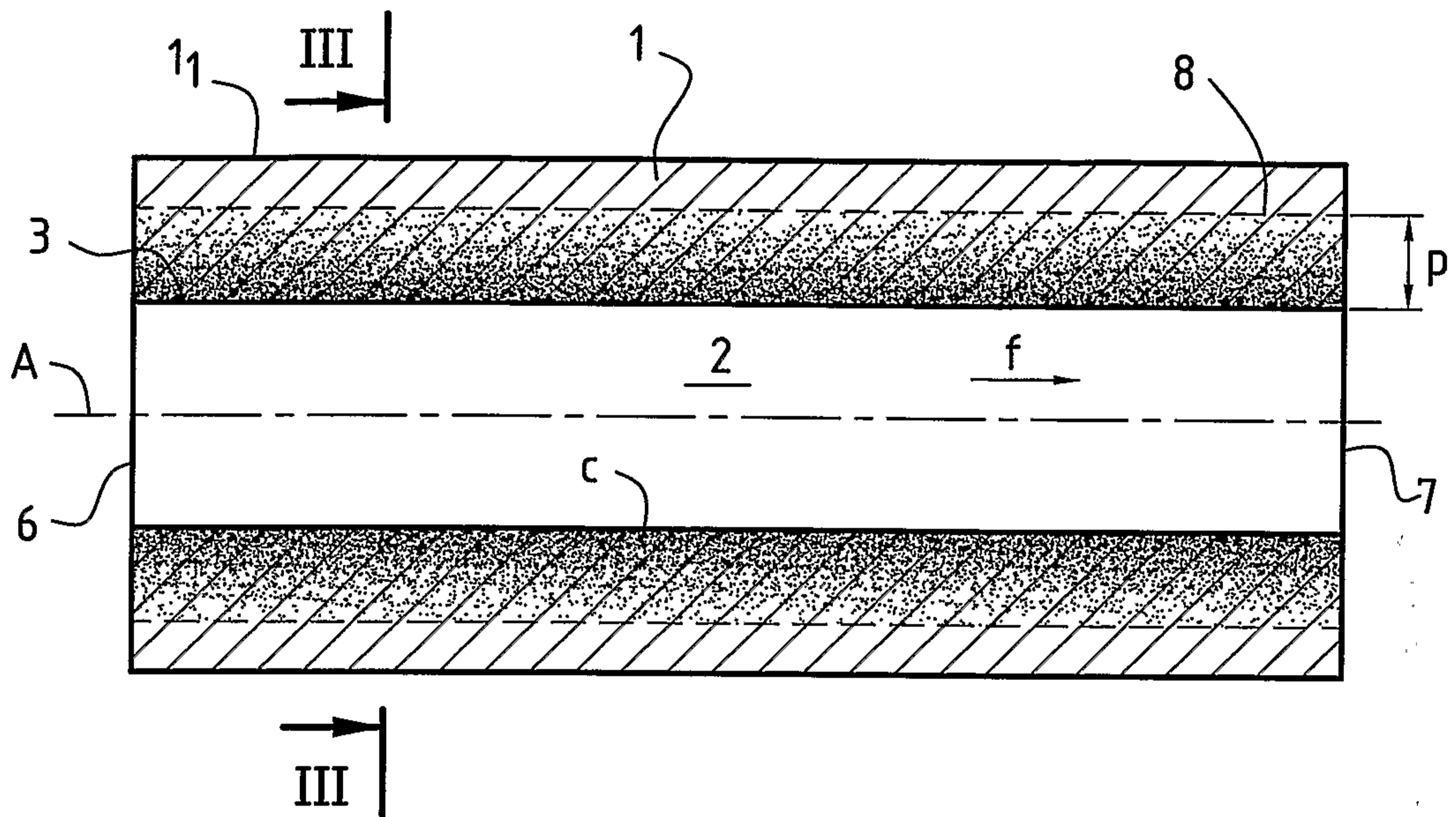


FIG. 2

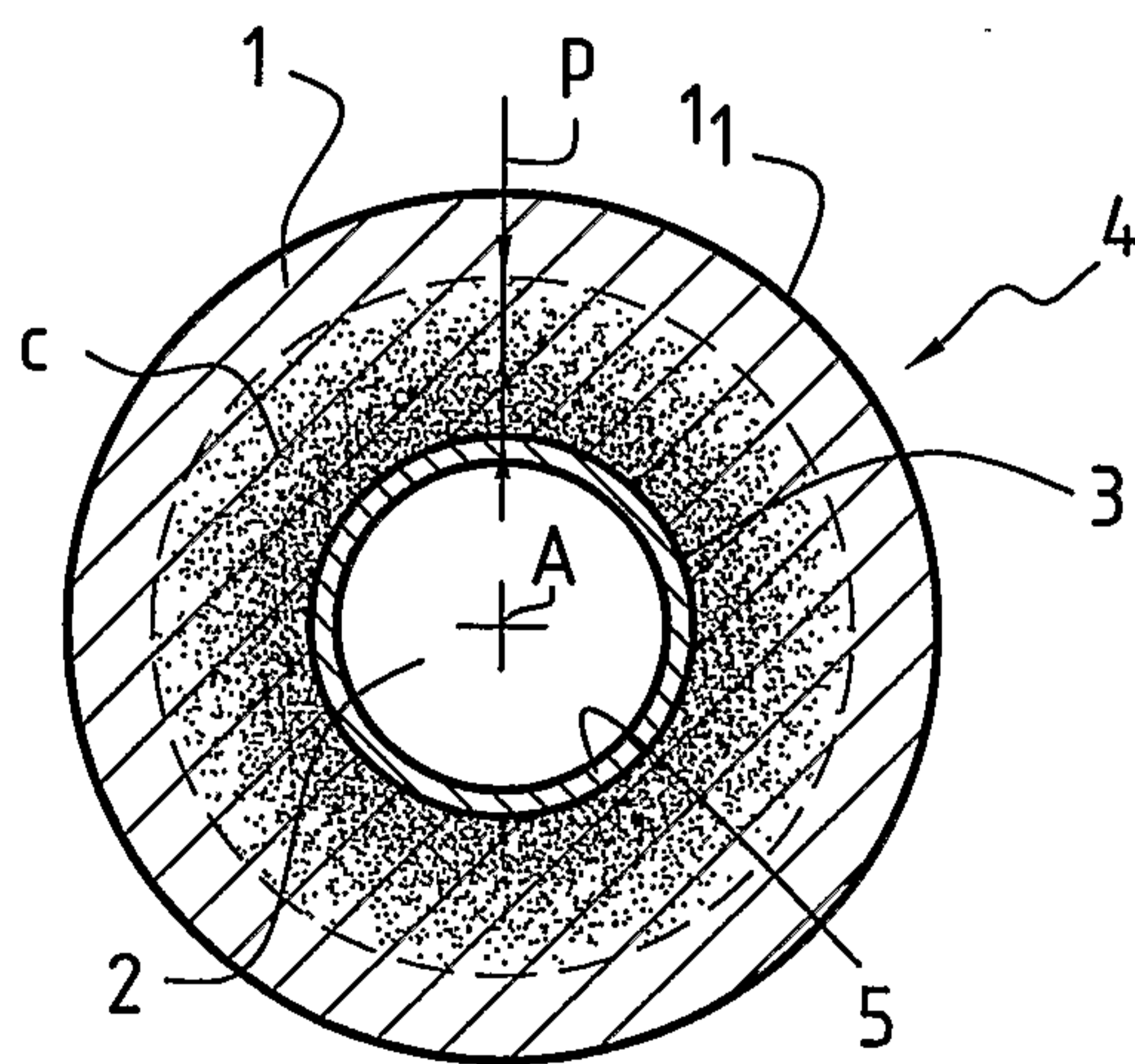


FIG. 3

