

THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité Génie des Procédés

par

Stéphanie CARTIER

Ingénieur ENSIGC

APPLICATION DES PROCEDES MEMBRANAIRES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE

Thèse soutenue le 8 décembre 1997 devant le Jury composé de :

Mme M. DECLoux, Maître de Conférences ENSIA Massy

Examineur

M B. GUERIN, Professeur ENSIA Massy

Examineur

M M. LALANDE, Directeur de Recherche INRA Lille

Rapporteur

M J.P. RIBA, Professeur ENSIGC Toulouse

Rapporteur

M M.A. THEOLEYRE, Responsable R&D APPLEXION Epône

Examineur

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

(réalisées dans le cadre de la Thèse)

PUBLICATIONS

CARTIER S., THEOLEYRE M.A. et DECLOUX M. (1996). Développement actuel et potentiel des procédés à membranes en sucrerie et raffinerie de canne, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 7/8, 557-561.

CARTIER S., TATOUD L., THEOLEYRE M.A. et DECLOUX M. (1997). Simplification of sugar refining process by coupling flocculation and crossflow filtration, *Journal of Food Engineering*, 32, 155-166.

CARTIER S., THEOLEYRE M.A. et DECLOUX M. (1997). Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste by nanofiltration, *Desalination*, 113, 7-17.

CONGRES

CARTIER S., THEOLEYRE M.A. et DECLOUX M. (1996). Combination of flocculation and crossflow filtration for removing colored impurities in raw cane sugar solutions, *Sugar Processing Research Institute Conference*, 15-17 Avril, New Orleans (USA), 396-405.

CARTIER S., THEOLEYRE M.A., LANCRENON X. et DECLOUX M. (1996). Membranes technology in the sugar industry, *Sugar Processing Research Institute Workshop on separation processes in the sugar industry*, 18-19 Avril, New Orleans (USA), 55-68.

TATOUD L., CARTIER S. et DECLOUX M. (1997). Influence of the volumetric reduction factor on the definition of the crossflow filtration optimal conditions, *7th International Congress on Engineering and Food (ICEF 7)*, 13-17 Avril, Brighton (Angleterre), L5-L8.

CARTIER S., THEOLEYRE M.A. et DECLOUX M. (1997). Treatment of affination syrup by micro/ultrafiltration : impact on crystallisation process, *Sugar Industry Technologists' Meeting*, 11-15 Mai, Montréal (Canada), sous presse.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du département Génie Industriel Alimentaire de l'ENSIA en collaboration avec la société APPLEXION dans le cadre d'une convention CIFRE.

J'exprime toute ma gratitude à Martine DECLoux, Maître de Conférence à l'ENSIA et responsable de l'activité de recherche Membrane, pour m'avoir encadrée durant cette thèse et pour l'attention particulière qu'elle a portée à mes travaux ainsi qu'à la lecture de ce manuscrit. Son aide et sa grande disponibilité ont été précieuses.

Mes plus vifs remerciements vont à la société APPLEXION à l'origine de ce travail et à Monsieur HERVE, Directeur Général, pour m'avoir accordé sa confiance.

Ce travail a été supervisé par Marc-André THEOLEYRE, Responsable Recherche et Développement. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour ses idées et ses nombreux conseils avisés, qui se sont révélés très enrichissants et essentiels pour l'aboutissement de cette étude.

Je voudrais remercier sincèrement Daniel BARBOTTEAU, Stanislas BAUDOUIN et Pascal GALMAN pour leur collaboration lors de la réalisation des essais.

Je remercie également l'ensemble du personnel APPLEXION pour leur accueil sympathique.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Marc LALANDE, Directeur de Recherche à l'INRA de Lille et à Monsieur Jean-Pierre RIBA, Professeur à l'ENSIGC de Toulouse, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi qu'à Monsieur Bernard GUERIN, Professeur à l'ENSIA, pour avoir participé à l'examen de cette thèse.

Que l'ensemble des enseignants chercheurs du département de Génie Industriel Alimentaire de l'ENSIA soient remerciés pour leurs conseils scientifiques.

Je remercie Marc SIONNEAU, Directeur de la Halle Nicolas Appert de l'ENSIA ainsi que Richard LEWANDOWSKI pour leur disponibilité et leur efficacité.

Je désire également remercier l'ensemble du personnel de la Halle Nicolas Appert, en particulier Michèle COCCOLUTO, Nathalie DASTE, Colette MAILLARD et Robert SAWKA pour leur aide et leur grande gentillesse.

J'ai apprécié de travailler avec Laurence TATOUD et Jean-Michel TRICHARD, thésards au sein de l'équipe "filtration" qui ont participé à cette recherche. Je leur souhaite tous mes vœux de réussite. Je remercie également Bertrand BROYART, Alain FRYDMAN et Dominique MAXIME, étudiants en thèse que j'ai eu le plaisir de côtoyer.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PROCÉDES CLASSIQUES DE PURIFICATION DU SUCRE DE CANNE	3
I.1.1. Description générale de la fabrication du sucre de canne.....	3
I.1.2. Procédés de clarification en sucrerie et raffinerie de canne.....	6
I.1.3. Procédé de décoloration sur résines adsorbantes.....	9
I.1.4. Principe de la cristallisation en sucrerie et raffinerie de canne	10
I.1.5. Conclusion.....	14
I.2. CARACTERISTIQUES DES IMPURETES DE LA CANNE.....	15
I.2.1. Les polysaccharides	15
I.2.2. Les colorants	17
I.2.3. Matières minérales	18
I.2.4. Autres impuretés	19
I.2.5. Conclusion.....	19
I.3. PROCÉDES DE FILTRATION TANGENTIELLE.....	19
I.3.1. Membranes et modules.....	19
I.3.2. Définitions et principes des technologies membranaires	20
I.3.3. Fonctionnement des systèmes de filtration tangentielle.....	24
I.3.4. Conclusion.....	27
I.4. UTILISATION DES TECHNIQUES MEMBRANAIRES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE	27
I.4.1. Développement de la filtration tangentielle en sucrerie de canne	28
I.4.2. Etudes sur le traitement par filtration tangentielle des produits de la raffinerie	30
I.4.3. Conclusion.....	31
I.5. CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	32

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. MEMBRANES	33
II.1.1. Membranes minérales	33
II.1.2. MEMBRANE ORGANIQUE.....	34
II.2.1. Pilotes de laboratoire	34
II.2.2. Pilotes sur site industriel.....	35
II.3. METHODOLOGIE DES ESSAIS DE FILTRATION TANGENTIELLE	37
II.3.1. Définition des critères de performance	37
II.3.2. Procédures de démarrage	39
II.3.3. Essais en mode discontinu alimenté	40
II.3.4. Essais en mode discontinu avec diafiltration.....	40
II.3.5. Essais en mode continu	41
II.3.6. Nettoyage des membranes.....	41
II.4. PROCEDURES ANALYTIQUES	42
II.4.1. Brix.....	42
II.4.2. Densité optique et coloration.....	42
II.4.3. Turbidité	43
II.4.4. Pureté.....	43
II.4.5. Conductivité et cendres conductimétriques	44
II.4.6. Viscosité	44

II.5. TESTS DE CRISTALLISATION	44
II.5.1. Objectif.....	44
II.5.2. Description de la microcuite	45
II.5.3. Mise au point de la conduite de cristallisation	45
II.6. CONCLUSION.....	47

CHAPITRE III : MICRO/ULTRAFILTRATION DU JUS CLARIFIE

III.1. OBJECTIFS DES ESSAIS PILOTE NAP.....	48
III.1.1. Généralités sur les essais NAP.....	48
III.1.2. Présentation de l'étude	49
III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	50
III.2.1. Caractéristiques du jus de canne clarifié à traiter	50
III.2.2. Définitions des paramètres étudiés en micro/ultrafiltration.....	51
III.2.3. Déroulement des essais de micro/ultrafiltration.....	53
III.2.4. Cristallisation des produits.....	55
III.3. EXPLOITATION DES RESULTATS.....	56
III.3.1. Variabilité des résultats des essais de micro/ultrafiltration sur site	56
III.3.2. Evaluation du mode de conduite utilisé en micro/ultrafiltration.....	57
III.3.3. Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat.....	58
III.3.4. Performances des membranes 0,1 µm, 300 kD et 15 kD	59
III.3.5. Comparaison des performances des membranes de longueur 0,856 et 1,178 m 61	
III.3.6. Qualité des sucres après cristallisation des produits ultrafiltrés.....	62
III.4. CONCLUSION.....	64

CHAPITRE IV : SIMPLIFICATION DE LA CHAINE HAUT-PRODUIT DE LA RAFFINERIE

IV.1. COUPLAGE DES PROCEDES DE FLOCCULATION ET DE FILTRATION TANGENTIELLE	67
IV.1.1. Objectifs du couplage de procédés.....	67
IV.1.2. Principe de la floculation.....	68
IV.1.3. Choix des flocculants et mises en œuvre.....	70
IV.1.4. Incidence de la floculation sur la coloration de la refonte	72
IV.1.5. Performances du couplage floculation et micro/ultrafiltration	75
IV.1.6. Application industrielle du couplage floculation/ultrafiltration.....	82
IV.1.7. Conclusion.....	85
IV.2. ETUDE DE FAISABILITE DE LA DECOLORATION DES REFONTES DE SUCRE ROUX PAR NANOFILTRATION.....	85
IV.2.1. Objectifs des essais de faisabilité de nanofiltration.....	85
IV.2.2. Recherche des conditions opératoires optimales en nanofiltration	87
IV.2.3. Caractérisation des membranes minérales de nanofiltration.....	87
IV.2.4. Nanofiltration de refonte de sucre roux	88
IV.2.5. Prétraitement par ultrafiltration et nanofiltration.....	89
IV.2.6. Nanofiltration avec diafiltration	90
IV.2.7. Conclusion des essais de faisabilité de nanofiltration.....	91
IV.3. CONCLUSION.....	92

CHAPITRE V : TRAITEMENT DES BAS-PRODUITS DE LA RAFFINERIE PAR MICRO/ULTRAFILTRATION

V.1. TRAITEMENT DE L'EGOUT D'AFFINAGE.....	94
V.1.1. Objectifs.....	94
V.1.2. Procédure expérimentale	94
V.1.3. Caractéristiques analytiques de l'égout d'affinage	95
V.1.4. Performances membranaires.....	96

V.1.5. Impact de la micro/ultrafiltration sur la cristallisation.....	98
V.1.6. Conclusion du traitement de l'égout d'affinage par micro/ultrafiltration	100
V.2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION DES EGOUTS DE BASSE PURETE DE LA RAFFINERIE	101
V.2.1. Objectifs.....	101
V.2.2. Choix des produits de basse pureté purifiables par ultrafiltration	101
V.2.3. Procédure expérimentale	102
V.2.4. Reproductibilité des essais d'ultrafiltration en raffinerie	103
V.2.5. Filtrabilité des égouts de basse pureté	105
V.2.6. Conclusion de la filtrabilité des égouts de basse pureté	107
V.3. CONCLUSION.....	107
<u>CHAPITRE VI :</u> TRAITEMENT DES ELUATS DE REGENERATION DE RESINES DE DECOLORATION PAR NANOFILTRATION	
VI.1. CARACTERISATION DES EFFLUENTS DE REGENERATION....	110
VI.1.1. Profil de régénération basique.....	110
VI.1.2. Fractionnement des éluats par rapport au traitement par nanofiltration	111
VI.1.3. Discontinuité de la disponibilité des éluats de régénération	112
VI.2. RECUPERATION DE LA SAUMURE PAR NANOFILTRATION ...	112
VI.2.1. Objectifs des essais de nanofiltration	112
VI.2.2. Procédure expérimentale	113
VI.2.3. Reproductibilité du traitement par nanofiltration	114
VI.2.4. Performances du traitement des éluats par nanofiltration.....	114
VI.2.5. Conclusion.....	118
VI.3. TRAITEMENT DU RETENTAT DE NANOFILTRATION.....	118
VI.3.1. Objectif.....	118
VI.3.2. Procédure expérimentale de la nanofiltration avec diafiltration	119
VI.3.3. Performances de la nanofiltration du rétentat avec diafiltration.....	120
VI.4. CONCLUSION.....	121
<u>CHAPITRE VII :</u> INTERETS ET LIMITES DE L'UTILISATION DES MEMBRANES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE	
VII.1. APPORT DE LA SEPARATION MEMBRANAIRE.....	122
VII.1.1. Amélioration de la qualité du produit	122
VII.1.2. Amélioration de la cristallisation de la sucrerie et de la raffinerie.....	123
VII.1.3. Réduction du coût de fonctionnement des résines de décoloration et du volume des effluents polluants.....	124
VII.1.4. Simplification du schéma de raffinage du sucre roux	124
VII.2. LIMITES DES PROCEDES MEMBRANAIRES	125
VII.2.1. Insuffisances des performances membranaires.....	125
VII.2.2. Difficultés des essais de faisabilité pour l'application industrielle.....	128
VII.3. CONCLUSION.....	133
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	136

NOMENCLATURE

a,b	constante	
brix _v	brix volumique	(gMS/100ml)
BP	basse pression	
BPE	élévation du point d'ébullition	(°C)
BV	bed volume	
C	concentration du soluté	(kg/kg)
C _{em}	concentration en saccharose dans l'eau mère	(kg/kg)
C _g	concentration de gel	(kg/kg)
C _i	concentration en saccharose à faible distance du cristal	(kg/kg)
C _s	concentration en saccharose à saturation à la surface du cristal	(kg/kg)
COL	coloration	(UI)
COT	carbone organique total	(g/l)
d	diamètre des canaux de la membrane	(mm)
D	coefficient de diffusion de la molécule de saccharose	(m ² /s)
DCO	demande chimique en oxygène	(g O/l)
DO	densité optique	
E	masse d'eau	(kg)
F	floculation	
FRM	facteur de réduction massique	
FRV	facteur de réduction volumique	
FRV _{app}	facteur de réduction volumique apparent	
HP	haute pression	
J _{lim}	flux de perméat limite	(m/s)
J _p	densité de flux de perméat	(l.h ⁻¹ .m ⁻²)
J _{p_g}	flux de perméat global	(l.h ⁻¹ .m ⁻²)
J _{p_m}	densité de flux massique de matières sèches	(kgMS.h ⁻¹ .m ⁻²)
J _{p_τ}	flux de perméat moyen sur τ	(l.h ⁻¹ .m ⁻²)
K	coefficient de transfert de matière	(m/s)
K _d	coefficient de transfert de matière par diffusion	(m/s)
K _r	coefficient de transfert de matière dû à la réaction	(m/s)
L	longueur de la membrane	(m)
m	masse de produit	(kg)
m	débit massique	(kg/h)
M	masse de saccharose cristallisée par unité de temps	(kg/s)
MS	matière sèche	
NS	non-sucre	
P	pression	(bar ou Pa)
P _{tm}	pression transmembranaire	(bar ou Pa)
PU	pureté	(g saccharose/100gMS)
Q	débit	(l/h ou m ³ /h)
r	rendement de cristallisation	(%)
R	résistance hydraulique	(m ⁻¹)
R ²	coefficient de régression linéaire	
R _{cc}	résistance due au colmatage des pores	(m ⁻¹)
R _{cp}	résistance due à la couche de polarisation	(m ⁻¹)
R _m	résistance de la membrane	(m ⁻¹)
Rec _{NaCl}	taux de récupération en sel dans le perméat	(%)
Rem _{COL}	taux d'élimination en colorants dans l'alimentation	(%)
Ret _{COL}	taux de rétention en colorants des produits sucrés	(%)
Ret _{MS}	taux de rétention de matières sèches	(%)
s	saturation	
S	surface membranaire ou surface du cristal de saccharose	(m ²)
SF	sans floculation	

Su	masse de saccharose	(kg)
T	température	(°C ou K)
T _{COL}	taux de décoloration	(%)
T _{PU}	gain de pureté	(%)
T _{TU}	taux de clarification	(%)
TU	turbidité	(UI ou UNT/brix)
v	vitesse de cristallisation de la molécule de saccharose	(m/s)
v _d	vitesse de diffusion de la molécule de saccharose	(m/s)
v _r	vitesse de réaction de la molécule de saccharose	(m/s)
V	volume	(l ou m ³)
Vt	vitesse de circulation tangentielle	(m/s)
W	consommation énergétique par m ³ de perméat	(Wh/m ³)
z _i	coefficient de pondération rapporté à l'étage i	

ALPHABET GREC

α	taux de rétention en colorants des éluats	(%)
ΔP	perte de charge	(bar ou Pa)
ε	épaisseur de la couche limite autour du cristal de saccharose	(m)
Λ	conductivité	(μS/cm)
μ	viscosité	(Pa.s)
π	pression osmotique	(bar ou Pa)
ρ	masse volumique	(kg/m ³)
σ	sursaturation	
τ	temps	(h)

INDICE

a	alimentation
c	circulation
e	entrée
EM	eau mère
G	grainage
i	étage i
ini	initial
MC	masse cuite
p	perméat
r	rétentat
s	sortie
sat	saturation
Sem	semence
Ser	serrage

**INTRODUCTION
GENERALE**

Les procédés de séparation membranaire sont couramment utilisés à l'échelle industrielle dans les domaines pharmaceutiques, chimiques et alimentaires. Malgré un intérêt certain pour ces technologies à membranes, ponctuées par de nombreux travaux de recherche, les sucriers de canne préfèrent actuellement conserver le procédé traditionnel et fastidieux de fabrication du sucre qui comprend une première purification en sucrerie produisant du sucre roux et une seconde en raffinerie basée principalement sur l'élimination des colorants qui aboutit au sucre blanc. Ces deux purifications successives assurent l'élimination des impuretés de la canne. A ce jour, une seule unité industrielle d'ultrafiltration tangentielle, mettant en œuvre le procédé NAP (New Applexion Process) a été installée dans une sucrerie Américaine en 1994 (KWOK, 1996). Le procédé NAP permet de fabriquer du sucre roux de très faible coloration dès la sucrerie. L'intégration des procédés membranaires en sucrerie semblerait donc compétitive à la fois techniquement et économiquement pour améliorer la qualité du sucre et simplifier le schéma de fabrication traditionnel.

Face à un procédé industriel de fabrication du sucre de canne bien établi, il s'agit de mettre en évidence l'apport indiscutable de la séparation membranaire par rapport au procédé conventionnel. Pour ce faire, une bonne maîtrise du procédé général de fabrication et du rôle de chaque opération unitaire de la sucrerie et de la raffinerie est essentielle. En effet, la filtration sur membrane n'est qu'une étape intermédiaire parmi une succession d'opérations unitaires. Une fois que les voies d'intégration potentielles de la filtration tangentielle au sein du schéma de fabrication ont été cernées, il est alors essentiel que cette dernière s'opère de la manière la plus performante possible. Fixés en fonction du type de produit traité, les critères de performances membranaires sont d'ordre quantitatif et qualitatif puisqu'il convient d'éliminer l'ensemble des impuretés avec une surface membranaire minimale. L'optimisation du procédé membranaire passe par la connaissance des impuretés à retenir afin de choisir la bonne porosité de la membrane et des paramètres de fonctionnement de la filtration tangentielle (pression transmembranaire, vitesse de circulation) pour réduire le colmatage membranaire et la consommation énergétique. Ces deux éléments peuvent compromettre la viabilité économique des procédés membranaires. Dans la perspective d'une application industrielle, il est nécessaire de se rapprocher à l'échelle pilote des conditions de fonctionnement industriel en traitant le fluide réel avec un facteur de réduction volumique supérieur à 1. Cette réalité industrielle se traduit par la mise en œuvre d'essais expérimentaux de filtration de longue durée en mode discontinu et en mode continu, à partir de fluides de qualité variable. L'approche expérimentale avec un objectif industriel concret est en fait très peu développée dans la littérature qui se rapporte généralement à la filtration tangentielle de fluide modèle ou sans prise en compte du facteur de réduction volumique.

Comme nous l'avons déjà souligné, la séparation membranaire s'intègre dans un ensemble d'étapes de purification. Il est donc important d'évaluer la répercussion de la filtration tangentielle sur les opérations unitaires situées en aval, et notamment la cristallisation qui constitue la dernière étape de purification avant l'obtention du sucre. Ainsi, nous mettons en

œuvre un protocole expérimental de cristallisation visant à démontrer l'intérêt de la filtration tangentielle sur la qualité du sucre.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude bibliographique dans laquelle sont présentés successivement les procédés classiques de purification du sucre de canne, les impuretés gênantes pour la fabrication du sucre blanc, les procédés de filtration tangentielle et finalement l'état du développement des techniques membranaires en sucrerie et raffinerie de canne. Cette étude bibliographique vise à cerner les domaines possibles d'application de la filtration tangentielle. L'ensemble du matériel et des méthodes utilisés lors de la réalisation des essais pilote est regroupé dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre concerne l'étude des performances de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié en sucrerie ainsi que son impact au niveau de la cristallisation. La simplification du schéma de raffinage de la chaîne haut-produit en intégrant la micro/ultra/nanofiltration des refontes de sucre roux éventuellement prétraitées par floculation est abordée dans le quatrième chapitre. La simplification du raffinage par intégration de la micro/ultrafiltration est poursuivie sur la chaîne bas-produit dans le cinquième chapitre dans lequel est présentée la filtrabilité des produits de basse pureté de la raffinerie. Le traitement des éluats de résines de décoloration par nanofiltration est étudié dans le sixième chapitre. Enfin, nous rassemblons dans le dernier chapitre l'ensemble des intérêts et des contraintes de l'utilisation industrielle des membranes en sucrerie et raffinerie de canne.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PROCÉDES CLASSIQUES DE PURIFICATION DU SUCRE DE CANNE.	3
I.1.1. Description générale de la fabrication du sucre de canne	3
I.1.1.1. Schéma de fabrication de la sucrerie	4
I.1.1.2. Schéma de fabrication de la raffinerie	5
I.1.2. Procédés de clarification en sucrerie et raffinerie de canne	6
I.1.2.1. Défécation à la chaux.....	7
I.1.2.2. Sulfitation	7
I.1.2.3. Carbonatation	7
I.1.2.4. Phosphatation.....	7
I.1.3. Procédé de décoloration sur résines adsorbantes	9
I.1.3.1. Adsorption des colorants	9
I.1.3.2. Elution des composants adsorbés	10
I.1.4. Principe de la cristallisation en sucrerie et raffinerie de canne.....	10
I.1.4.1. Définition des paramètres.....	10
I.1.4.2. Considérations théoriques.....	12
I.1.4.3. Cinétique de grossissement des cristaux.....	12
I.1.4.4. Description de la cuisson industrielle discontinue	13
I.1.5. Conclusion	14
I.2. CARACTERISTIQUES DES IMPURETES DE LA CANNE.....	15
I.2.1. Les polysaccharides.....	15
I.2.1.1. Les polysaccharides provenant de la canne.....	15
I.2.1.2. Les polysaccharides résultant d'infection bactérienne.....	16
I.2.2. Les colorants.....	17
I.2.2.1. Pigments et précurseurs de colorants de la canne.....	17
I.2.2.2. Colorants de fabrication	18
I.2.3. Matières minérales.....	18
I.2.4. Autres impuretés.....	19
I.2.5. Conclusion.....	19
I.3. PROCÉDES DE FILTRATION TANGENTIELLE.....	19
I.3.1. Membranes et modules	19
I.3.1.1. Composition des membranes	19
I.3.1.2. Modules	20
I.3.2. Définitions et principes des technologies membranaires.....	20
I.3.2.1. Osmose inverse.....	21
I.3.2.2. Nanofiltration	21
I.3.2.3. Microfiltration et ultrafiltration.....	21
I.3.2.4. Limites des performances membranaires	23
I.3.3. Fonctionnement des systèmes de filtration tangentielle.....	24
I.3.3.1. Mode discontinu et mode continu	24
I.3.3.2. Fonctionnement d'un système multi-étagé industriel.....	26
I.3.4. Conclusion	27

I.4. UTILISATION DES TECHNIQUES MEMBRANAIRES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE.....	27
I.4.1. Développement de la filtration tangentielle en sucrerie de canne.....	28
I.4.1.1. Ultrafiltration du jus mélangé (procédé ABC)	28
I.4.1.2. Ultrafiltration du jus clarifié (procédé NAP)	28
I.4.1.3. Prétraitement des mélasses par ultrafiltration.....	29
I.4.2. Etudes sur le traitement par filtration tangentielle des produits de la raffinerie.....	30
I.4.2.1. Traitement des refontes de sucre roux	30
I.4.2.2. Traitement des sirops de basse pureté.....	31
I.4.2.3. Traitement des effluents de résine de décoloration	31
I.4.3. Conclusion	31
I.5. CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	32

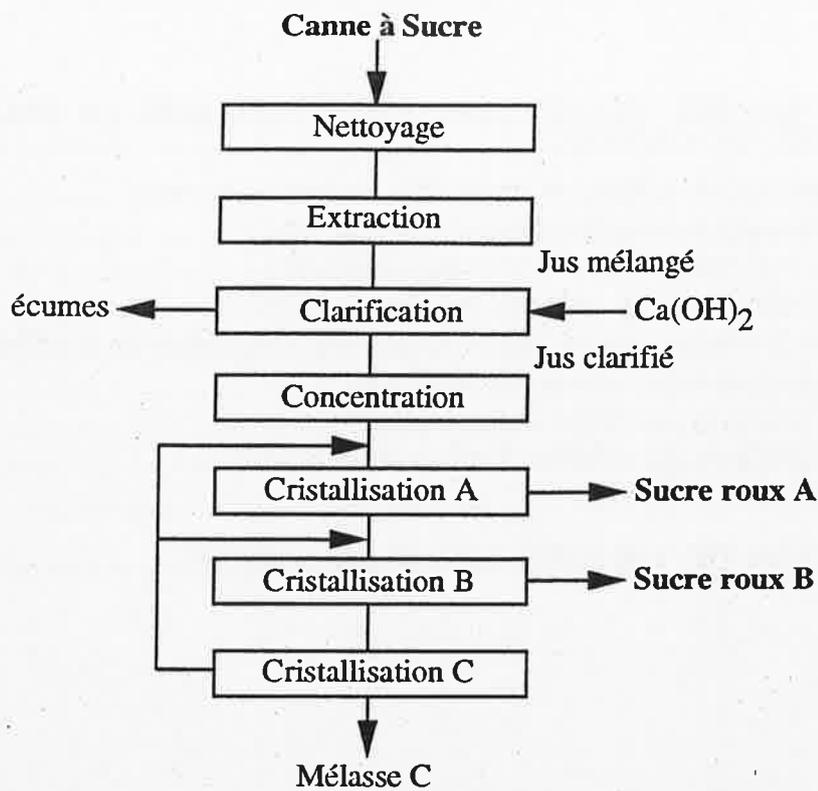


Figure I.1: Extraction du sucre roux de canne en sucrerie (procédé à 3 masses cuites)

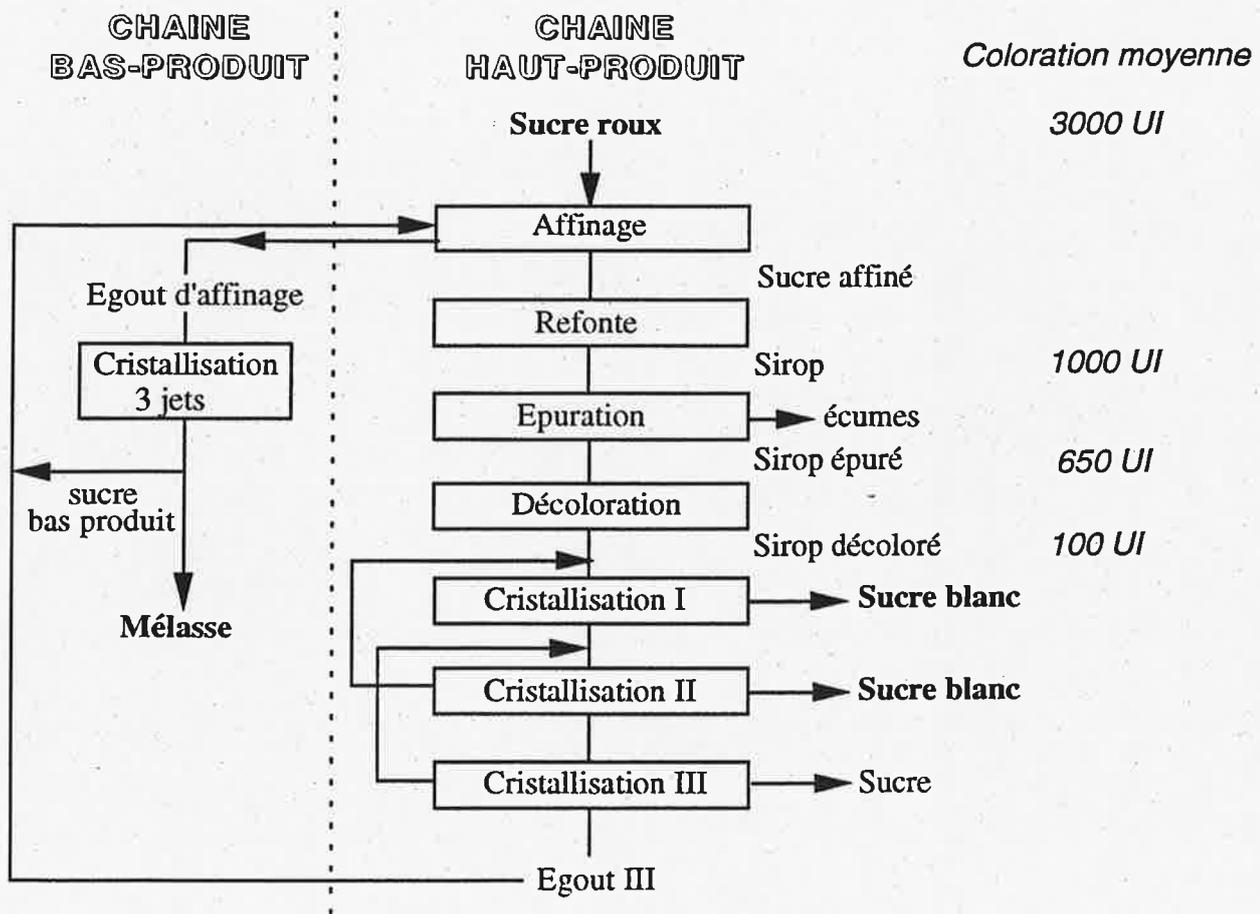


Figure I.2: Raffinerie traditionnelle du sucre roux

L'objectif de notre travail est d'exploiter le potentiel de purification de la filtration tangentielle afin de l'appliquer à des emplacements judicieusement choisis dans la sucrerie et la raffinerie de canne. Dans un premier temps, il s'agit d'identifier, à partir de notre étude bibliographique, les problèmes et les insuffisances du schéma de fabrication du sucre de canne. Face à ces problèmes, des procédés centrés sur les technologies membranaires sont proposés pour améliorer le processus de fabrication du sucre de canne.

Notre étude bibliographique combine successivement une description des procédés classiques de purification du sucre de canne, une caractérisation des impuretés à éliminer et une présentation des différentes techniques de séparation membranaire. La connaissance et l'analyse des travaux menés précédemment sur la filtration tangentielle dans le domaine de la canne permettront de mettre en évidence les atouts et les limites des technologies membranaires.

I.1. PROCÉDES CLASSIQUES DE PURIFICATION DU SUCRE DE CANNE

La fabrication du sucre blanc à partir de la canne résulte généralement d'une première purification en sucrerie de canne, et d'une seconde en raffinerie.

Pour identifier judicieusement les applications potentielles des procédés à membranes en sucrerie et raffinerie de canne, nous sommes amenés à considérer l'ensemble des techniques de purification utilisées dans le domaine de la canne. Parallèlement, il faut tenir compte de l'évolution du produit progressivement purifié durant cet enchaînement d'opérations unitaires.

Sans être exhaustive, cette partie explicite les étapes décisives de purification qui mènent au sucre blanc.

I.1.1. Description générale de la fabrication du sucre de canne

Les schémas simplifiés des procédés de fabrication du sucre roux et du sucre blanc sont représentés sur les Figures I.1 et I.2.

Contrairement à la sucrerie de betterave qui produit directement du sucre blanc, la fabrication du sucre blanc de canne passe par deux longues chaînes de transformation en sucrerie, puis en raffinerie. Complémentaire de la sucrerie, la raffinerie achève la purification du sucre roux en sucre blanc.

Chaque opération unitaire de la sucrerie ou de la raffinerie représente une étape de purification puisqu'elle vise à extraire le saccharose à partir du jus de canne ou du sucre roux en éliminant les impuretés, c'est à dire les non-sucre (NS) qui se retrouvent, pour la plupart, dans la mélasse. Certaines opérations telles que la clarification et la cristallisation sont communes à la sucrerie et à la raffinerie. On distingue néanmoins en raffinerie la chaîne haut-produit dont la cristallisation conduit à la production de sucre blanc, et la chaîne bas-produit rassemblant les produits de faible pureté.

Composants	Jus de canne (g/100g MS)	Sucre roux (g/100g MS)	Elimination (%)
Saccharose	90	99	-
Cendres	4	0,4	90
Sucres réducteurs	3	0,3	90
Autres matières organiques	3	0,3	90
Amidon	0,3-0,2	0,015-0,07	50-70
Dextrane	0-1	0-0,25	75
Coloration (UI)	16 000	2 500	84
Protéines, ac. amin., ac. orga.	0,5	-	-

Tableau I.1 : Principaux composants solubles du jus de canne et du sucre roux (WHAYMAN, 1993)

Catégorie	Total des points	Limites maximales		
		Coloration	Teneur en cendres	Aspect
1	inférieur à 8	3	6	4
2	entre 8 et 22	6	15	9

Tableau I.2 : Limites maximales de points autorisées pour la notation des sucres selon le barème Européen

Les principaux composants solubles du jus de canne et du sucre roux sont répertoriés dans le Tableau I.1. Leurs compositions sont exprimées en pourcentage de matières sèches. Le jus de canne se situe environ à 15 brix (exprimé en gMS/100g de matières sèches). Dans le domaine sucrier, le taux de saccharose est défini en terme de pureté (g saccharose/100g MS). La coloration est exprimée en unité ICUMSA (UI). Toutes ces notions seront reprises en détail dans le chapitre Matériels et Méthodes. Le Tableau I.1 met en évidence l'élimination des impuretés du jus de canne, à savoir les cendres (matières minérales), les sucres réducteurs ou invertis (glucose, fructose), et d'autres matières organiques. On constate que l'amidon, les dextrans et les colorants sont les composants les plus difficiles à éliminer. Le schéma classique de la sucrerie assure une élimination importante des impuretés de la canne puisque la pureté du sucre roux se situe entre 98 et 99. Cependant, afin d'éliminer les impuretés telles que les colorants qui subsistent dans le sucre roux avec une coloration de 2 500 UI, il s'avère nécessaire actuellement de mettre en œuvre tout le processus de la raffinerie pour atteindre des colorations inférieures à 45 UI caractérisant le sucre blanc commercialisable suivant les points Européens.

La qualité du sucre blanc destinée à la commercialisation est évaluée d'après un système de notation à un barème Européen qui s'appuie sur les mesures de coloration (UI) à 50 brix et de teneur en cendres (mg/100g MS) à 28 brix et sur l'aspect (ou blancheur) déterminé par comparaison avec une gamme de sucre numérotée associée à un système de points (IRIS, 1988). Par ailleurs, on attribue un point pour 7,5 unités de coloration (UI) et un point pour 3,13 mg/100g MS. La somme des points de ces 3 notations évalue la qualité du sucre en points Européens scindée en deux catégories principales :

- Catégorie 1 jusqu'à 8 points,
- Catégorie 2 entre 8 et 22 points.

Des limites maximales de points concernant la coloration, la teneur en cendres et l'aspect sont à respecter dans chaque catégorie (Tableau I.2).

Chaque étape du procédé de fabrication en sucrerie et en raffinerie est exposée sommairement dans un ordre chronologique, tandis que les procédés de clarification, de décoloration sur résines échangeuses d'ions et de cristallisation, qui sont essentiels pour notre projet de simplification du procédé de fabrication du sucre de canne, sont détaillés ultérieurement dans cette partie.

I.1.1.1. Schéma de fabrication de la sucrerie

- *Extraction du jus de canne*

L'extraction du jus de canne constitue la première étape de purification du saccharose qui est extrait de la canne. Pour améliorer l'extraction du jus, la canne est coupée en petits morceaux très courts par un "coupe-canne". Hâchée par un "schredder" (hâcheur), la canne est alors broyée dans une batterie de moulins (généralement entre 4 et 6). La canne écrasée, appelée

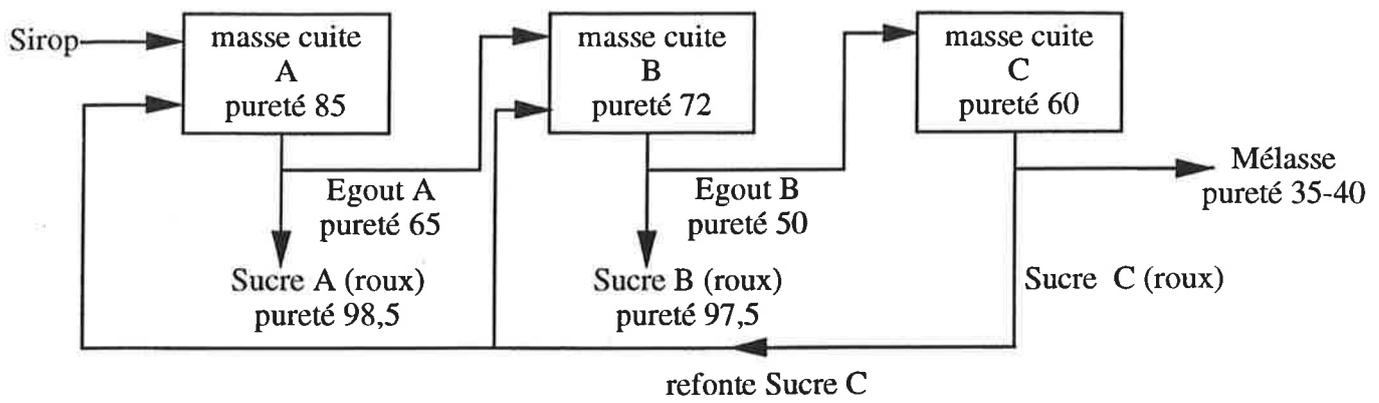


Figure I.3: Schéma de cristallisation de sucrerie à 3 masses cuites (HUGOT, 1972)

bagasse, est au passage arrosée d'eau afin de faciliter l'extraction du jus qui est recueilli sous chaque moulin.

- *Clarification du jus de canne*

Le jus extrait des moulins, de couleur allant du jaune verdâtre au brun foncé, est acide (pH voisin de 5,5) et trouble. Le procédé de clarification visant à éliminer le maximum d'impuretés solubles et insolubles, utilise généralement la chaux (CaO) et la chaleur. Le lait de chaux (Ca(OH)₂) neutralise l'acidité naturelle du jus, et forme des sels de chaux insolubles, principalement du phosphate de calcium (CHEN et CHOU, 1993). Empêchant les attaques bactériologiques, le chauffage du jus chaulé à plus de 95°C entraîne une précipitation des matières en suspension ainsi que des fines particules. Le jus est alors envoyé dans un décanteur au fond duquel les impuretés tendent à se déposer. Les boues générées par le précipité sont désucriées et filtrées. Le filtrat retourne au chaulage alors que les écumes sont répandues dans les champs comme fertilisant. Le jus clarifié contenant en moyenne 15% de matières sèches avec une pureté entre 81 et 90 est dirigé vers les évaporateurs où 75% de l'eau est alors évaporée dans un système d'évaporation à multiples effets qui fonctionnent à des pressions de plus en plus faibles. Le sirop quitte généralement le dernier effet à 65 brix et est envoyé vers l'atelier de cristallisation (CHEN et CHOU, 1993).

- *Cristallisation*

La cristallisation est le prolongement de l'évaporation. Dans une chaudière à cuire, le sirop est concentré jusqu'à un niveau de sursaturation suffisant. Il est impossible de cristalliser en une seule étape plus de 60% du saccharose. L'extraction se déroule par conséquent en plusieurs jets (généralement 3 jets: Figure I.3). La masse cuite de chaque jet regroupant les cristaux et l'eau mère est transférée dans un malaxeur, et finalement dans lesessoreuses qui, tournant à grande vitesse, séparent l'eau mère des cristaux. Le sucre extrait est lavé pour éliminer les impuretés situées à la surface du cristal. Cette opération est appelée clairçage. Après séchage, le sucre roux (A et B) produit est alors envoyé en raffinerie alors que la mélasse de faible pureté est destinée le plus souvent à la fermentation et la distillation, pour produire soit du rhum, soit de l'éthanol industriel.

I.1.1.2. Schéma de fabrication de la raffinerie

- *Affinage du sucre roux*

Première étape de la fabrication de la raffinerie, l'affinage consiste à laver les cristaux pour éliminer le film d'impuretés adhérent à la surface de cristal. Ce film présente une pureté d'environ 65 correspondant à l'égout A alors que celle du cristal est supérieure à 98 (CHEN et CHOU, 1993). L'opération est effectuée en mélangeant le sucre roux à un sirop légèrement sous saturé à 75 brix et 60°C. Ce sirop résulte généralement de la dernière cristallisation de la

Technique de décoloration	Coût (F/t de raffiné)	Décoloration (%)
Noir animal	7,39	–
Charbon actif	8,51	70-80
Résines adsorbantes	5,95	80-90

Tableau I.3 : Evaluation du coût et de l'efficacité des différentes techniques de décoloration (CELLE et HERVE, 1980)

Raffinerie	Pureté masse cuite I	Pureté masse cuite II	Pureté masse cuite III
1	83	72-74	64-67
2	81-85	68-70	57-59
3	80	70	55-60
4	80	70	58-60

Tableau I.4 : Objectifs de pureté des masses cuites sur la chaîne bas-produit définis par 4 raffineries (CHEN et CHOU, 1993)

chaîne haut-produit. L'affinage génère une dissolution partielle du cristal qui est nettement plus importante que lors du clairçage. Le magma formé à 50-60°C est alors essoré et claircé dans uneessoreuse continue pour donner un sucre affiné et un égout d'affinage envoyé dans la chaîne bas-produit. L'affinage représente une étape importante puisqu'il élimine environ 60% de la couleur (BAIKOW, 1967; CHEN et CHOU, 1993).

- *Clarification de la refonte*

Le sucre affiné est refondu à 68 brix. Cette refonte est réchauffée jusqu'à 80-85°C. Le sirop contient encore des impuretés telles que les polysaccharides non éliminées par la clarification de la sucrerie. Ce sirop doit subir un traitement complémentaire, l'épuration chimique à base de chaux et de dioxyde de carbone (carbonatation), ou d'acide phosphorique (phosphatation). Cette épuration s'apparente à la clarification pratiquée en sucrerie.

Le sirop est ensuite filtré dans des filtres presses.

- *Décoloration de la refonte*

La décoloration, étape essentielle du raffinage, est effectuée par adsorption des matières colorantes sur noir animal, charbon actif ou résines adsorbantes. Conduisant à une décoloration de la refonte supérieure à 80%, le traitement sur résines est le plus performant mais aussi le plus économique, comme l'indique le Tableau I.3 (SHEAHAN, 1990). Le système d'échange d'ions permet une réduction de la consommation d'eau pour le désucrage et donc des pertes en saccharose (MACDONALD et THOMPSON, 1997). Cependant, la régénération des résines à la saumure basique génère des effluents polluants, chargés en sel et en matières organiques. Ces éluats constituent une entrave certaine au développement des résines adsorbantes. Le noir animal et le charbon actif ne génèrent pas d'effluents puisqu'ils sont régénérés dans des fours à des températures supérieures à 400°C (CHEN et CHOU, 1993).

- *Cristallisation du sirop décoloré*

Comportant deux chaînes de cristallisation, le schéma de cristallisation de la raffinerie est onéreux et plus compliqué que celui de la sucrerie. La cristallisation des haut-produits, en 3 étapes, produit généralement 2 jets de sucre blanc. Les 3 cristallisations successives de la ligne bas-produit assurent l'épuisement de la mélasse jusqu'à une pureté de 40 afin de réduire les pertes en saccharose. Le Tableau I.4 montre la diminution de la pureté (de 80 à 60) de la masse cuite des bas-produits en 3 jets.

I.1.2. Procédés de clarification en sucrerie et raffinerie de canne

Le procédé de clarification constitue une étape de purification chimique fondamentale dont l'efficacité se répercute directement sur la qualité du sucre roux en sucrerie et du sucre blanc en raffinerie. Le procédé de clarification centré autour du chaulage peut présenter diverses

Procédé de clarification	Consommation (kg/t canne)				
	CaO	CaCO ₃	C	S	P ₂ O ₅
Défécation	0,5	-	-	-	-
Sulfitation	0,8-1,5	-	-	0,5	-
Sulfitation et H ₃ PO ₄	1	-	-	0,1	0,1
Carbonatation simple	18	35	4	-	-
Carbonatation double	18	35	4	-	-

Tableau I.5 : Produits consommés en kg/tonne de canne par les différents procédés de clarification de sucrerie de canne (HUGOT, 1972)

modifications qui reposent en général sur l'ajout d'additifs chimiques spécifiques en vue d'améliorer l'élimination des colorants. On a explicité par conséquent les procédés les plus courants de l'industrie sucrière de canne.

I.1.2.1. Défécation à la chaux

Le chaulage peut être réalisé à froid, à chaud, ou d'une manière fractionnée en ajoutant progressivement la dose de chaux nécessaire (environ 0,5 kg/tonne de canne), sous forme hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Des polyélectrolytes sont également utilisés pour accélérer la sédimentation dans le décanteur.

I.1.2.2. Sulfitation

La sulfitation consiste à ajouter de l'acide sulfureux (SO_2) (provenant de la combustion du soufre) et de la chaux, provoquant un précipité de sulfite de chaux (CaSO_3). L'ajout d'acide sulfureux peut être réalisé avant ou après le chaulage. L'action majeure de l'acide sulfureux concerne l'élimination des matières colorantes. La sulfitation est généralement utilisée lorsque la sucrerie désire produire du sucre blanc. Ce procédé présente l'avantage d'améliorer la cristallisation et de réduire très nettement la couleur du sucre. Néanmoins, il s'agit d'un procédé onéreux. Pour obtenir directement du sucre blanc à partir du jus de canne, le sirop peut subir une seconde sulfitation après évaporation. Toutefois, en présence d'oxygène, les colorants se reforment dans le sucre roux contenant un excès d'ions sulfates. En raffinerie, cela diminue la capacité des résines de décoloration et encrasse les évaporateurs en formant des précipités de sulfate de calcium (SCOTT *et al.*, 1996). L'utilisation de la sulfitation en sucrerie est par conséquent déconseillée.

I.1.2.3. Carbonatation

Complètement intégrée dans le procédé de fabrication du sucre de betterave, la carbonatation est également utilisée en raffinerie de canne, mais reste exceptionnelle en sucrerie de canne. En présence d'excès de chaux, le dioxyde de carbone (CO_2) forme un précipité de carbonate de chaux (CaCO_3) qui sert d'adjuvant de filtration, et d'adsorbant pour les matières colorantes. Le carbonate de calcium et les impuretés sont séparés du jus ou du sirop au moyen de filtre presse. On peut opérer par simple ou double carbonatation. La double carbonatation est favorable aux sucreries souhaitant fabriquer du sucre blanc en permanence car elle nécessite un équipement coûteux et une quantité de matières premières plus importantes que la défécation et la sulfitation (Tableau I.5).

I.1.2.4. Phosphatation

Utilisé en sucrerie mais essentiellement en raffinerie, l'acide phosphorique (H_3PO_4), sous forme de phosphate soluble (P_2O_5) peut être ajouté avant ou après le chaulage pour

éliminer les colorants qui sont alors entraînés avec le précipité de phosphate de calcium formé ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Néanmoins, ce précipité est caractérisé par une faible filtrabilité et doit généralement être séparé par flottation (CHEN et CHOU, 1993). TATE & LYLE a élaboré plusieurs procédés de clarification (Talofloc, Talodura) dérivant du procédé de phosphatation.

- *Procédé Talofloc*

Pour la raffinerie, TATE & LYLE a mis au point un procédé d'épuration des refontes de sucre roux permettant simultanément une défécation et une décoloration. La phosphatation parvient à éliminer une partie des colorants mais augmente également le pourcentage de matières minérales dans le sirop ce qui affecte la capacité d'adsorption des résines de décoloration. Pour favoriser la précipitation des colorants qui sont généralement chargés négativement, un flocculant possédant une charge positive est proposé: un ammonium quaternaire, le chlorure d'ammonium diméthyl dioctadécyl qui comprend deux chaînes hydrocarbonées en C_{18} (ELVIN, 1996). Ce flocculant a été commercialisé sous la marque déposée Talofloc.

Le procédé Talofloc comprend quatre étapes successives (BENNETT, 1974) :

- une précipitation des colorants avec l'addition de Talofloc à une concentration variant entre 100 et 700 mg/kgMS,
- une phosphatation comprenant l'addition de chaux et d'acide phosphorique à une concentration située entre 300 et 600 mg/kgMS,
- une aération par introduction de bulles d'air de la refonte flocculée,
- une nouvelle flocculation avec un polyacrylamide appelé Taloflote, à une concentration entre 5 et 10 mg/kgMS pour accélérer la flottation.

Le procédé Talofloc permettrait ainsi d'atteindre un taux de décoloration avec les refontes de sucre roux de 50 à 75% en utilisant 500 mg/kgMS de Talofloc alors que la simple phosphatation conduit à une décoloration entre 25 et 30% (BENNETT, 1990).

- *Procédé Talodura*

Appliqué en sucrerie après évaporation, le procédé Talodura développé par TATE & LYLE comporte une phosflotation similaire à celle utilisée en raffinerie. Le procédé Talodura utilise de l'acide phosphorique, de la chaux, et du flocculant Talodura avec un système d'aération et de flotation pour assurer la décantation en surface. Ce procédé conduit à la formation de sucre blanc en sucrerie (KUMAR *et al.*, 1992).

En résumé, il existe de très nombreux procédés de clarification propres à chaque sucrerie ou raffinerie, qui présentent néanmoins un objectif commun, l'élimination de la plus grande quantité possible d'impuretés pour éviter leurs circulations dans les opérations en aval.

I.1.3. Procédé de décoloration sur résines adsorbantes

APPLEXION a développé depuis quelques années l'utilisation des résines de décoloration en raffinerie (HERVE et CELLE, 1980; BENTO *et al*, 1989). Comme le développement de cette technologie est de plus en plus lié à celui des procédés membranaires tels que la microfiltration des refontes de sucre roux étudiée par DECLoux *et al*. (1992) ou la nanofiltration des éluats de régénération proposée par WADLEY *et al*. (1995), il apparaît important de développer dans le cadre de notre étude le mécanisme d'adsorption des colorants sur résines et le principe de leur régénération.

I.1.3.1. Adsorption des colorants

Les colorants du sucre roux sont pratiquement tous fixés par des résines adsorbantes. Les résines utilisées pour décolorer les sirops de sucre roux à 65-70 brix sont des échangeurs anioniques fortement basiques sous forme chlorure, très poreux avec une faible capacité d'échange. Ces polymères sont efficaces dans l'adsorption de substances en solution et non pas de colloïdes ou matières en suspension. La refonte doit donc être correctement clarifiée pour que la résine soit véritablement efficace. Le mécanisme d'adsorption de couleur par une résine ammonium quaternaire sous forme chlorure n'est, en fait, pas un échange d'ions. Les groupements fonctionnels d'échange d'ions rendent la résine hydrophile. Le sirop aqueux et les matières colorantes circulent donc efficacement pour atteindre les véritables sites d'adsorption (BENTO, 1992). Ces liaisons et interactions entre colorants et résine sont de faible énergie ce qui facilite la régénération.

Le volume de sirop traité par cycle varie entre 50 et 100 fois le volume du lit fixe de résine (50 à 100 bed volumes (BV)). La capacité de décoloration des résines dépend de la nature des colorants, de la régénération, des conditions de fonctionnement et surtout des impuretés colloïdales ou en suspension. La durée de vie d'une résine varie entre 250 et 350 cycles.

Les travaux réalisés par FRIES (1982) sur les résines adsorbantes montrent que le système acrylique-styrénique monté en série est le plus efficace pour la décoloration des refontes. Ces deux résines sont en fait complémentaires puisque la première résine acrylique (résine primaire) est capable d'adsorber une quantité importante de colorants et que la seconde résine styrénique (résine finisseuses) adsorbe très facilement les colorants mais en faible quantité. Ces résultats sont confirmés par RAMM-SCHMIDT *et al*. (1988).

Contrairement aux procédés membranaires où la taille des molécules représente un critère de séparation primordial, la séparation des colorants sur résines fait intervenir d'autres mécanismes liés aux phénomènes d'adsorption et d'échanges ioniques des colorants.

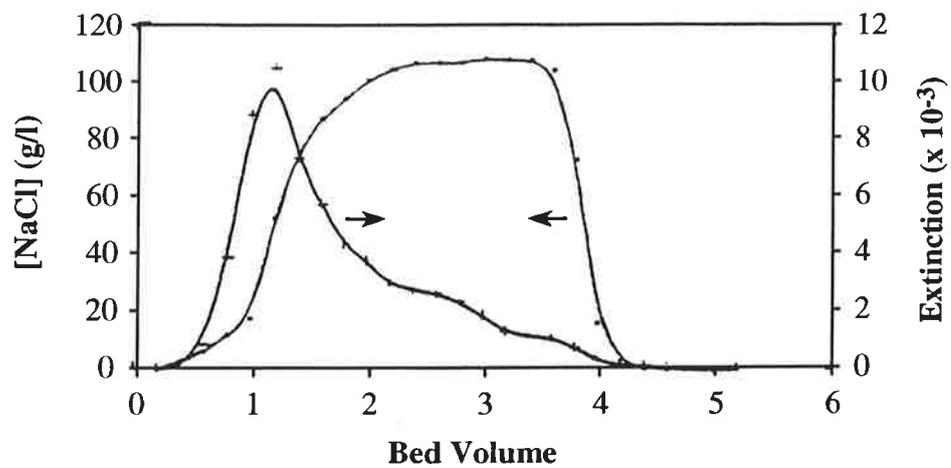


Figure L4 : Evolution de la concentration en NaCl et de l'extinction au cours d'une régénération de résines de décoloration (d'après BENTO *et al.*, 1989)

I.1.3.2. Elution des composants adsorbés

Cette opération, appelée régénération des résines, s'effectue avec une solution alcaline de chlorure de sodium (10% NaCl et 1% NaOH). La régénération effectuée à contre-courant est précédée d'un désucrage qui élimine le sirop entourant la résine, et suivie d'un rinçage à l'eau et d'un ensucrage avant un nouveau cycle.

Dans un premier temps, la solution régénérante déplace l'eau interstitielle présente dans la colonne. Faiblement concentrée en sel, cette solution ne peut éluer que les colorants faiblement anioniques qui apparaissent les premiers. La concentration en NaCl augmentant dans la colonne, les colorants fortement anioniques sont élués. Finalement, la concentration en sel diminue à nouveau au moment du rinçage. Au cours de la régénération, il existe, comme le montre la Figure I.4, un pic de concentration en NaCl à environ 100 g/l à partir duquel la coloration de l'effluent s'accroît (BENTO *et al.*, 1989).

Le sel n'étant pas consommé durant la régénération, le rejet des effluents colorés à forte concentration en sel est nocif pour l'environnement. Ces effluents peuvent être traités dans un bassin de boues activées en milieu aéré, à un coût énergétique élevé (RAMM-SCHMIDT *et al.*, 1988). Pour réduire la consommation en sel et faciliter le traitement des éluats, BENTO *et al.* (1989) a suggéré de régénérer la résine en deux étapes :

- une pré-régénération avec une solution diluée en sel durant laquelle les colorants faiblement anioniques sont élués,
- une régénération à concentration normale de 8 à 10% en NaCl permettant d'éluer les colorants fortement anioniques.

I.1.4. Principe de la cristallisation en sucrerie et raffinerie de canne

La cristallisation est la dernière étape de purification du schéma de fabrication de la sucrerie et de la raffinerie qui conduit au sucre commercialisable. Afin de mieux comprendre le rôle des impuretés et les phénomènes complexes intervenant dans le processus de cristallisation, il semble nécessaire de rappeler les concepts fondamentaux de la cristallisation. La connaissance de ces éléments a d'ailleurs contribué à l'élaboration des tests de cristallisation effectués à l'échelle pilote ainsi qu'à l'interprétation des résultats.

I.1.4.1. Définition des paramètres

- *Composition du sirop*

La conduite de la cristallisation dépend des caractéristiques du sirop composé de:

- sucre (Su) désignant le saccharose,
- non-sucre (NS) (impuretés minérales et organiques, sucres invertis),
- eau (E).

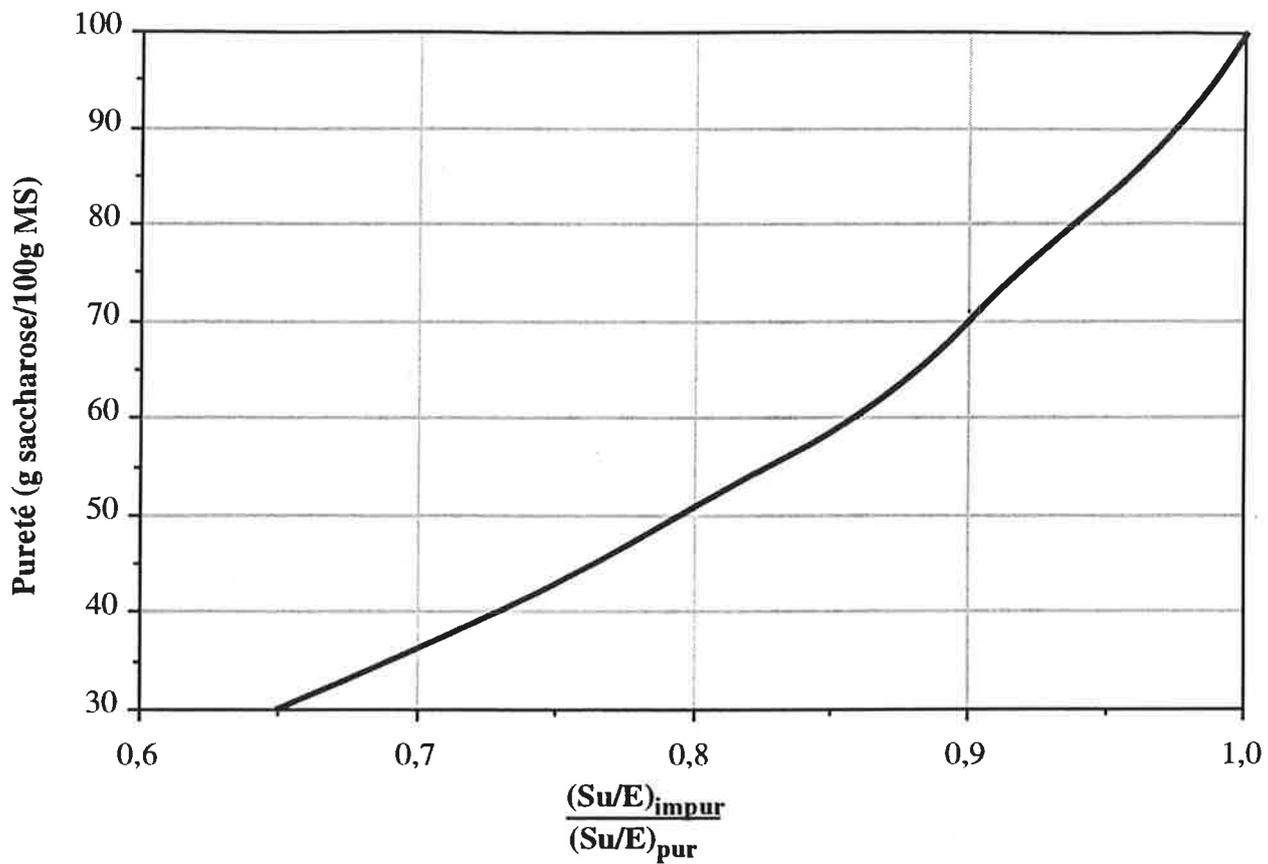


Figure I.5 : Influence de la pureté sur la solubilité (Su/E)

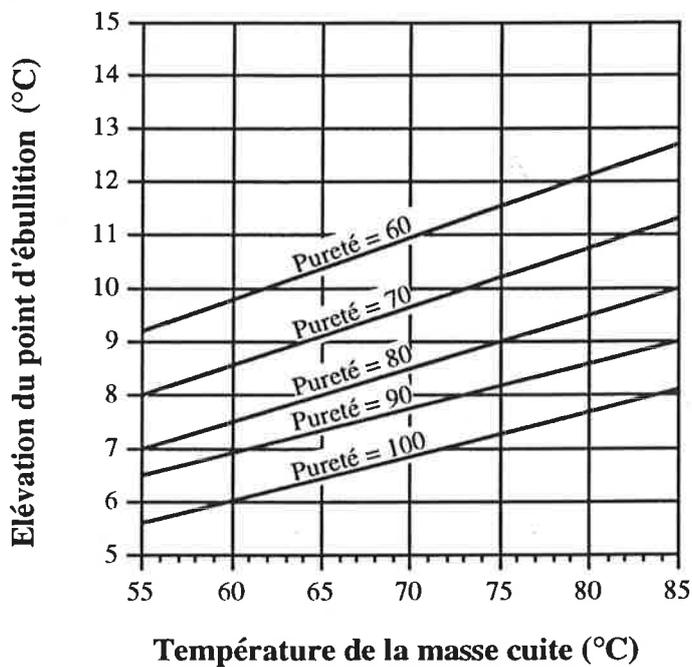


Figure I.6 : Evolution de l'élévation du point d'ébullition en fonction de la température et de la pureté (d'après CHEN et CHOU (1993))

En connaissant le brix, la pureté et la masse de sirop à cristalliser, on déduit les quantités de sucre, non-sucre, et eau présentes dans le sirop.

• *Saturation et sursaturation*

Une solution de sucre est dite saturée lorsque l'ajout de cristaux n'entraîne pas de modification de la masse des cristaux introduits.

La saturation (s), définie par le rapport Su/E, dépend de la température et de la pureté. La solubilité du saccharose augmente significativement avec la température. Aux températures élevées de la cristallisation, ce phénomène se manifeste par une forte teneur en matières sèches dissoutes et une grande viscosité des eaux mères (BUBNIK et KADLEC, 1995). En solution impure, la solubilité du sucre de canne diminue lorsque la pureté diminue (Figure I.5). La solubilité dépend de la concentration et de la nature des impuretés :

- les non-sucre minéraux tendent à augmenter la solubilité,
- les sucres invertis diminuent la solubilité (CHEN et CHOU, 1993).

En sucrerie de betterave, on observe des tendances différentes (MacGINNIS, 1982) :

- pour des puretés supérieures à 86, la solubilité décroît avec la diminution de la pureté,
- pour des puretés inférieures à 86, la solubilité augmente lorsque la pureté diminue.

Cela provient de la forte présence des impuretés minérales en betterave, largement majoritaires par rapport aux sucres invertis (MEADE et CHEN, 1977). Il est ainsi plus difficile en sucrerie de betterave d'extraire le saccharose des sirops de faible pureté à cause de sa solubilité élevée. Les mélasses extraites ont donc des puretés de l'ordre de 60.

L'état de saturation peut être dépassé en refroidissant une solution saturée ou en évaporant une fraction d'eau. On obtient une solution sursaturée avec une concentration en saccharose supérieure à celle correspondant à l'état saturé. La sursaturation (σ) à la température T est définie par :

$$\sigma = \left(\frac{Su/E}{(Su/E)_{sat}} \right)_T \quad [I.1]$$

La sursaturation est liée à une accumulation d'énergie avant l'apparition spontanée de cristaux (nucléation).

• *Point d'ébullition*

La température d'ébullition d'une solution sucrée est fonction de la pression dans l'enceinte, du brix et de la pureté.

On fait référence à l'élévation du point d'ébullition (BPE) qui est la différence entre la température de la solution sucrée à l'ébullition et la température de la vapeur d'eau saturante (Figure I.6). A saturation, on observe que :

- BPE augmente lorsque la pureté diminue d'après la table de Thième (HUGOT, 1972),
- BPE est proportionnelle à $(Su+NS)_{dissous}/E$ (CHEN et CHOU, 1993).

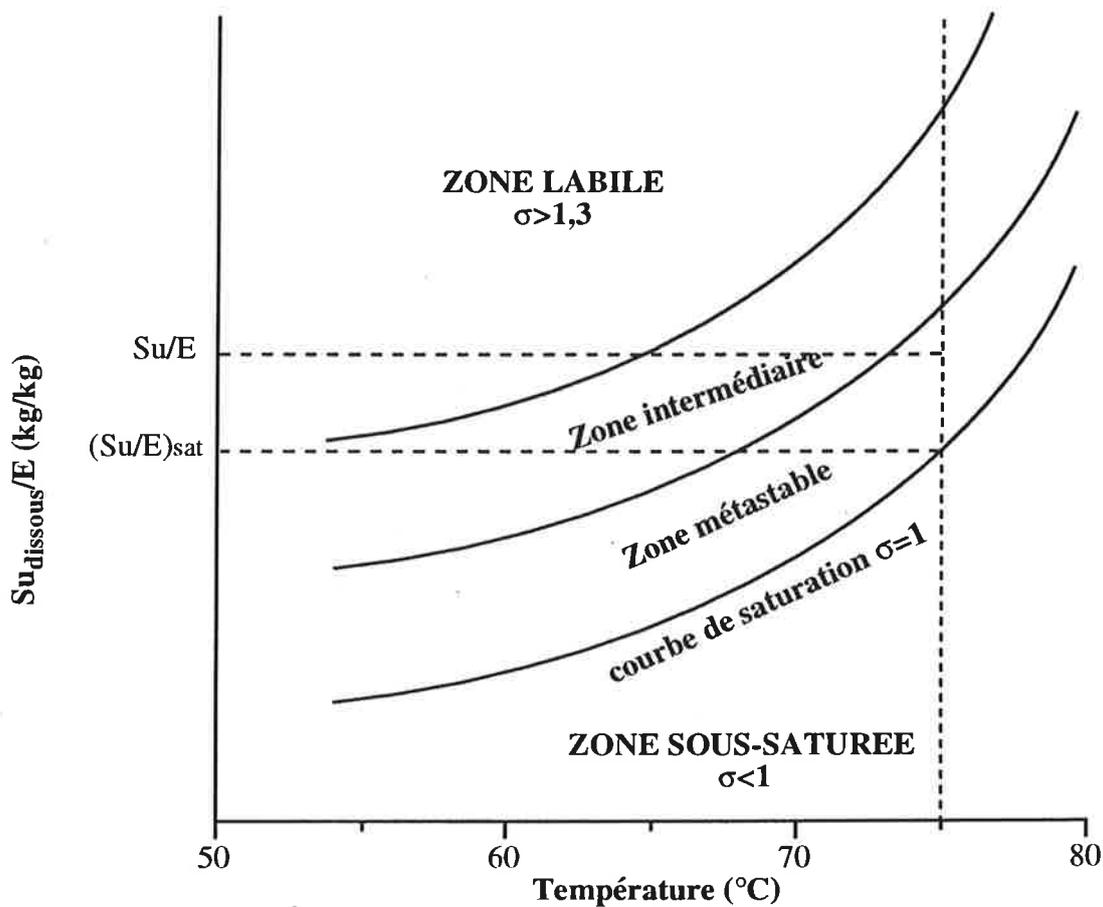
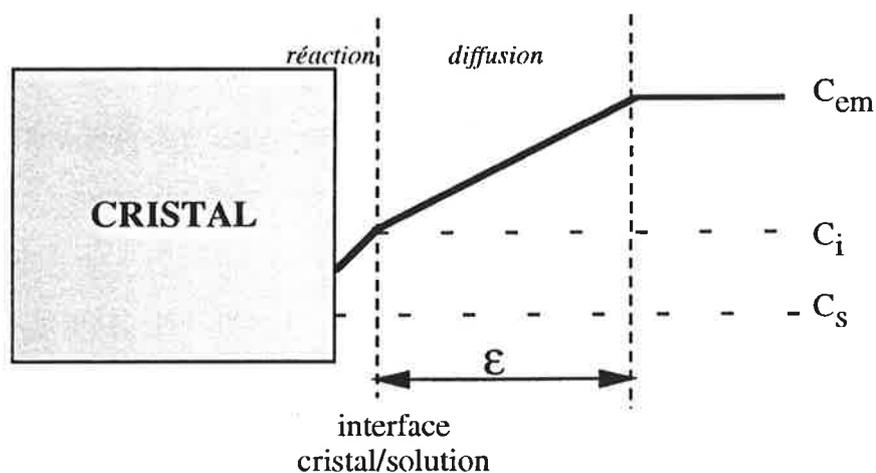


Figure I.7 : Courbe de sursaturation (σ) en fonction de la température



- C_{em} : concentration en saccharose dans l'eau mère (kg/kg)
- C_i : concentration en saccharose à faible distance du cristal (kg/kg)
- C_s : concentration en saccharose à saturation à la surface du cristal (kg/kg)
- ϵ : épaisseur de la couche limite (m)

Figure I.8: Représentation du profil de concentration en saccharose autour du cristal

• Viscosité

La viscosité de l'eau mère qui entoure les cristaux est un facteur important de la cristallisation. La viscosité augmente avec le brix et diminue avec la température.

I.1.4.2. Considérations théoriques

Les cristaux peuvent seulement se former dans un milieu sursaturé où l'on distingue 3 zones (Figure I.7) :

- la zone métastable ($1 < \sigma < 1,1$ en premier jet et $1 < \sigma < 1,25$ en deuxième jet) où il n'y a pas de formation spontanée de cristaux. Les cristaux introduits dans ce milieu peuvent grossir.
- la zone intermédiaire ($1,1 < \sigma < 1,25$ en premier jet et $1,25 < \sigma < 1,4$ en deuxième jet) où l'introduction de cristaux peut entraîner la formation spontanée de nouveaux cristaux,
- la zone labile ($\sigma > 1,4$) où les cristaux se forment spontanément.

Ces 3 zones ne sont en fait pas clairement déterminées en pratique. En effet, la zone intermédiaire est très réduite (HUGOT, 1972).

En pratique, à partir du nombre de cristaux introduits au grainage, on contrôlera la taille des cristaux que l'on fera grossir au cours de la cristallisation.

On retiendra que, pour garantir le grossissement des cristaux en évitant la formation de nouveaux cristaux, il est préférable de maintenir l'eau mère à la limite supérieure de la zone métastable.

I.1.4.3. Cinétique de grossissement des cristaux

Le grossissement des cristaux est lié aux vitesses de diffusion et de réaction, v_d et v_r (m/s), correspondant aux deux phénomènes suivants (Figure I.8) :

- la diffusion des molécules de saccharose à travers la couche limite :

$$v_d = D/\varepsilon * (C_{em} - C_i) = K_d * (C_{em} - C_i) \quad [I.2]$$

- la réaction de surface avec l'intégration de la molécule de saccharose dans le réseau cristallin :

$$v_r = K_r * (C_i - C_s) \quad [I.3]$$

D : coefficient de diffusion (m^2/s)

ε : épaisseur de la couche limite diffusionnelle (m)

C_{em} : concentration en saccharose dans l'eau mère (kg/kg)

C_i : concentration en saccharose à faible distance de la surface du cristal (kg/kg)

C_s : concentration à saturation à la surface du cristal (kg/kg)

K_d : coefficient de transfert de matière par diffusion (m/s)

K_r : coefficient de transfert de matière dû à la réaction (m/s)

A l'équilibre, la vitesse de diffusion est égale à la vitesse de réaction. En pratique, lorsqu'on travaille à des températures supérieures à 70°C, K_d est négligeable devant K_r , si bien que la vitesse de cristallisation (v) est finalement définie par (MATHLOUTHI et GENOTELLE, 1996):

$$v = K_d * C_s * (\sigma - 1) \quad [I.4]$$

Cette dernière équation montre que la vitesse de diffusion du saccharose est une fonction croissante de la température, de la pureté, et de la sursaturation. Cependant, lorsque la viscosité de la solution sursaturée devient trop élevée, la vitesse de grossissement des cristaux tend à diminuer. Une température de cristallisation trop élevée risque de dégrader le saccharose. Il y a donc un compromis à trouver entre température, sursaturation et viscosité. En autorisant une température maximale de 80°C, il est nécessaire d'opérer à une pression inférieure à la pression atmosphérique, "sous-vide".

On peut finalement déterminer la masse de sucre cristallisé par unité de temps (kg/s) :

$$\dot{M} = \rho_{\text{cristal}} * v * S \quad [I.5]$$

S: surface du cristal (m²)

ρ_{cristal} : masse volumique du cristal (kg/m³)

Cette dernière équation montre que la vitesse de cristallisation du saccharose est principalement fonction de la surface d'échange (S) car la vitesse de grossissement des cristaux (v) est pratiquement constante.

I.1.4.4. Description de la cuisson industrielle discontinue

La conduite de la cristallisation industrielle discontinue est basée sur les éléments théoriques développés précédemment, à savoir la solubilité du saccharose en fonction de la température et de la pureté, la loi d'ébullition des solutions sucrées, et finalement la vitesse de cristallisation du saccharose en fonction de la sursaturation, de la température, de la viscosité et de la surface d'échange.

On distingue 5 phases lors de la cuisson discontinue :

- la formation du pied de cuite: Le sirop est concentré sous vide jusqu'à un état de sursaturation satisfaisante pour le grainage. Au cours de la concentration à pression constante, la température d'ébullition s'élève.
- le grainage parensemencement: Le sirop sursaturé estensemencé par des cristaux, généralement en suspension dans l'alcool isopropylique. Le grainage est une opération particulièrement délicate puisque le sirop se trouve dans un état instable. Il faut donc éviter toute variation brutale de la température et de la pression de l'enceinte. En cas de formation spontanée de cristaux, du sirop est ajouté afin de diminuer la sursaturation et de refondre les faux cristaux.

Le grainage peut être effectué avec un magma obtenu par empâtage d'un sucre provenant d'un jet de plus faible pureté.

- la montée de la cuite: Après le grainage, les cristaux sont petits si bien que la quantité de sucre cristallisée par unité de temps est faible. Il suffit donc d'évaporer une faible quantité d'eau pour maintenir l'eau mère à sursaturation. Par la suite, les cristaux grossissent et la quantité d'eau à évaporer augmente. Pour avoir suffisamment de cristaux à la taille désirée, du sirop est introduit. Après 20 min, un équilibre est atteint : la cristallisation du saccharose correspond à la quantité d'eau à évaporer. L'augmentation du volume et de la viscosité de la masse cuite provoque une diminution du transfert de chaleur, ce qui ralentit la vitesse de grossissement des cristaux. La distance entre les cristaux diminue progressivement jusqu'au serrage optimum.
- le serrage: Une fois la cuite remplie, la cristallisation se poursuit par simple évaporation, sans apport de sirop, afin de cristalliser le saccharose resté en solution jusqu'au rendement désiré. Pour éviter l'agglomération des cristaux de la masse cuite, le rendement ne dépasse pas 60%, ce qui assure une distance suffisante entre les cristaux.
- la coulée et le lavage: Après avoir cassé le vide, la cuite est finalement coulée, et l'appareil lavé.

I.1.5. Conclusion

La fabrication du sucre de canne en sucrerie et sa transformation en sucre blanc en raffinerie mettent en œuvre deux séries d'opérations unitaires fastidieuses qui, comme la cristallisation ou la clarification, sont parfois réalisées à deux reprises. L'extraction du saccharose à partir de la canne à sucre est donc une opération longue et coûteuse.

En sucrerie, la qualité du sucre roux dépend essentiellement de l'efficacité de la clarification à retenir les impuretés de la canne. Il est d'ailleurs possible de produire du sucre blanc dès la sucrerie en adoptant une clarification coûteuse en matières premières, comme la sulfitation, la carbonation, la phosphatation ou le procédé Talodura.

En raffinerie, l'élimination des colorants du sucre roux est assurée successivement par l'affinage, la clarification et la décoloration qui soulèvent les problèmes suivants :

- L'affinage produit un égoût de faible pureté comportant 15% de la matière sèche totale, difficile à cristalliser à cause de la forte concentration des impuretés.
- La carbonatation ou la phosphatation consomment des produits chimiques, génèrent des écumes et ne retiennent pas complètement les polysaccharides.
- La décoloration sur résines (système le plus performant pour la décoloration) génère des éluats polluants pour l'environnement.

En sucrerie et en raffinerie, l'extraction finale du saccharose par cristallisation est d'autant plus efficace que la concentration des impuretés est faible. Il serait donc pertinent d'améliorer l'élimination des impuretés en amont de la cristallisation.

Origine	Polysaccharides	Masse molaire (Dalton)	Quantité dans sucre roux (g/100g MS)
Canne à sucre	Amidon	Amylose: 10^5-10^6	0,025 - 0,106
		Amylopectine: 10^7-10^8	
	Gommes	Cellulose	0,05 - 0,19
		Hémicelluloses	
		Sarkarane	
	Polysaccharide propre à la canne	$1-3 \cdot 10^5$	
Infection bactérienne	Dextranes	$3,5-5 \cdot 10^7$	<3
	Lévanes	$1,8-6 \cdot 10^7$	-

Tableau I.6 : Types de polysaccharides présents dans le sucre roux

I.2. CARACTERISTIQUES DES IMPURETES DE LA CANNE

Les espèces gênantes dans le procédé de fabrication du sucre de canne doivent être précisément caractérisées avant d'envisager les procédés membranaires comme technique de purification en sucrerie et raffinerie. Dans cet objectif, nous allons répertorier les différents types d'impuretés en exposant leurs caractéristiques et en évaluant leurs incidences sur le procédé de fabrication. On s'est particulièrement intéressé à la taille de ces molécules afin de cerner la technique de filtration la plus appropriée.

Les impuretés peuvent provenir directement de la canne ou être générées par le processus de fabrication. Une étude approfondie des impuretés du sucre roux a été menée par GRATIUS (1994).

I.2.1. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères comportant un enchaînement de plus de dix molécules d'oses. Le Tableau I.6 regroupe l'ensemble des polysaccharides provenant de la canne ou d'infections bactériennes, à savoir l'amidon, les gommes, les dextrans et les lévanes.

I.2.1.1. Les polysaccharides provenant de la canne

- *L'amidon*

L'amidon est le polysaccharide le plus répandu dans l'industrie de la canne. L'amidon est composé de deux fractions, l'amylose et l'amylopectine, deux polymères du glucose. La molécule d'amylose se présente sous forme linéaire, en hélice et comprend plus de 2 000 résidus de glucose, correspondant à une masse molaire située entre 10^5 et 10^6 Daltons. L'amylopectine est une molécule ramifiée en branches regroupant chacune entre 19 et 28 résidus de glucose. Sa masse molaire est estimée entre 10^7 et 10^8 Daltons.

Constituant une réserve de nourriture pour les végétaux, l'amidon est présent dans la canne à sucre sous forme de grains insolubles de 1 à 5 μm . La quantité d'amidon que l'on trouve initialement dans la canne, et finalement dans le sucre roux, est variable selon la variété de la canne, les conditions de culture et de récolte, et enfin l'efficacité de la clarification.

De nombreux auteurs ont remarqué l'influence néfaste de l'amidon sur les procédés d'extraction du saccharose (IMRIE et TILBURY, 1972; ELGAL, 1982; DEVEREUX et CLARKE, 1984). Les grains d'amidon solubilisés lors du broyage des cannes se retrouvent ultérieurement inclus à l'intérieur du cristal de sucre roux. Dans les raffineries, les sucres à forte teneur en amidon posent des problèmes de filtrabilité et de turbidité (TSANG *et al.*, 1990). La présence d'amidon solubilisé dans les solutions sucrées provoque une augmentation de leur viscosité, comme l'indique la Figure I.9, alors que les grains non solubilisés tendent à colmater les filtres (CLARKE, 1996). De plus, la présence d'amidon retarde les opérations de

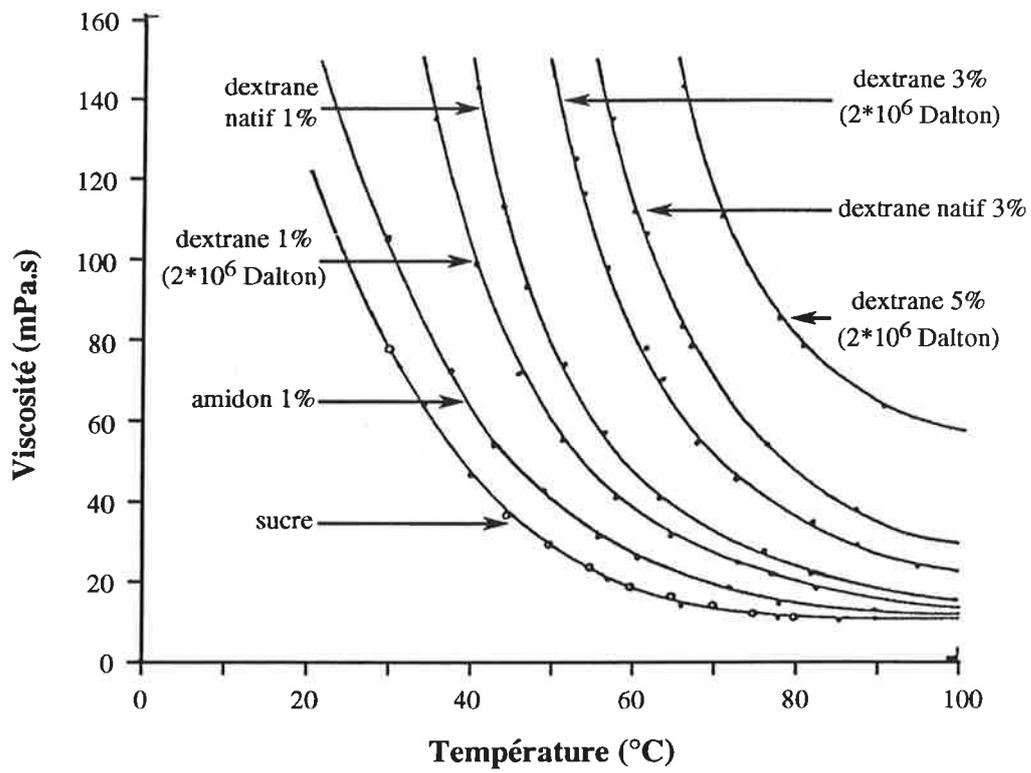


Figure I.9 : Influence de l'amidon et des dextrans (en % massique) sur la viscosité d'une solution sucrée (d'après ELGAL, 1982)

crystallisation par augmentation de la viscosité des masses cuites ce qui conduit à un mauvais épuisement des mélasses (ANYANGWA *et al.*, 1993; WHAYMAN, 1993).

Plusieurs options sont néanmoins envisageables pour éliminer l'amidon du jus de canne :

- la phosphatation où l'amidon est entraîné avec le floc,
- la centrifugation qui ne semble cependant pas économiquement viable (ELGAL, 1982),
- l'ultrafiltration qui retient la molécule d'amidon,
- une action enzymatique de l' α -amylase qui est stable à haute température (CLARKE, 1996).

• *Les gommés*

A l'origine, le terme "gomme" inclut tous les composants qui peuvent être précipités dans une solution d'alcool à 75% (volume) (CHEN et CHOU, 1993), c'est à dire :

- la cellulose et les hémicelluloses qui sont présents dans les parois cellulaires des végétaux et insolubles (CLARKE, 1996),
- les sarkaranes qui sont des polymères de glucose,
- les polysaccharides spécifiques de la canne (ISP) de masse molaire entre 10^5 et $3 \cdot 10^5$ Daltons qui sont particulièrement solubles (CLARKE, 1996).

I.2.1.2. Les polysaccharides résultant d'infection bactérienne

• *Les dextranes*

Les dextranes composés de polymères de glucose sont produits par des bactéries, et en particulier les *Leuconostoc méseutéroïdes*, présentes dans le sol. Cette infection bactérienne peut résulter d'un endommagement des cannes lors de la récolte, de leur stockage en milieu humide ou à des températures élevées.

Les dextranes sont produits par l'action d'une enzyme, la dextranesucrase, sur le saccharose (IMRIE et TILBURY, 1972) :



Les travaux de JOLLY et PRAKASH (1987) indiquent que 50% des dextranes sont solubles dans l'eau et que la clarification n'élimine que partiellement les dextranes. La présence de dextranes entraîne une perte directe en saccharose estimée à $2 \cdot 10^5$ molécules de saccharose par molécule de dextrane ainsi qu'une augmentation d'un point de la pureté des mélasses pour 100 mg de dextrane/kgMS dans le sirop (CLARKE, 1996). On constate également une diminution du pH et une augmentation du taux d'inversion. De plus, les dextranes pénalisent la filtration en provoquant l'augmentation de la viscosité des solutions sucrées (Figure I.9).

La dextranase peut être utilisée sur le jus de canne pour fragmenter les longues chaînes de dextrane. Bien que la dextranase hydrolyse 50% des dextranes, la quantité d'enzyme mise en œuvre (100 mg/kgMS) ne justifie pas son utilisation au point de vue économique (JOLLY et

Origine	Colorants	Formation	Caractéristiques	Contribution à la coloration du sucre roux (%) (1)
Pigments et précurseurs de colorants de la canne	Flavones	-	Composés polyphénoliques Pâles en milieu acide Jaunes-verts en milieu basique Masse molaire: $5 \cdot 10^2 - 10^3$ Daltons	0,5
	Mélanines	Brunissement enzymatique des composés polyphénoliques présents dans la canne	Polymères colorés bruns ou noirs	<1,5
Colorants de fabrication	Caramels	Dégradation thermique du saccharose	Masse molaire $> 2,5 \cdot 10^4$ Daltons	30
	Mélanoïdines	Réaction de Maillard: Réaction entre un sucre réducteur et un acide aminé	Composés azotés Couleur très foncée Masse molaire $< 5 \cdot 10^4$ Daltons	18
	Produits de Dégradation Alcaline des Hexoses (P.D.A.H.)	1. Inversion du saccharose en milieu acide 2. Dégradation des hexoses en acides et produits colorés en milieu basique	Molécules que l'on distingue difficilement des précédentes Acides Couleur brune Masse molaire: $10^4 - 2,5 \cdot 10^4$ Daltons	50

(1) CELLE et HERVE (1980)

Tableau I.7 : Principaux colorants présents en sucrerie et raffinerie de canne

PRAKASH, 1987). JOLLY et PRAKASH suggèrent également d'utiliser le procédé de carbonatation comme clarification.

- *Les lévanes*

Les lévanes sont des polymères de fructose de masse molaire entre 1,8 et $6 \cdot 10^7$ Daltons, produits par les bactéries *Bacillus* ou *Streptococcus Salivarius* (IMRIE et TILBURY, 1972). Ces polysaccharides sont solubles dans l'eau.

I.2.2. Les colorants

Les colorants du sucre sont constitués d'un mélange complexe de composés organiques d'origine multiple. On distingue les pigments naturels de la canne et les colorants issus du procédé de fabrication (Tableau I.7). Les types de colorants et leurs modes de formation seront rappelés dans cette partie.

I.2.2.1. Pigments et précurseurs de colorants de la canne

Les principaux colorants de la canne sont les pigments typiques des plantes, à savoir les chlorophylles et les flavonoïdes (PATON, 1992). Non solubles dans l'eau, les chlorophylles sont éliminées au cours du procédé si bien qu'ils ont pratiquement disparu dans le jus clarifié. Les flavanoïdes, composants phénoliques, sont divisées en cinq groupes: les anthocyanines, les catéchines, les chalcones, les flavonols et les flavones (SMITH et PATON, 1985). Les anthocyanines responsables de la pigmentation rouge, bleue, ou violette sont instables en milieu neutre ou alcalin, et par conséquent éliminés par la clarification et partiellement par la sulfitation. Les flavones pâles en milieu acide et jaune en milieu alcalin peuvent persister au delà de la clarification pour former des polymères particulièrement colorés (GODSHALL, 1996).

Les précurseurs des molécules colorées de la canne sont constitués par les sucres réducteurs, les acides aminés, et d'autres composants phénoliques. Les sucres réducteurs et les acides aminés participent à la formation de colorants uniquement lors du procédé de fabrication. Lorsque la canne coupée est exposée à l'air, les polyphénols peuvent être oxydés soit chimiquement par augmentation du pH ou de la température, soit enzymatiquement, formant ainsi des polymères colorés, souvent bruns ou noirs (PATON, 1992). Les colorants formés par brunissement enzymatique appartiennent à la catégorie des mélanines. Les composants phénoliques peuvent également réagir avec le fer provenant des équipements pour former des complexes colorés (BENTO, 1993).

Les colorants naturels sont caractérisés par une faible masse molaire de l'ordre de 10^3 Daltons (KELLY et BROWN, 1978-79).

I.2.2.2. Colorants de fabrication

Les colorants de fabrication sont d'une masse molaire plus élevée que les colorants naturels. Ces colorants formés au cours du procédé de fabrication contribuent à environ 70% de la coloration du sucre roux (PATON, 1992).

- *Les caramels*

Les caramels sont formés par dégradation thermique du saccharose. La surchauffe des solutions sucrées entraîne une coloration jaune brunâtre dont l'intensité augmente avec la température et la durée de chauffage. Les caramels sont considérés comme neutres mais comportent des charges négatives et positives. Leur masse molaire est supérieure à $2,5 \cdot 10^4$ Daltons.

Il semblerait que lors de la cristallisation, les caramels ne pénètrent pas dans la structure interne du cristal (MANTOVANI *et al.*, 1985).

- *Les mélanoïdines*

Les mélanoïdines sont les produits de la réaction de Maillard, formés par combinaison d'un sucre réducteur, glucose ou fructose, et d'un composé aminé tel que l'acide glutamique qui est l'acide aminé le plus important.

Les réactions de Maillard seraient particulièrement actives au moment de l'évaporation, et également de la cristallisation (SHORE *et al.*, 1984; PATON, 1992).

De nombreux auteurs affirment que les mélanoïdines, qui sont d'une masse molaire élevée (jusqu'à $5 \cdot 10^4$ Daltons), sont occlus dans le cristal.

- *Les produits de la dégradation alcaline des hexoses (PDAH)*

Une solution de saccharose, chauffée en milieu acide, se décompose en sucre inverti, les hexoses. A pH alcalin, les hexoses sont dégradés en acides (lactique, acétique, formique) et en matières colorantes de couleur brune. Ces composés colorés ont une masse molaire compris entre 10^4 et $2,5 \cdot 10^4$ Daltons. Ils sont cependant difficiles à différencier des caramels.

I.2.3. Matières minérales

Parmi les constituants minéraux de la canne, on peut citer les ions potassium (K_2O), sodium (Na_2O), sulfate (SO_3^{2-}), chlorure (Cl^-), calcium (CaO), magnésium (MgO), la silice et les phosphates (P_2O_4) (CHEN et CHOU, 1993). Les phosphates, la silice et le magnésium sont partiellement éliminés par clarification alors que les ions potassium, chlorure et sodium ont tendance à se concentrer jusque dans les mélasses. La présence d'ions divalent dans le jus clarifié entraîne la formation de précipités encrassant les évaporateurs qu'il faut nettoyer régulièrement. On signale également la présence de fer dans le sucre roux (CHEN et CHOU, 1993).

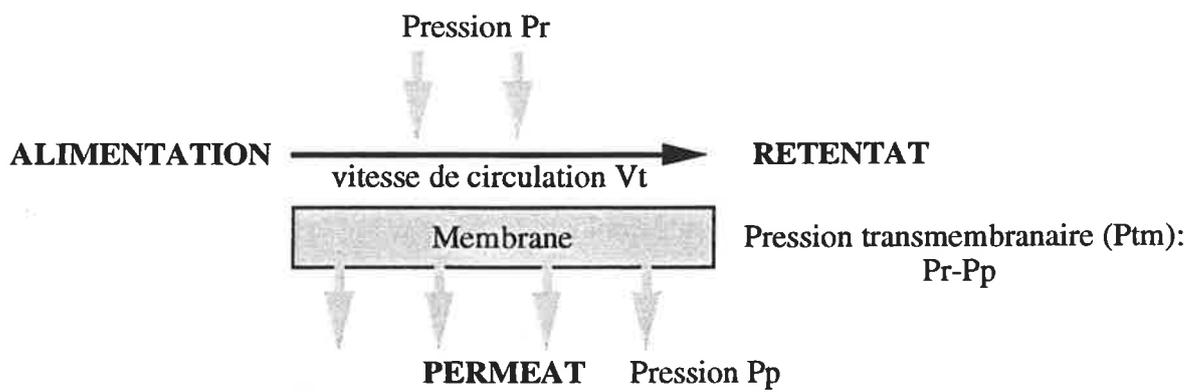


Figure I.10: Principe de la filtration tangentielle

I.2.4. Autres impuretés

Il faut noter la présence de nombreux acides organiques présents naturellement dans la canne (CHEN et CHOU, 1993). On trouve également des protéines en faible quantité, éliminées du jus de canne lors de la clarification.

I.2.5. Conclusion

Les polysaccharides (amidon et dextrans) et les colorants sont considérés comme les impuretés les plus gênantes dans les procédés de purification de sucrerie et de raffinerie de canne. La présence d'amidon ou de dextrans rend l'extraction du saccharose plus difficile au niveau de la cristallisation. De plus, la formation de dextrans provoque l'inversion du saccharose. Les pigments naturels et les colorants de fabrication nuisent à la qualité du sucre.

Ces impuretés de masse molaire élevée (généralement $>5 \cdot 10^2$ Daltons), difficilement éliminées par le procédé conventionnel puisqu'elles sont encore présentes dans le sucre roux, pourraient être retenues par une filtration membranaire suffisamment serrée.

I.3. PROCÉDES DE FILTRATION TANGENTIELLE

Contrairement à la filtration frontale où le fluide circule perpendiculairement à la membrane, la filtration tangentielle consiste à faire circuler le fluide parallèlement à la membrane à une vitesse donnée ce qui permet de limiter la croissance du dépôt. Le gradient de pression créé de part et d'autre de la membrane représente la force motrice de transfert. Les espèces retenues par la membrane constituent le rétentat alors que celles traversant la membrane composent le perméat. La Figure I.10 illustre schématiquement le principe de filtration tangentielle. Les deux critères essentiels de performance des membranes sont la perméabilité et la sélectivité respectivement liées à la productivité et à la qualité du perméat.

Compte tenu de la diversité des impuretés impliquées dans les produits de sucrerie et de raffinerie, nous avons été amenés à considérer plusieurs des techniques de filtration tangentielle, à savoir l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration.

I.3.1. Membranes et modules

I.3.1.1. Composition des membranes

- *Membranes organiques*

Les membranes organiques sont fabriquées à partir de matériaux cellulosiques, polyamides, fluorés ou sulfonés. Ces membranes présentent une faible résistance à la température, aux oxydants, aux solvants organiques, et aux tensioactifs. Ces facteurs de

Module	Avantage	Inconvénient
Plan	modification facile	compacité faible: 100-400 m ² /m ³ investissement élevé
Spirale	compacité élevée: 300-1 000 m ² /m ³ volume mort faible investissement faible	débit modéré sensible au colmatage nettoyage difficile
Tubulaire	prétraitement simplifié nettoyage facile	compacité faible: 10-30 m ² /m ³ volume mort élevé investissement élevé
Fibres creuses	compacité élevée: 10 000 m ² /m ³ volume mort faible investissement faible	sensible au colmatage coût de remplacement élevé

Tableau I.8 : Avantages et inconvénients des différents modules d'un point de vue économique (MAUREL, 1993)

Application		Plan	Spirale	Tubulaire	
				organique	minérale
Viscosité	élevée	oui	oui	meilleur	oui
	faible	oui	meilleur	oui	oui
Matières en suspension	élevée	oui	non	meilleur	oui
	faible	oui	meilleur	oui	oui
Température	extrême	oui	non	non	meilleur
pH	extrême	non	non	non	meilleur

Tableau I.9 : Recommandations pour le choix du module en fonction des paramètres physico-chimiques du produit (SHORT, 1995)

restriction limitent leurs utilisations, notamment dans le domaine du traitement des effluents. D'une plus faible durée de vie que les membranes minérales, les membranes organiques nécessitent toutefois un faible coût d'investissement.

- *Membranes minérales*

Une membrane est dite minérale lorsqu'elle est faite à partir de matériaux minéraux inorganiques. Les membranes minérales sont constituées d'un support assurant la résistance mécanique (carbone, alumine, métal) sur lequel sont déposées les couches filtrantes (oxyde métallique, verre, carbone). D'un prix élevé, ces dernières sont capables de supporter des conditions mécaniques, thermiques, et chimiques difficiles.

I.3.1.2. Modules

Quatre types de modules sont couramment proposés:

- module plan où le fluide circule entre deux plaques porte-membrane à l'intérieur desquelles le perméat est drainé,
- module spirale où la membrane est entourée autour d'un tube perforé et creux destiné à collecter le perméat,
- module tubulaire constitué de tubes poreux sur lesquels est fixée la membrane,
- module fibres creuses pouvant être considéré comme des modules de type tubulaire composés de tubes de petits diamètres, les fibres creuses jouant à la fois le rôle de support et de membrane.

Les avantages et les inconvénients économiques des différents modules sont rassemblés dans le Tableau I.8. La compacité exprimée par le rapport de la surface filtrante au volume de l'appareil, le volume mort de l'appareil (en l/m²), la facilité de nettoyage, la facilité de démontage, la sensibilité au colmatage, et le coût d'investissement représentent les critères intervenant dans le choix d'un module.

Le choix de la configuration s'effectue généralement en fonction de la qualité du produit à traiter (Tableau I.9). Il apparaît que les modules tubulaires de type minéral sont utilisables dans toutes les situations. Cependant, compte tenu de leur coût d'investissement, les modules tubulaires minéral peuvent être remplacés par des modules plan, spirale ou tubulaire de type organique lorsque le produit à traiter le permet.

I.3.2. Définitions et principes des technologies membranaires

La définition des technologies à membranes est arbitraire puisque les limites de chaque procédé ne sont pas clairement définies. Néanmoins, elle permet de différencier les techniques membranaires entre elles, suivant les espèces qu'elles sont susceptibles de retenir. La Figure I.11 présente schématiquement les rétentions des différentes membranes par rapport aux impuretés liées à la sucrerie et à la raffinerie. Il faut noter que les espèces ne peuvent ni passer à

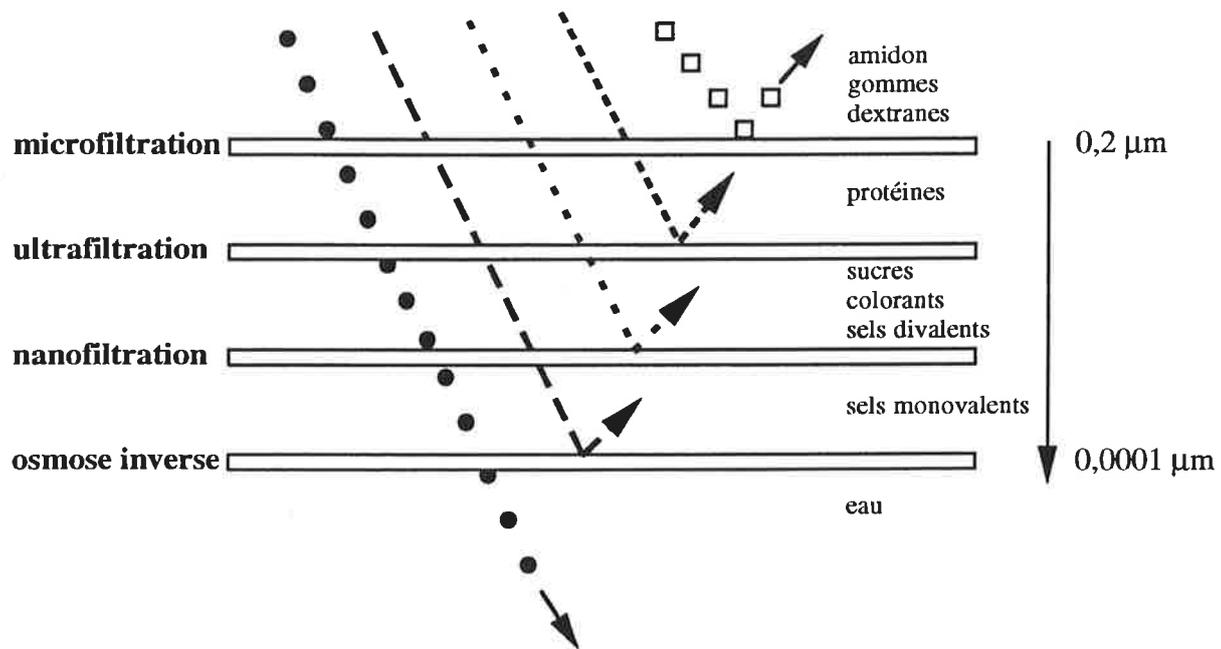


Figure 1.11: Classification des procédés membranaires pour séparer les impuretés de la canne

100%, ni être retenues à 100% par les membranes. Ainsi la membrane d'ultrafiltration utilisée sur les refontes de sucre roux par GRATIUS *et al.* (1995) retient 88% des polysaccharides. Ce résultat est expliqué par la disparité éventuelle des tailles des polysaccharides et la configuration linéaire de certaines molécules de polysaccharides leur permettant de passer à travers les pores de la membrane. En résumé, la Figure I.11 permet simplement d'avoir un aperçu des rétentions membranaires face aux différentes impuretés de la canne.

I.3.2.1. Osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses retenant tous les constituants autres que le solvant. Cette rétention élevée induit une forte pression osmotique que doit vaincre la pression transmembranaire. En osmose inverse, les membranes travaillent donc à une pression supérieure à 30 bar. Contrairement à la microfiltration et à l'ultrafiltration, la sélectivité de la membrane s'effectue en fonction de :

- la différence de solubilité du solvant et des sels,
- la différence des coefficients de diffusion des composés de la solution relativement à la membrane.

L'osmose inverse est appliquée principalement au traitement des eaux.

I.3.2.2. Nanofiltration

Technique récente, la nanofiltration permet la séparation de composants de l'ordre du nanomètre. Les membranes de nanofiltration organiques sont en fait des "mauvaises" membranes d'osmose inverse présentant une "fuite contrôlée" au niveau des ions monovalents. Ainsi, moins pénalisée par la pression osmotique, la nanofiltration nécessite des pressions de travail entre 10 et 30 bar.

Les molécules sont soumises à deux mécanismes de séparation, l'un en rapport avec leurs tailles et l'autre, plus complexe, lié à leurs charges électriques qui ne concerne que les membranes chargées électriquement. En effet, la sélectivité des membranes chargées dépend de la densité de charge des ions qui développent des interactions électrostatiques avec la membrane. Le passage des cations et des anions ne se fait pas indépendamment. Les co-ions divalents de la membrane sont rejetés par répulsion électrostatique, entraînant une rétention plus élevée des contre-ions afin de maintenir l'électroneutralité de part et d'autre de la membrane. Les co-ions monovalents ne sont pas rejetés électriquement. Ce phénomène est appelé effet DONNAN (CARTIER, 1995).

I.3.2.3. Microfiltration et ultrafiltration

Nous avons choisi de regrouper la microfiltration et l'ultrafiltration puisque les mécanismes de transfert mis en œuvre se rapprochent.

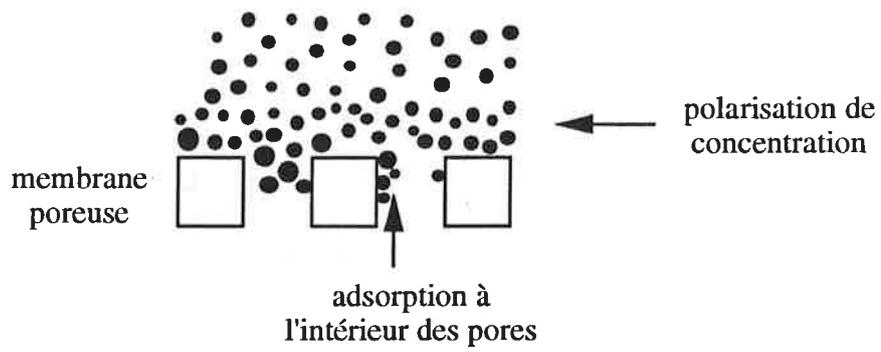


Figure I.12 : Représentation schématique des principaux phénomènes intervenant au niveau de la membrane de micro/ultrafiltration tangentielle (PATEL, 1991)

La microfiltration utilise des membranes poreuses caractérisées par une taille de pores variant entre 0,1 et 10 µm. Ces membranes sont typiquement employées pour clarifier des solutions contenant des matières en suspensions. Dans le cadre de notre étude sur les produits sucrés, la taille de pores maximale utilisée est de 0,2 µm.

Les membranes d'ultrafiltration (porosité de 0,001 à 0,1 µm) sont plus "fermées" que celles de microfiltration. En ultrafiltration, la sélectivité de la membrane est définie par son seuil de coupure (exprimé en Dalton), désignant la masse molaire de la plus grande molécule rejetée à 90%. L'ultrafiltration est employée pour purifier des macromolécules (enzyme, protéine) et également clarifier des solutions.

La sélectivité des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration est commandée par l'effet de tamisage. Il faut cependant tenir compte de la déformation des molécules ou des particules, et d'une éventuelle hétérogénéité des diamètres de pores de la membrane. De plus, au cours de la filtration, certaines espèces peuvent s'adsorber et se déposer sur les pores de la membrane qui devient plus sélective.

Les pressions de travail appliquées sont inférieures à 5 bar en microfiltration et à 10 bar en ultrafiltration. Les vitesses envisageables économiquement au niveau des pompes de circulation se situent entre 3 et 6 m/s.

Pour l'écoulement d'un fluide en milieu poreux, Darcy a établi la relation suivante entre la densité de flux de perméat (J_p en $l \cdot h^{-1} \cdot m^2$) et la pression transmembranaire (P_{tm} en Pa) :

$$J_p = \frac{P_{tm}}{\mu_p * R} \quad [I.6]$$

où μ_p est la viscosité du perméat (Pa.s) et R représente la résistance hydraulique (m^{-1}).

L'application de la loi de Darcy est limitée car elle ne tient pas compte des phénomènes de polarisation, de pression osmotique et d'adsorption, illustrés sur la Figure I.12. A la surface de la membrane, s'établit un gradient de concentration en solutés retenus qui forme une couche de polarisation, créant une résistance supplémentaire. La concentration de molécules à la surface induit une pression osmotique (π en Pa) qui s'oppose à la pression transmembranaire et réduit la force motrice effective (CARRERE et RENE, 1996). Ainsi, une expression plus générale de la loi de Darcy a été développée :

$$J_p = \frac{P_{tm} - \pi}{\mu_p * \Sigma R} \quad [I.7]$$

$$\text{avec } \Sigma R = R_m + R_{cp} + R_{cc} \quad [I.8]$$

où R_m représente la résistance de la membrane (m^{-1}), R_{cp} la résistance due à la couche de polarisation (m^{-1}), et R_{cc} la résistance due au colmatage partiel ou total des pores (m^{-1}).

La loi de Darcy met en évidence que la densité de flux est inversement proportionnelle à la viscosité du fluide. Le brix de la solution sucrée ainsi que sa température ont donc une influence primordiale sur cette densité de flux. L'influence de la pression osmotique est

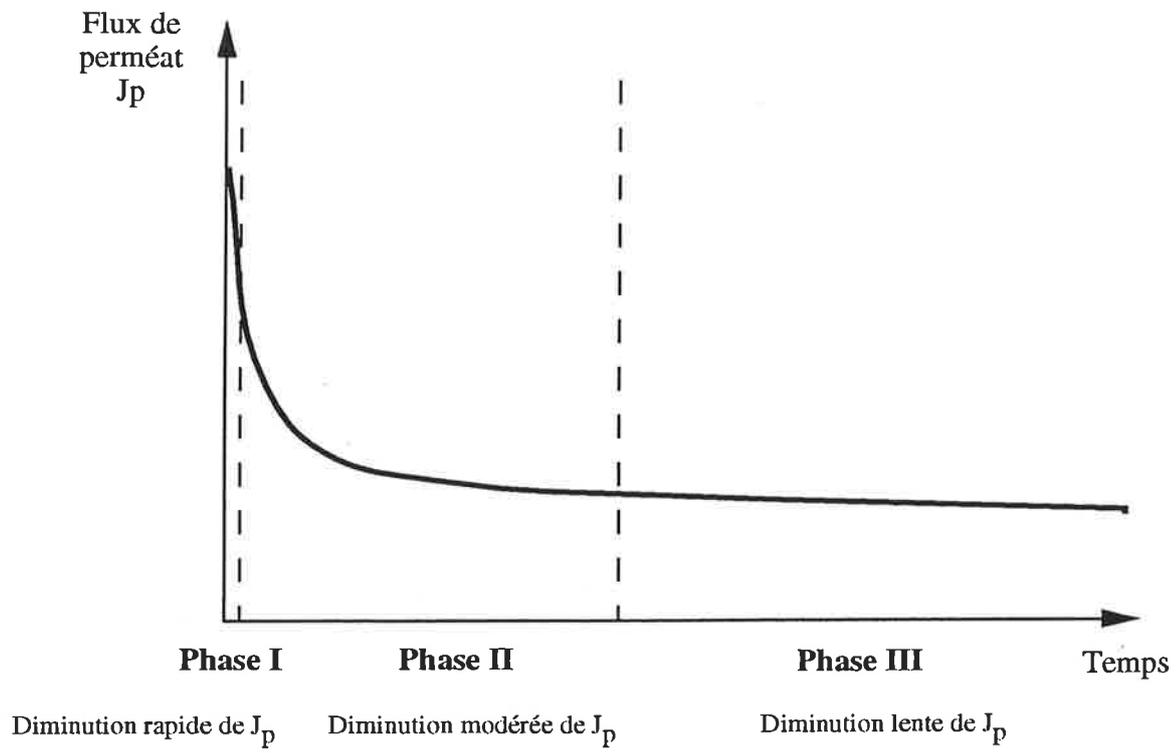


Figure I.13: Evolution théorique du flux de perméat en fonction du temps

considérée comme négligeable en micro/ultrafiltration car les molécules retenues présentent une masse molaire élevée.

I.3.2.4. Limites des performances membranaires

- *Colmatage*

Les procédés membranaires sont limités par la diminution du flux au cours de la filtration (Figure I.13). Cette chute du flux, provoquée par des phénomènes qui se produisent près de la membrane et à sa surface, se produit en 3 phases (PUNIDADAS, 1989) :

- Le flux diminue rapidement pendant la phase I au cours de laquelle se forme la couche de polarisation qui est réversible. La phase I dure moins d'une minute.
- La phase II d'une durée de plusieurs minutes correspond à une diminution modérée du flux. Les solutés retenus se déposent sur la surface membranaire et à l'intérieur des pores. Le dépôt se compacte d'une manière irréversible.
- Le colmatage se poursuit durant la phase III. Le flux diminue lentement sans véritablement se stabiliser.

Le phénomène de colmatage peut être contrôlé en diminuant le flux de perméat, en augmentant la vitesse tangentielle, ou en effectuant une préfiltration de la solution.

- *Consommation énergétique des pompes*

Pour générer un flux de perméat acceptable en filtration tangentielle, il est nécessaire de fournir une pression transmembranaire suffisante grâce à la pompe d'alimentation et un débit de circulation limitant le dépôt de particules sur la surface membranaire. Les besoins énergétiques ramenés au m³ de perméat produit, W, se partagent entre l'énergie nécessaire au pompage de la charge fournie par la pompe d'alimentation (W_a en kWh/m³) et celle correspondant à la circulation du fluide dans la boucle apportée par la pompe de circulation (W_c en kWh/m³) (MAUREL, 1992) :

$$W_a = \frac{Q_a * P_e * \rho}{3,67 * \xi * Q_p} \text{ et } W_c = \frac{Q_c * \Delta P * \rho}{3,67 * \xi * Q_p} \quad [L9] \text{ et } [I.10]$$

où P_e (MPa) est la pression d'entrée, ΔP (MPa) la perte de charge

Q_a (m³/h) le débit d'alimentation, Q_c (m³/h) le débit de circulation, Q_p (m³/h) le débit de perméat ρ masse volumique du fluide (kg/m³) et ξ le rendement de la pompe d'alimentation ou de circulation que l'on supposera égal à 1.

A l'échelle industrielle, il s'agit donc de minimiser la consommation énergétique tout en limitant le colmatage et en conservant un flux de perméat élevé. Il s'avère qu'en filtration tangentielle, W_a est négligeable devant W_c (MAUREL, 1992).

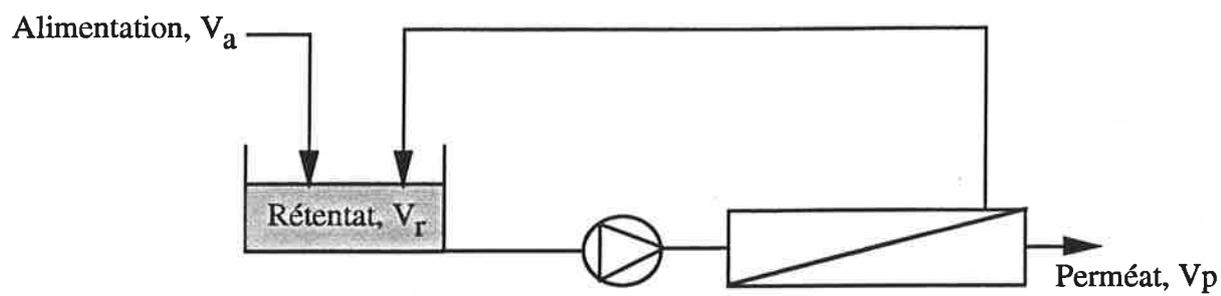


Figure I.14: Procédé discontinu alimenté de filtration tangentielle

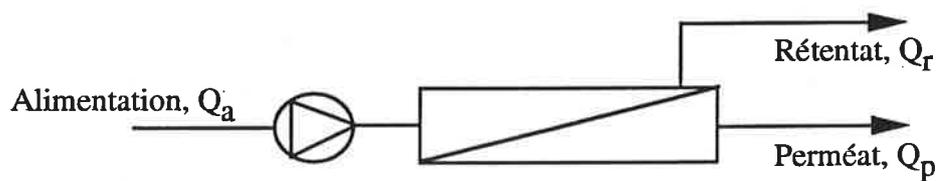


Figure I.15: Procédé continu de filtration tangentielle

I.3.3. Fonctionnement des systèmes de filtration tangentielle

Une opération de filtration vise à purifier un produit (la fraction recherchée est le perméat) comme lors d'une clarification, ou à concentrer l'un des constituants du produit (la fraction recherchée est le rétentat). Dans le premier cas, il s'agit de récupérer un volume de perméat maximal par rapport au volume d'alimentation. Dans le second cas, l'objectif est de concentrer le constituant dans un volume de rétentat minimal par rapport au volume d'alimentation. Ces deux objectifs introduisent la notion de ratio de volume entre l'alimentation et le perméat, ou entre l'alimentation et le rétentat.

I.3.3.1. Mode discontinu et mode continu

On distingue deux systèmes de filtration, à savoir le système discontinu, et le système continu (ou de production) illustrés sur les Figures I.14 et I.15. Dans le mode discontinu, le rétentat est recyclé dans le bac d'alimentation alors que le perméat est extrait. Le mode discontinu peut être de type alimenté tel que sur la Figure I.14, ou non alimenté. Dans ce cas, le volume initial est égal au volume d'alimentation. Le discontinu alimenté présente l'avantage de travailler avec des volumes importants dans un bac de capacité réduite.

- *Définition du facteur de réduction volumique*

Les modes discontinu et continu introduisent la notion de facteur de réduction volumique (FRV) défini de la manière suivante:

- $FRV = V_a / V_r$ en mode discontinu [I.11]

V_a et V_r représentent les volumes d'alimentation et de rétentat.

- $FRV = Q_a / Q_r$ en mode continu [I.12]

Q_a et Q_r sont les débits d'alimentation et de rétentat. Le volume mort de l'installation est négligé.

- *Incidence du facteur volumique sur le procédé de filtration tangentielle*

Le facteur de réduction volumique a une influence importante sur le flux: le fait de concentrer les espèces retenues par la membrane entraîne une diminution du flux. Une unité industrielle de filtration tangentielle travaille toujours à un FRV largement supérieur à 1. Quelques auteurs se sont intéressés à la modélisation du procédé batch en ultrafiltration (GOODING, 1991; RENE *et al.*, 1995; TEKIC *et al.*, 1996). Cependant, la majorité des travaux expérimentaux consistent souvent à étudier le colmatage induit par la filtration d'un fluide modèle en recyclage total à l'échelle pilote, c'est à dire à un FRV de 1, sans tenir compte du contexte industriel. A la prise en compte du FRV, s'ajoutent les problèmes de variabilité des produits industriels qui rendent les essais pilote indispensables sur site en vue d'un dimensionnement fiable (BUCKLEY *et al.*, 1992; RENARD *et al.*, 1995). Ces points critiques sont très rarement abordés dans la littérature. Il est certain que les essais batch peuvent s'avérer

Mode discontinu	Mode continu
<p>plus flexible</p> <p>moins de surface nécessaire</p> <p>capacité de stockage plus importante</p> <p>temps de séjour plus élevé</p> <p>coût d'investissement plus faible</p>	<p>mieux adapté à une alimentation continue</p> <p>surface réduite par le nombre d'étage</p> <p>capacité de stockage plus faible</p> <p>temps de séjour plus faible</p> <p>coût de fonctionnement plus faible</p>

Tableau I.10 : Avantages et inconvénients du système discontinu par rapport au système continu (SHORT, 1995)

particulièrement fastidieux lorsque le volume mort du pilote est trop fort par rapport au débit de perméat. Ainsi, 14 h de microfiltration de refontes de sucre roux à 60 brix sont nécessaires à PUNIDADAS *et al.* (1990) pour atteindre FRV 5. Sur des sirops de glucose et de fructose, RENARD *et al.* (1995) ont mis en évidence, à partir de 30 essais d'ultrafiltration avec des membranes Carbosep TECH-SEP d'une durée entre 8 et 20 h :

- l'incidence du FRV sur le flux de perméat qui diminue nettement avec l'augmentation du FRV,
- une loi de filtration expérimentale décroissante du flux de perméat en fonction du FRV de type logarithmique avec a et b constants :

$$J_p = a - b \cdot \ln(\text{FRV}) \quad [\text{I.13}]$$

Cette loi expérimentale reliant le flux au FRV a été développée par TECH-SEP à partir du modèle du gel en ultrafiltration où (MAUREL, 1992) :

$$J_{\text{lim}} = K \cdot \ln(C_g / C_a) \quad [\text{I.14}]$$

J_{lim} représente le flux limite qui est indépendant de :

- la pression transmembranaire,
- des caractéristiques de la membrane.

C_a est la concentration du soluté dans l'alimentation et C_g la concentration de gel. K (m/s) correspond au coefficient de transfert de matière. Lorsqu'on suppose une rétention en soluté de 100%, FRV est égal à C_r / C_a , C_r étant la concentration du soluté dans le rétentat. Finalement, dans ces conditions particulières, J_{lim} est une fonction du type $a - b \cdot \ln(\text{FRV})$.

Inspirée du modèle du gel, cette loi de filtration est en fait expérimentale puisqu'elle ne s'applique pas dans le cas où la pression transmembranaire a une incidence directe sur le flux. Cette loi expérimentale reliant le flux au FRV a également été utilisée pour la clarification du jus de pomme par ultrafiltration (HEATHERBELL *et al.*, 1977; CONSTENLA et LOZANO, 1997).

• Choix du mode de fonctionnement

Selon les contraintes techniques et économiques de l'unité industrielle, un procédé discontinu ou continu est choisi (Tableau I.10). Chaque mode présente ses avantages et ses inconvénients. Difficilement conciliables avec une alimentation continue, le système discontinu nécessite une forte capacité de stockage mais une surface membranaire moindre que le mode continu. En mode discontinu, au fur et à mesure que le FRV augmente jusqu'au FRV final, le flux de perméat à travers la membrane diminue régulièrement. En mode continu, la membrane travaille constamment au FRV final et ses performances sont donc plus faibles qu'en mode discontinu. Pour cette raison, en mode continu, il est plus avantageux de travailler en multi-étagé où le FRV augmente à chaque étage. En fait, le mode discontinu est un mode continu avec un nombre d'étages infinis.

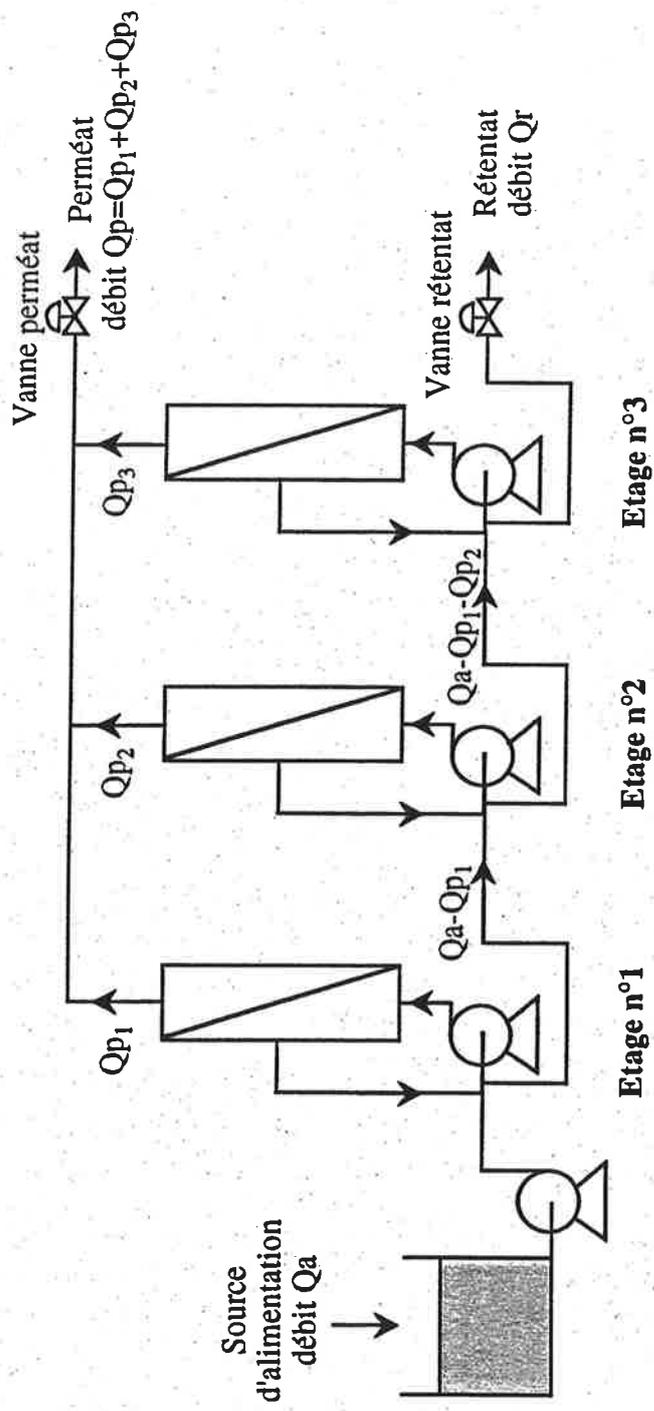


Figure I.16: Système continu à 3 étages

I.3.3.2. Fonctionnement d'un système multi-étagé industriel

La Figure I.16 représente un système de filtration à 3 étages. Alors que le premier étage est alimenté par le produit original, le rétentat du premier étage alimente les modules du second étage et ainsi de suite. Le produit filtré, à savoir le perméat, est récupéré de chaque étage. Le débit de perméat de l'unité doit être maintenu constant en dépit du colmatage progressif des membranes. Pour vaincre ce colmatage, la "vanne perméat" représentée sur la Figure I.16 est progressivement ouverte. Le débit de rétentat est ajusté en fonction du débit de perméat de manière à obtenir le FRV souhaité, au moyen de la "vanne rétentat".

- *Calcul du FRV en multi-étagé*

En système multi-étagé, on peut calculer le FRV auquel fonctionne chaque étage :

par définition: $FRV = Qa / Qr$

- étage n°1 $FRV_1 = Qa / (Qa - Qp_1)$ [I.15]

- étage n°2 $FRV_{2(app)} = (Qa - Qp_1) / (Qa - Qp_1 - Qp_2)$ [I.16]

- étage n°3 $FRV_{3(app)} = (Qa - Qp_1 - Qp_2) / Qr$ [I.17]

$FRV_{2(app)}$ et $FRV_{3(app)}$ représentent pour les étages n°2 et 3 des FRV "apparents". En effet, comme l'alimentation de l'étage n°2 est le rétentat de l'étage n°1, l'étage n°2 travaille, par rapport à l'alimentation, à un FRV égal à $FRV_1 * FRV_2$. De même, l'étage n°3 travaille réellement à un FRV égal à $FRV_1 * FRV_2 * FRV_3$. Finalement, cela conduit pour chaque étage à :

- étage n°1 $FRV_1 = Qa / (Qa - Qp_1)$

- étage n°2 $FRV_2 = Qa / (Qa - Qp_1 - Qp_2)$

- étage n°3 $FRV_3 = Qa / Qr$

A l'échelle pilote, il est difficilement concevable de reproduire ce fonctionnement multi-étagé travaillant à des $FRV_{(app)}$ car cela implique l'utilisation d'un pilote semi-industriel comme celui utilisé par CREES *et al.* (1986) à 4 étages mettant en œuvre une surface totale membranaire de 10,4 m². A partir du produit initial, on peut appliquer à l'échelle pilote directement le FRV réel en une seule étape.

- *Contribution du débit d'un étage à celui de l'installation*

Afin de prendre en compte la contribution de chaque étage au débit global Qp de l'installation à n étages, on définit des coefficients z_i liés au pourcentage de débit de l'étage i :

$$z_i = \frac{Qp_i}{Qp} = \frac{Qp_i}{\sum_{i=0}^{i=n} Qp_i} \quad [I.18]$$

En considérant une installation à 3 étages puis les définitions de FRV_1 , FRV_2 et FRV_3 , on obtient les relations suivantes :

$$z_1 = \frac{FRV_1 - 1}{FRV_1} * \frac{FRV_3}{FRV_3 - 1} \quad [I.19]$$

$$z_2 = \frac{FRV_2 - 1}{FRV_2} * \frac{FRV_3}{FRV_3 - 1} - z_1 \quad [I.20]$$

$$z_3 = 1 - z_1 - z_2 \quad [I.21]$$

- Répartition de la surface membranaire

Concernant la répartition de la surface membranaire par étage, il est plus intéressant économiquement que la surface installée diminue lorsque le FRV augmente puisque les performances membranaires sont d'autant plus élevées que le FRV est faible. Cependant, dans le cas des membranes TECH-SEP Kerasep, celles-ci sont agencées dans des modules représentant une surface totale de 8, 12, 16 ou 24 m² ce qui limite le degré de liberté au niveau de la répartition membranaire par étage. En pratique, il faut veiller à ce que les étages soient montés d'une manière identique pour réduire les frais d'équipement et d'ingénierie. Par ailleurs, le nombre d'étage est en fait limité par les coûts d'investissement et de fonctionnement puisque cela nécessite des pompes de circulation supplémentaires à chaque étage. En général, les installations industrielles sont limitées à 4 étages.

I.3.4. Conclusion

Les techniques de filtration tangentielle que sont l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration permettent de séparer des espèces de tailles diverses. Selon le produit à traiter, il apparaît nécessaire de choisir judicieusement le seuil de coupure, la nature et la configuration de la membrane pour obtenir les meilleures performances quantitatives et qualitatives souhaitées, malgré son colmatage. Les essais de filtration tangentielle à l'échelle pilote doivent se rapprocher du fonctionnement d'une future installation industrielle qui travaille soit en mode batch, soit en mode continu sur plusieurs étages.

I.4. UTILISATION DES TECHNIQUES MEMBRANAIRES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE

Les procédés de fabrication en sucrerie et raffinerie de canne s'appuient sur des techniques de séparation entre le saccharose et les impuretés. La séparation par membranes pourrait donc concurrencer certains procédés conventionnels de la sucrerie et de la raffinerie, comme le remarquaient NIELSEN *et al.* en 1982. Un bref historique de l'évolution de la filtration sur membrane en sucrerie de 1970 à 1989 a été exposé par PUNIDADAS (1990). Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la filtration membranaire des différents produits de la sucrerie et de la raffinerie. Finalement, les études concernant l'ultrafiltration du jus de canne ont été concrétisées par l'installation d'une unité industrielle d'ultrafiltration à la sucrerie de Puneene à Hawaï (KWOK, 1996).

	Dextranes	Cendres	Couleur	Turbidité	Amidon
Elimination (%)	>99	>98	>99	>98	>90

Tableau I.11 : Efficacité du procédé ABC pour l'élimination des impuretés après cristallisation (WILLETT, 1997)

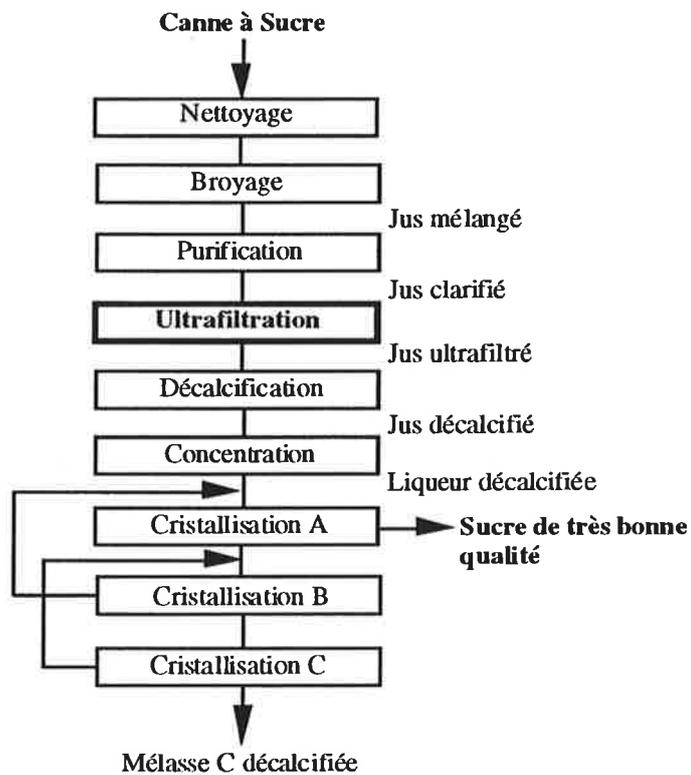


Figure I.17: Nouveau Procédé Applexion (NAP) en sucrerie de canne: Production de sucre de très bonne qualité (HERVE *et al*, 1995)

	Alimentation	Perméat	Elimination (%)
Coloration (UI)	11 600	11 400	1,7
Turbidité (UNT/brix)	16,90	0,07	99,6
Amidon (mg/kgMS)	560	300	46,4
Dextranes (mg/kgMS)	620	120	77,4

Tableau I.12 : Elimination des impuretés du jus de canne par ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD (SASKA *et al*, 1995)

I.4.1. Développement de la filtration tangentielle en sucrerie de canne

I.4.1.1. Ultrafiltration du jus mélangé (procédé ABC)

Le procédé ABC développé par HONIRON (USA) permet de fabriquer directement du sucre blanc en sucrerie (WILLETT, 1997). Le procédé ABC comprend trois phases successives:

- un tamisage à 50 µm du jus à la sortie des moulins pour éliminer les bagacillo (poussières de bagasse),
- une clarification utilisant des membranes organiques de type fibres creuses avec une porosité comprise entre 0,1 et 0,2 µm,
- une adsorption sur des résines macroporeuses à structure styrénique divinylbenzène afin d'éliminer les odeurs, la couleur et les autres non-sucre.

L'efficacité du procédé ABC en terme d'élimination des impuretés dans le sucre par rapport au jus initial est mise en évidence dans le Tableau I.11. Récupérant 99,6% du sucre dans le perméat avec un système de diafiltration, WILLETT ne révèle cependant pas les performances quantitatives des membranes organiques à fibres creuses. La coloration finale du sucre est de 35 UI ce qui est beaucoup plus faible que la coloration moyenne à 3 000 UI. Les coûts de fonctionnement de l'unité complète s'élevaient à 0,2 F/kg de sucre. Une installation industrielle appliquant le procédé ABC devrait démarrer en 1997 dans une sucrerie Américaine.

Ce procédé a l'avantage de supprimer l'étape de clarification conventionnelle qui consomme des produits chimiques et génèrent des boues.

I.4.1.2. Ultrafiltration du jus clarifié (procédé NAP)

Le procédé NAP (NEW APPLEXION PROCESS) permet également de fabriquer directement dans la sucrerie du sucre roux de très bonne qualité (HERVE *et al*, 1995). Dans ce procédé, le jus de canne clarifié est ultrafiltré puis décalcifié avant évaporation (Figure I.17). L'ultrafiltration élimine le trouble à 99,6% et retient partiellement les impuretés de haut poids moléculaire telles que l'amidon (46,4%) et les dextrans (77,4%), comme l'indique le Tableau I.12. La décalcification assure l'élimination des ions calcium et magnésium du jus ultrafiltré. Bien que cette étape ne soit pas indispensable dans le procédé NAP, elle est parfaitement justifiée au point de vue économique puisqu'elle permet une réduction de l'entartrage des évaporateurs, de la consommation de vapeur et des produits de nettoyage, ainsi que de la fréquence des arrêts de la sucrerie. De plus, l'élimination du calcium devient nécessaire lorsqu'on souhaite récupérer par chromatographie le saccharose contenu dans la mélasse.

L'unité industrielle de Puunene à Hawaï intégrant le procédé NAP avec 940 m² de membranes minérales KERASEP 300 kD fournies par TECH-SEP fonctionne depuis 1995 (Figure I.18). L'installation d'ultrafiltration qui comprend 3 étages, permet de récupérer 90%

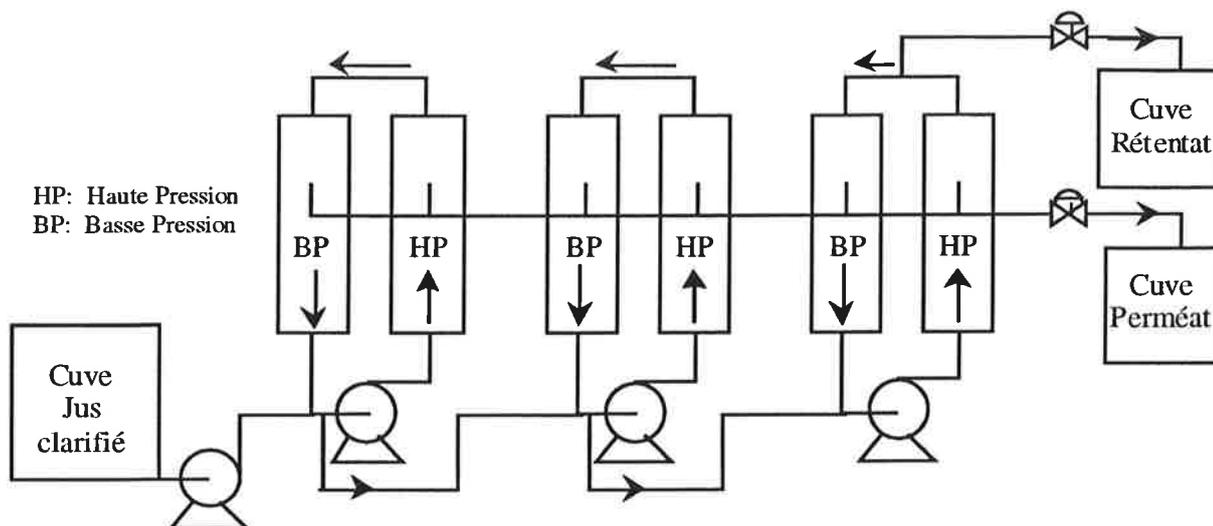


Figure I.18 : S ystème d' ultrafiltration à 3 ét ages ins tallé à la su crerie d'Hawaiï (d'après KWOK, 1996)

Produit	Coloration (UI)	
	Sans ultrafiltration	Avec ultrafiltration
Jus clarifié	9 000	7 000
Sirop	13 640	8 000
Sucre A	890	500
Sucre B	15 180	5 310

Tableau I.13 : Comparaison des colorations des produits avec et sans ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD dans la sucrerie d'Hawaiï (d'après KWOK, 1996)

	Produits	Procédé standard	Avec ultrafiltration
Coloration (UI)	Sirop	14 200	14 300
	Sucre claircé	1 060	294
Cendres (mg/100g MS)	Sucre claircé	45	28

Tableau I.14 : Caractéristiques des produits issus du procédé standard et du procédé intégrant l'ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD à l'échelle pilote (SASKA *et al.*, 1995)

du jus initial (soit un facteur de réduction volumique de 10) dans le perméat avec une turbidité réduite de plus de 99% (KWOK, 1996). La pureté du jus augmente de 0,65 alors que la couleur du jus diminue de 10 à 15%. Contenant la majorité des impuretés, le rétentat qui représente 10% du jus initial est recyclé au niveau de la clarification dans un clarificateur spécifique. Le rôle bénéfique de l'ultrafiltration se manifeste dans la suite des opérations de purification, notamment à l'évaporation où la réduction de couleur atteint 40%, et à la cristallisation dont la durée est réduite de 15 min sur la cuite A et de 30 min sur la cuite B. La coloration des sucres cristallisés obtenus diminue de 44% (sucre A) et de 65% (sucre B) par rapport aux sucres issus du procédé standard (Tableau I.13). Ces résultats sont confirmés à l'échelle pilote par KISHIHARA *et al.* (1989), et SASKA *et al.* (1995). Ainsi, KISHIHARA a mis en évidence que les sirops ultrafiltrés à 0,05 μm cristallisaient plus rapidement que le sirop conventionnel. SASKA *et al.* (1995) se sont intéressés à l'aspect qualitatif de la cristallisation après ultrafiltration (Tableau I.14). Ils constatent que la qualité du sucre est considérablement améliorée avec le procédé d'ultrafiltration. A partir de sirops de coloration identique, la coloration du sucre est réduite de 72% grâce à l'ultrafiltration qui tend à retenir les colorants de masse molaire élevée préférentiellement occlus dans le cristal (VACCARI, 1996). De plus, on observe une réduction des cendres de 38% avec la même procédure de clairçage.

Le procédé NAP peut être complété par une refonte du sucre qui est alors, soit décolorée sur résines de 200 à 40 UI pour produire du sucre liquide, soit cristallisée pour produire directement un sucre blanc de couleur inférieure à 30 UI (HERVE *et al.*, 1995). L'autre option envisagée consiste à décolorer le perméat d'ultrafiltration sur résine ou sur une membrane organique de type spiralé avec un seuil de coupure de 2,5 kD (SASKA *et al.*, 1995). Concernant cette dernière alternative, il est nécessaire de procéder à une diafiltration afin de réduire les pertes en saccharose retenu dans le rétentat, estimées à 1,5% en ajoutant au rétentat le même volume d'eau.

En conclusion, on retiendra que le procédé NAP donne l'opportunité de fabriquer directement du sucre raffiné en sucrerie de canne, tout en améliorant considérablement l'évaporation et l'épuisement des mélasses. Cependant, les coûts d'investissement et de fonctionnement élevés peuvent limiter le développement du procédé NAP en sucrerie. SASKA *et al.* (1995) ont évalué le coût d'investissement d'une installation d'ultrafiltration sur du jus de canne clarifié à 525 $\text{F}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{jour}^{-1}$ dont 195 correspondent au prix des membranes estimé à 6 500 F/m^2 . L'estimation et la répartition des coûts opératoires sont détaillées dans le Tableau I.15. Au point de vue économique, la surface membranaire installée ainsi que la consommation électrique constituent donc les points critiques de la réalisation d'une installation industrielle d'ultrafiltration sur le jus de canne clarifié.

I.4.1.3. Prétraitement des mélasses par ultrafiltration

En sucrerie, le saccharose restant dans la mélasse de canne (pureté moyenne de 40) est vendu sous forme de mélasse à un prix inférieur de 75 à 80% aux Etats-Unis à celui du sucre

	Coûts opératoires (F/ tonne de sucre)	Contribution au coût opératoire total (%)
Dépréciation des membranes	32,3	52,9
Remplacement des membranes (tous les 6 ans)	15,9	26,1
Electricité	12,4	20,3
Produits de nettoyage	0,4	0,7

Tableau I.15 : Estimation et répartition des coûts opératoires d'une installation d'ultrafiltration utilisant des membranes Kerasep 300 kD sur du jus clarifié pour une campagne de 90 jours (SASKA *et al.*, 1995)

brut. Moyennant un prétraitement éliminant les matières en suspension ainsi que les ions calcium, la séparation par exclusion d'ions permet de récupérer au moins 85% du saccharose des mélasses de canne à une pureté de 85. L'ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD a été envisagée sur les mélasses B à 40 brix et 90°C pour éliminer les matières responsables du trouble (SASKA, 1995). Un flux de $60 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ a été enregistré après 120 min de filtration révélant un colmatage plus important que sur le jus de canne où la concentration en matières colloïdales est plus faible. Il est donc plus rentable d'effectuer l'ultrafiltration sur le jus de canne plutôt que sur les mélasses, même si le volume de produit à traiter est supérieur (NIELSEN *et al.*, 1982).

I.4.2. Etudes sur le traitement par filtration tangentielle des produits de la raffinerie

En raffinerie, circulent les mêmes impuretés qu'en sucrerie, mais en plus faible proportion. Dans ce contexte, les procédés à membranes ont été introduits afin de simplifier le schéma traditionnel de raffinage, d'améliorer son efficacité en terme de récupération de sucre et de diminuer le volume des effluents de résine de décoloration.

I.4.2.1. Traitement des refontes de sucre roux

L'utilisation des membranes pour purifier les refontes de sucre roux vise à remplacer l'affinage et la clarification qui éliminent efficacement 75% de la couleur d'entrée. Les études menées sur les refontes de sucre roux montrent que la microfiltration et l'ultrafiltration conduisent respectivement à une réduction moyenne de 10% et 20% de la couleur entrant. La turbidité est environ réduite de 90% (microfiltration) et de plus de 95% (ultrafiltration) (TATOUD, 1997). Ces performances qualitatives mettent en évidence que les procédés de micro/ultrafiltration ne permettent pas de remplacer l'affinage et la clarification classiques. La micro/ultrafiltration pourrait être complétée par une décoloration sur résines échangeuses d'ions (DECLoux *et al.*, 1992). Néanmoins, tout comme sur le jus de canne, l'ultrafiltration retient plus de 85% des polysaccharides présents dans le sucre roux (GRATIUS *et al.*, 1995). Cependant, ces essais de micro/ultrafiltration sont généralement réalisés en recyclage total, sans tenir compte de l'incidence du FRV sur le flux ou la qualité de perméat. On peut difficilement envisager un FRV inférieur à 10 entraînant 10% de perte en saccharose dans le rétentat.

Il est recommandé de travailler à un brix se rapprochant le plus possible de 68 pour réduire les coûts supplémentaires au niveau de l'évaporation. Cependant, la viscosité d'une telle solution limite les flux, même en filtrant à des températures élevées. D'après Punidadas *et al.* (1990), la densité de flux se stabilise à $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur des membranes Membralox (0,1-1,4 μm) en travaillant à 80°C, 60 brix, et en recyclage total.

I.4.2.2. Traitement des sirops de basse pureté

Le traitement des égouts de cristallisation de basse pureté par filtration tangentielle a été suggéré par quelques auteurs (PATEL, 1991; SASKA, 1995; JUSCZAK, 1996). Sans préciser l'origine exacte des produits dans la raffinerie, ces auteurs rapportent que l'ultrafiltration permet d'éliminer les polysaccharides, et le trouble, et de réduire la viscosité des sirops de basse pureté, entraînant un meilleur épuisement des eaux mères au moment de la cristallisation. Aucune information n'est donnée sur les flux. Cependant, selon les travaux réalisés par KISHIHARA *et al.* (1983), il s'avère que l'ultrafiltration sur l'égout d'affinage conduit à un flux 4 fois plus faible qu'avec la refonte de sucre roux, en utilisant les mêmes conditions opératoires. Ceci s'explique par la plus forte concentration d'impuretés contenues dans l'égout d'affinage.

I.4.2.3. Traitement des effluents de résine de décoloration

Les éluats de régénération des résines de décoloration constituent une source de pollution importante pour l'environnement puisque ces effluents sont fortement concentrés en sel et en matières organiques. Les procédés à membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration ont été envisagés pour diviser l'effluent en deux parties: une partie diluée réutilisable en tant que régénérant, et une autre fortement concentrée en colorants dans un volume réduit ce qui facilite son traitement.

Les travaux de WILSON et PERCIVAL (1990) montrent que l'ultrafiltration n'élimine que 45% de la matière organique dans la portion traitée représentant 40% du volume total d'éluat. Les membranes d'ultrafiltration ne sont donc pas suffisamment serrées pour retenir les colorants.

Le traitement par nanofiltration sur membrane organique tubulaire conduit à une réduction de 30% du volume d'effluent et de 60% de la consommation en sel (MEADOWS et WADLEY, 1992). D'après les essais pilote, WADLEY *et al.* (1995) prévoient un flux moyen de 102 l.h⁻¹.m² en travaillant à un facteur de réduction volumique de 3,6, pour une température de 70°C, une pression de 30 bar et une vitesse de circulation de 1,6 m/s. En installant une surface membranaire de 31 m² pour traiter 80 m³/jour, le retour sur investissement est estimé à 2 ans. Néanmoins, aucun traitement spécifique n'est prévu pour le rétentat qui contient toute la matière organique polluante.

I.4.3. Conclusion

Deux nouveaux procédés élaborés à partir de la filtration tangentielle ont été récemment introduits en sucrerie de canne :

- le procédé ABC développé par HONIRON avec une microfiltration du jus mélangé,
- le procédé NAP proposé par APPEXION avec une ultrafiltration du jus clarifié.

Ces deux procédés permettent de fabriquer directement du sucre de faible couleur. La sucrerie d'Hawaï utilise depuis 1994 le procédé NAP. L'objectif final du procédé NAP est d'intégrer une chromatographie pour récupérer le saccharose de la mélasse.

En raffinerie, les refontes de sucre roux, les sirops de basse pureté et les éluats de résines de décoloration ont été traités sur des membranes de différentes porosités. Il a été constaté que la micro/ultrafiltration tangentielle ne pouvait remplacer l'affinage et l'épuration conventionnels de la raffinerie car la décoloration n'est pas satisfaisante. L'ultrafiltration des produits de basse pureté conduirait à un meilleur épuisement des mélasses, mais donnerait de faibles flux par rapport aux refontes de sucre roux. Le traitement des éluats de régénération par nanofiltration paraît techniquement et économiquement envisageable.

I.5. CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette étude bibliographique, nous avons dans un premier temps exposé les nombreuses techniques traditionnelles de purification mises en œuvre en sucrerie et raffinerie de canne. Les impuretés issues de la canne ou générées par le procédé de fabrication ont été caractérisées. Les éléments techniques et économiques liés aux procédés de filtration tangentielle ont ensuite été présentés. Finalement, nous avons développé les récentes études menées sur les diverses utilisations des membranes dans le domaine de la canne à sucre.

Cette présentation bibliographique souligne l'intérêt que suscitent les technologies membranaires à la fois en sucrerie et en raffinerie. Néanmoins, on n'enregistre à l'heure actuelle qu'une seule installation industrielle, se rapportant à l'ultrafiltration du jus de canne, ce qui témoigne des limites des procédés à membranes pour véritablement concurrencer et remplacer, ou améliorer les techniques conventionnelles.

Il est donc essentiel dans la recherche des applications potentielles des technologies à membranes de tenir compte des contraintes et des faiblesses technico-économiques des procédés de purification en place. Cette recherche ne pourrait évidemment aboutir sans la compréhension et la maîtrise de la filtration tangentielle.

Suite à cette étude bibliographique, nous suggérons, en faisant appel à l'ensemble des techniques de filtration tangentielle (micro/ultra/nanofiltration), de traiter 4 types de produits, à savoir :

- le jus de canne clarifié de la sucrerie dont l'ultrafiltration facilite considérablement le raffinage d'après le procédé NAP,
- la refonte de sucre roux pour supprimer l'affinage et l'épuration,
- les produits de basse pureté de la raffinerie dans lesquels sont concentrées toutes les impuretés,
- les éluats de régénération de résine de décoloration qui sont polluants pour l'environnement et gênent le développement des résines adsorbantes.

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1. MEMBRANES	33
II.1.1. Membranes minérales.....	33
II.1.2. Membrane organique.....	34
II.2. INSTALLATIONS PILOTE	34
II.2.1. Pilotes de laboratoire.....	34
II.2.2. Pilotes sur site industriel.....	35
II.2.2.1. Pilote de micro/ultrafiltration.....	35
II.2.2.2. Pilote de nanofiltration.....	36
II.3. METHODOLOGIE DES ESSAIS DE FILTRATION TANGENTIELLE ...	37
II.3.1. Définition des critères de performance.....	37
II.3.1.1. Critères quantitatifs.....	37
II.3.1.2. Critères qualitatifs	38
II.3.1.3. Consommation électrique des pompes de circulation	39
II.3.2. Procédures de démarrage.....	39
II.3.2.1. Démarrage avec les membranes minérales.....	40
II.3.2.2. Démarrage avec les membranes organiques.....	40
II.3.3. Essais en mode discontinu alimenté.....	40
II.3.4. Essais en mode discontinu avec diafiltration	41
II.3.5. Essais en mode continu.....	41
II.3.6. Nettoyage des membranes.....	41
II.4. PROCEDURES ANALYTIQUES	42
II.4.1. Brix	42
II.4.2. Densité optique et coloration	42
II.4.2.1. Mesure de la concentration des colorants des éluats de régénération.....	42
II.4.2.2. Mesure de la coloration des produits sucrés.....	43
II.4.3. Turbidité.....	43
II.4.4. Pureté	44
II.4.5. Conductivité et cendres conductimétriques.....	44
II.4.5.1. Conductivité des éluats de décoloration.....	44
II.4.5.2. Cendres conductimétriques.....	44
II.4.6. Viscosité.....	44
II.5. TESTS DE CRISTALLISATION	45
II.5.1. Objectif	45
II.5.2. Description de la microcuite.....	45
II.5.3. Mise au point de la conduite de cristallisation.....	46
II.5.3.1. Conduite de la cuisson	46
II.5.3.2. Turbinage et empâtage	47
II.6. CONCLUSION	47

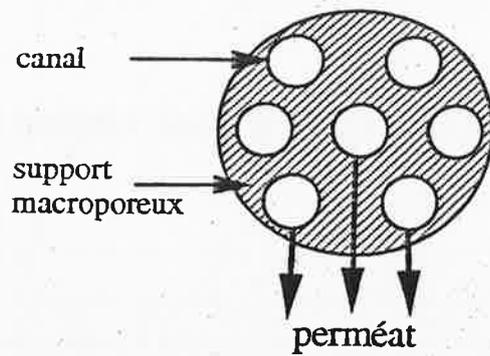


Figure II.1 : Coupe transversale d'une membrane minérale tubulaire Kerasep à 7 canaux

Membrane Kerasep	0,2 μm	0,1 μm	300 kD	15 kD
Matériau de la couche active	TiO ₂	ZrO ₂ -TiO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
Perméabilité à l'eau (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	12 000-18 000 (7c) 7 000-13 000 (19c)	9 000-15 000 (7c) 7 000-13 000 (19c)	1 600-2 400 (7 et 19c)	600-1 000 (7 et 19c)

c: canaux

Tableau II.1 : Caractéristiques des membranes Kerasep données par le constructeur TECH-SEP

Les perméabilités sont mesurées à 25°C et 4 bar.

Longueur (m)	Nombre de canaux	Diamètre de canaux (mm)	Surface (m ²)	Débit de circulation à V _t =1 m/s (m ³ /h)
0,856	7	4,5	0,08	0,40
0,856	19	2,5	0,12	0,34
1,178	19	3,5	0,24	0,66

Tableau II.2 : Géométrie et surface des membranes Kerasep TECH-SEP utilisées

Ce second chapitre comprend l'ensemble des systèmes expérimentaux mis en œuvre pour la réalisation des essais de filtration tangentielle et de cristallisation. Après la description des membranes mises à notre disposition, nous précisons les caractéristiques et le fonctionnement des unités pilote de filtration tangentielle, ainsi que la démarche expérimentale générale associée. Les méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des différents produits sont également développées. Finalement, nous exposerons la méthodologie des essais de cristallisation que nous avons spécifiquement mise au point.

II.1. MEMBRANES

L'efficacité et le coût d'un procédé de séparation membranaire reposent sur le choix approprié du type de module, du seuil de coupure, et du matériau caractérisant la membrane. Ce choix s'opère principalement en fonction du produit à traiter ainsi que des espèces à séparer.

II.1.1. Membranes minérales

D'une grande résistance physico-chimique, les membranes minérales sont capables de supporter des conditions de travail difficiles, à savoir des pH extrêmes (entre 0 et 14) et des températures élevées (jusqu'à 98°C), ce qui permet un nettoyage efficace (TECH-SEP, 1996). Ces membranes d'un coût relativement important sont caractérisées par une durée de vie de plusieurs années.

Concernant la micro-, ultra- ou nanofiltration des solutions sucrées, nous avons opté pour des membranes céramiques tubulaires multicanal fabriquées par TECH-SEP (France), représentées schématiquement sur la Figure II.1. Les membranes céramiques de micro/ultrafiltration (0,2 µm, 0,1 µm, 300 kD et 15 kD) sont commercialisées sous la dénomination Kerasep alors que les membranes céramiques de nanofiltration sont actuellement en cours de développement. Ces membranes présentent une structure composite et asymétrique. Sur le support macroporeux constitué d'un mélange de dioxyde de titane (TiO₂) et d'alumine (Al₂O₃), sont empilées une succession de couches de plus en plus sélectives, composées de dioxyde de zirconium (ZrO₂) ou/et de dioxyde de titane (TiO₂) (TECH-SEP, 1993). Le seuil de coupure et donc la perméabilité de la membrane sont définis par la porosité de la dernière couche (Tableau II.1). Les valeurs de perméabilité données par le constructeur dépendent de la configuration membranaire.

Les différents monolithes de géométrie variable suivant le nombre, le diamètre et la longueur des canaux qui ont été utilisés au cours de cette étude sont répertoriés dans le Tableau II.2.

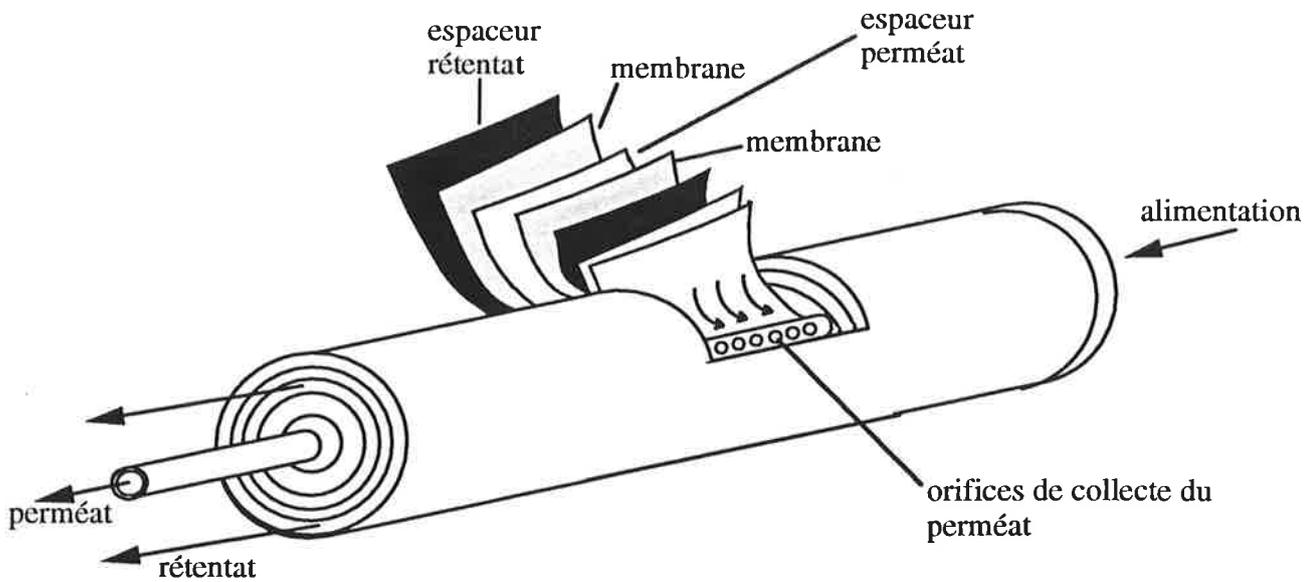
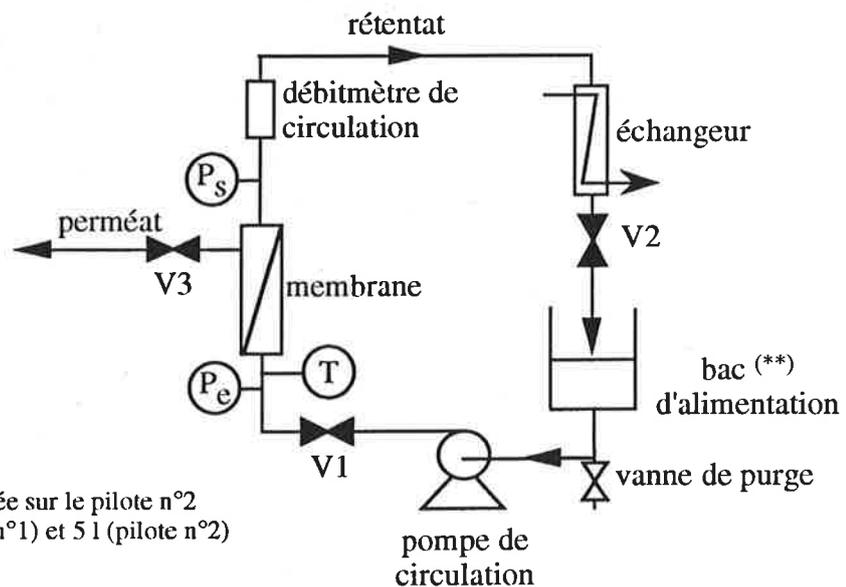


Figure II.2 : Représentation d'une membrane spirale organique de nanofiltration

Installation	Procédé de filtration	Usage	Type d'essais réalisés
Pilote n°1	micro/ultrafiltration	laboratoire	batch
Pilote n°2	nanofiltration	laboratoire	batch
Pilote n°3	micro/ultrafiltration	industriel	batch/continu
Pilote n°4	nanofiltration	industriel	batch

Tableau II.3 : Pilotes de filtration tangentielle utilisés

Pe: Pression entrée
 Ps: Pression sortie
 T: Température
 V1(*),2,3:Vannes



(*): V1 n'est pas installée sur le pilote n°2
 (**): bac de 10 l (pilote n°1) et 5 l (pilote n°2)

Figure II.3 : Représentation schématique des pilotes de laboratoire de micro/ultrafiltration (pilote n°1) et nanofiltration (pilote n°2) pour des membranes minérales Kerasep

II.1.2. Membrane organique

Le traitement des éluats de décoloration a été effectué sur une membrane organique de type spiralé (Figure II.2). Représentant un faible coût d'investissement et un faible volume mort, les modules spiralés organiques sont cependant sensibles au colmatage et nécessitent d'être utilisés à une température inférieure à 50°C et un pH compris entre 2 et 12.

La membrane Desal 5 2540F d'une surface de 2,15 m² fabriquée par Desal a retenu notre attention puisqu'elle démontre une faible rétention en sel et une forte rétention en matières organiques. Sans révéler la composition de la membrane, le constructeur communique une perméabilité à l'eau de 66 l.h⁻¹.m⁻² à 7 bar, 15% de rétention en Cl⁻ pour une concentration de NaCl de 1 g/l, et 96% en SO₄²⁻ pour une concentration de MgSO₄ de 1 g/l (DESAL, 1996). La forte rétention en sels divalents laisse supposer que cette membrane est chargée négativement en surface.

II.2. INSTALLATIONS PILOTE

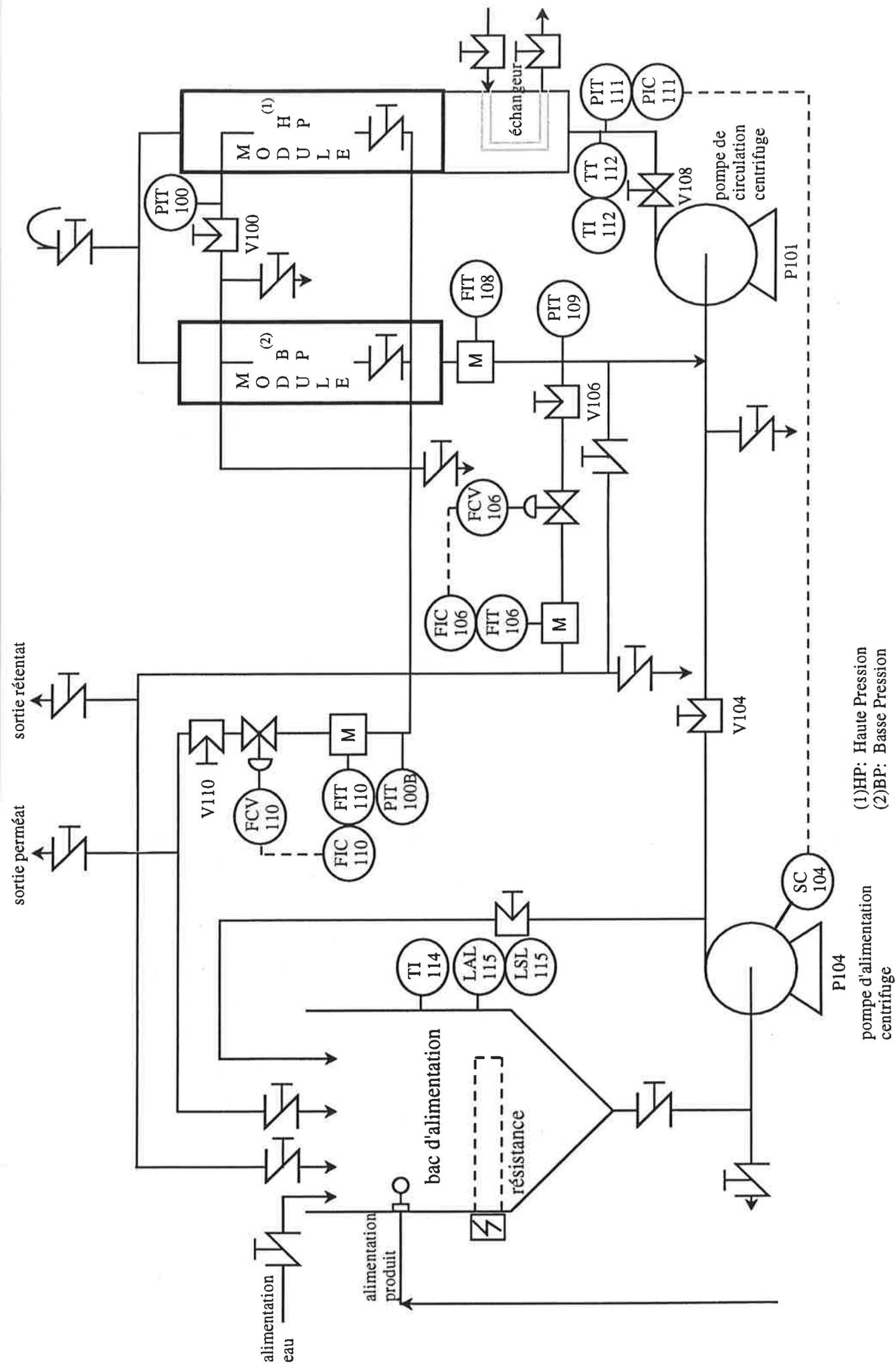
Nous disposons de plusieurs pilotes de filtration choisis selon le type d'essais à réaliser (Tableau II.3) : à l'échelle laboratoire, il convient de travailler avec un seul monolithe, alors que sur site industriel, une surface membranaire plus importante est mise en œuvre afin d'assurer une capacité de production suffisante et permettre ainsi le dimensionnement de l'installation industrielle.

II.2.1. Pilotes de laboratoire

Les deux pilotes de laboratoire utilisés en configuration batch pour la micro/ultrafiltration et la nanofiltration des refontes de sucre roux sont prévus pour recevoir une membrane minérale tubulaire TECH-SEP de longueur 0,856 m agencée dans un carter (Figure II.3). Les deux installations d'un volume mort de 2 litres fonctionnent manuellement et d'une manière similaire.

Sur le pilote de micro/ultrafiltration (pilote n°1), est installée une pompe centrifuge délivrant une pression maximale de 3 bar alors que le pilote de nanofiltration (pilote n°2) est équipé d'une pompe volumétrique couplée à un variateur de fréquence autorisant une pression de 30 bar. Le débit de circulation est contrôlé par la vanne V1 (micro/ultrafiltration) ou par le potentiomètre commandant le variateur de la pompe volumétrique (nanofiltration). La vanne V2 permet d'ajuster la pression transmembranaire de fonctionnement. La filtration s'opère avec l'ouverture de la vanne V3 d'extraction de perméat. Les débits volumiques et massiques de perméat sont mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée ou d'une balance. Un échangeur tubulaire relié à un bain-marie assure le chauffage du produit. Chaque pilote est muni de 4 capteurs :

- une sonde de température sur la boucle de circulation,



(1)HP: Haute Pression
 (2)BP: Basse Pression

Figure II.4: Représentation schématique du pilote de micro/ultrafiltration (pilote n°3) utilisé sur site industriel

- deux manomètres situés à l'entrée du module (Pe) et à la sortie du module (Ps),
- un débitmètre de circulation.

II.2.2. Pilotes sur site industriel

II.2.2.1. Pilote de micro/ultrafiltration

Le pilote de micro/ultrafiltration (pilote n°3) représenté schématiquement sur la Figure II.4 a opéré dans un premier temps en mode manuel sur les égouts d'affinage de raffinerie avant d'être automatisé pour la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié en sucrerie.

- *Description du pilote*

Le pilote présente un volume mort de 12 l côté rétentat et 8 l côté perméat.

Sur le pilote sont installés deux modules en série comprenant chacun 7 membranes de longueur 1,178 m ou 9 membranes de longueur 0,856 m. Le bac d'alimentation de 300 l est muni d'un système "chasse d'eau" permettant la régulation du niveau du bac, d'un détecteur de niveau bas (LSL115), d'une résistance chauffante, et d'un indicateur de température (TI114). A partir du bac d'alimentation, la pompe centrifuge (P104) alimente la pompe de circulation centrifuge (P101). La boucle de circulation est dégazée par ouverture de la purge haute. Le débit de circulation (FIT108) est ajustée par le réglage de la vanne V108. Un échangeur tubulaire permet de refroidir ou de réchauffer le produit dans la boucle dont la température est donnée par TI112. Le rétentat extrait de la boucle de circulation passe à travers le débitmètre FIT106 ou le by-pass. Il est soit recyclé dans le bac d'alimentation soit envoyé à l'égout suivant la position des vannes. De même, le perméat dont le débit est mesuré par FIT110 est recyclé sur le bac d'alimentation ou envoyé à l'égout. Le pilote est équipé de 3 capteurs de pression indiquant la pression à l'entrée du premier module (PIT111), la pression à la sortie du second module (PIT109), et la pression côté perméat (PIT100B), et enfin d'un manomètre (PIT100) utilisé pour l'équilibrage des modules haute et basse pression (HP et BP) au moyen de la vanne V100. Pour travailler sur un seul module (BP), on procède à la fermeture de V100.

- *Fonctionnement manuel*

Les vannes FCV110 et FCV106 ainsi que le variateur SC104 n'étaient pas installés sur le pilote non automatisé. En fonctionnement manuel, les pressions rétentat et perméat sont ajustées en agissant respectivement sur les vannes V104 et V110. Les vannes V106 et V110 permettent de régler successivement les débits de rétentat et de perméat.

- *Fonctionnement automatique*

L'automatisation du pilote de micro/ultrafiltration a été effectuée de sorte qu'il soit possible de :

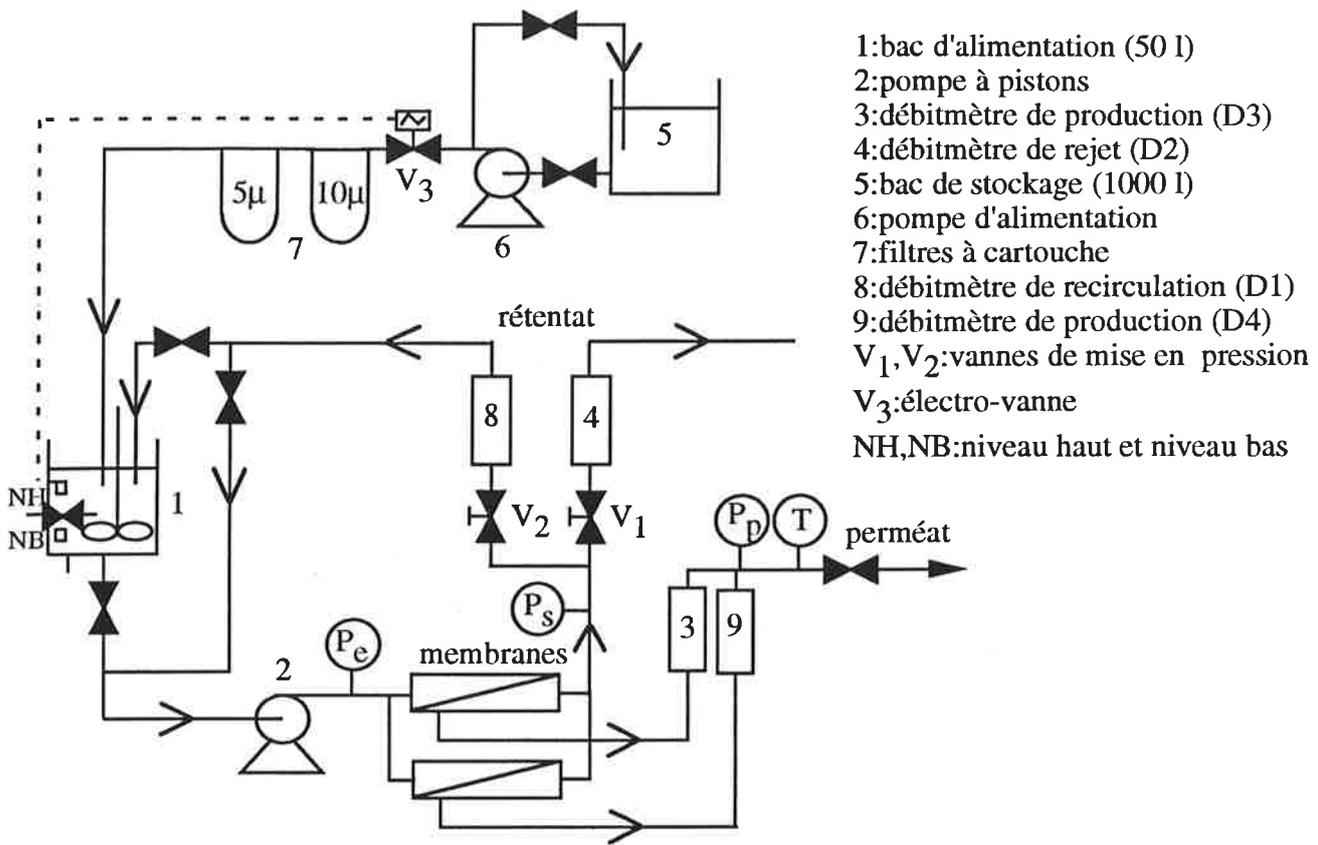


Figure II.5: Représentation schématique du pilote de nanofiltration (pilote n°4) à usage industriel pour membranes organiques

- réguler la pression transmembranaire,
- réguler les débits de perméat et de rétentat, et donc de contrôler le FRV,
- visualiser les informations en temps réel,
- enregistrer les informations.

Le programme de l'automate ainsi que le logiciel de communication entre l'ordinateur portable et l'automate ont été développés par RCA (France).

Trois actionneurs analogiques interviennent dans la régulation du procédé de micro/ultrafiltration :

- le variateur de fréquence (SC104) de la pompe d'alimentation P104 contrôlant la pression PIT111,
- la vanne de régulation perméat (FCV110) agissant sur le débit FIT110 ou la pression transmembranaire définie par $(PIT111+PIT109)/2-PIT100B$,
- la vanne de régulation rétentat (FCV106) qui modifie le débit FIT106 et par conséquent le FRV calculé par $1+FIT110/FIT106$.

Avec ces 3 boucles de régulation, le pilote peut fonctionner selon 3 modes de régulation :

- 1. régulation de la P_{tm} (essai en mode discontinu)
- 2. régulation de la P_{tm} et du FRV (essai en mode continu)
- 3. régulation du débit de perméat et du FRV (essai en mode continu)

Pour chaque mode de régulation, il est possible de programmer des rampes sur les consignes de régulation.

II.2.2.2. Pilote de nanofiltration

Description du pilote

Le pilote AQUASET P9305 utilisé pour le traitement des effluents par nanofiltration a été conçu et réalisé par la société SLCE (France) (Figure II.5).

L'installation pilote est prévue pour recevoir deux membranes type 2540 en parallèle agencées dans un carter dont la pression de service maximale est de 70 bar. L'installation est connectée à un bac de stockage de 1 000 l qui alimente, par l'intermédiaire d'une pompe volumétrique et de l'électrovanne V3, le bac du pilote de 50 l. Une préfiltration de l'alimentation est assurée par 2 filtres à cartouche de 10 et 5 µ. Le bac d'alimentation équipé d'un agitateur, et de contacteurs de niveau haut et de niveau bas, est relié à une pompe volumétrique à pistons assurant un débit de 200 à 1 200 l/h.

L'installation permet de régler indépendamment le débit d'alimentation et la pression de travail. Le réglage du débit d'alimentation s'effectue au moyen d'un potentiomètre qui commande le variateur électronique de fréquence alimentant le moteur électrique de la pompe. Selon la configuration choisie (avec ou sans retour sur le bac d'alimentation), les vannes manuelles V1 ou V2 assurent l'ajustement de la pression.

Critère	Variable	Unité	Calcul	Produits filtrés			
				Jus de canne	Refonte de sucre roux	Bas-produits	Eluat de décoloration
Productivité	Jp	l.h ⁻¹ .m ⁻²	Qp/S	X	X	X	X
	Jp _m	kgMS.h ⁻¹ .m ⁻²	m _p * brix/S	X	X	X	
Récupération de perméat	FRV	-	1+Qp/Qr ou 1+Vp/Vr	X	X	X	X
	FRM	-	1+m _p /m _r	X	X	X	
Qualité du perméat	T _{COL}	(%)	(1-COLp/COLa)*100	X	X	X	
	T _{TU}	(%)	(1-TUp/TUa)*100	X	X	X	
	T _{PU}	(%)	(1-PUa/PUp)*100	X		X	
	Ret _{COL}	(%)	(1-COLp/COLr)*100		X		
	Ret _{MS}	(%)	(1-Brix _p /Brix _r)*100				
	ReC _{NaCl}	(%)	((NaCl) _p *Vp) / ((NaCl) _a *Va)*100				X
Consommation énergétique par m ³ de produit	Rem _{COL}	(%)	(1-DOp*Vp/DOa*Va)*100		X		X
	W	Wh/m ³	$\frac{\Delta P * Q_c}{3,67 * \frac{\int Q_{pdt}}{\tau}}$	X			

Tableau II.4: Critères de performance définis en filtration tangentielle sur les différents produits

- *Instrumentation*

L'installation est munie de 8 capteurs :

- 1 sonde de température sur la sortie perméat (T),
- 3 manomètres à l'entrée et la sortie du module (Pe et Ps) et du côté perméat (Pp),
- 4 débitmètres sur les circuits de recirculation (D1), rejet (D2), et production (D3 et D4).

II.3. METHODOLOGIE DES ESSAIS DE FILTRATION TANGENTIELLE

Pour évaluer les applications industrielles potentielles des procédés de filtration, nous avons élaboré une méthodologie des essais pilote capable de nous informer d'une manière fiable sur les performances quantitatives et qualitatives des membranes selon le produit traité.

II.3.1. Définition des critères de performance

Selon le produit à filtrer et les espèces à éliminer, nous avons été amenés à définir différents critères de performance quantitatifs et qualitatifs explicités ci-dessous (Tableau II.4).

II.3.1.1. Critères quantitatifs

- *Productivité*

La densité de flux volumique (J_p en $l.h^{-1}.m^{-2}$) que nous appelons flux, permet d'estimer la surface membranaire nécessaire pour traiter une quantité de produit donnée en un temps imposé, c'est à dire de dimensionner l'installation industrielle. Les produits de la sucrerie et de la raffinerie sont généralement à faible valeur ajoutée. Compte tenu du coût d'investissement des membranes minérales, l'objectif principal est de minimiser la surface membranaire nécessaire. Cela se vérifie également dans le domaine des membranes organiques qui doivent être régulièrement renouvelées. En résumé, l'aspect quantitatif constitue le critère majeur de viabilité économique du procédé. Pour évaluer et comparer les performances membranaires sur la totalité de la filtration, nous avons également été amenés à calculer le flux moyen, J_{p_τ} ($l.h^{-1}.m^{-2}$) à partir du flux (J_p) et du temps de filtration, τ (h) :

$$J_{p_\tau} = \frac{\int_0^\tau J_p dt}{\tau} \quad [II.1]$$

Pour les essais de nanofiltration de refonte de sucre roux, il est préférable d'évaluer la productivité en densité de flux de massique de matières sèches (J_{p_m} en $kgMS.h^{-1}.m^{-2}$), que nous simplifierons en flux massique de matières sèches, à cause des variations de brix entre les essais.

- *Facteur de réduction volumique*

Le FRV est un critère important puisqu'il donne la proportion de l'alimentation récupérable dans le perméat et par conséquent les pertes en produit engendrées par le rétentat. Ceci s'applique uniquement lorsque le perméat est le produit noble, ce qui a été le cas de toutes nos études de filtration.

La capacité des membranes à filtrer est fortement liée au facteur de réduction volumique ou massique de travail. En effet, la forte concentration des impuretés dans le rétentat (c'est à dire un FRV élevé) se traduit habituellement par une diminution de la productivité. Il s'agit de trouver un compromis entre le FRV minimisant les pertes de produit et le flux résultant qui conduit à une surface membranaire minimale. On retiendra donc que l'aspect quantitatif ne peut être abordé sans mentionner le FRV de travail.

En nanofiltration minérale, nous avons opté pour un facteur de réduction massique (FRM) puisqu'un débit massique a été mesuré. Tous les éléments concernant le FRV sont également valables pour le FRM.

- *Colmatage membranaire*

Le colmatage membranaire résulte de l'accumulation de matière à la surface de la membrane provoquant une diminution du flux. Ce phénomène dépend du temps de filtration et s'accroît avec la durée. A l'échelle industrielle, la durée d'un cycle de filtration est fonction de ce colmatage membranaire. En effet, à partir d'un certain temps, variable selon la nature du produit, il n'est plus économique de poursuivre la filtration à travers des membranes trop encrassées et il est préférable d'effectuer un nettoyage.

Dans le cadre de notre étude, nous ne procéderons pas à une quantification du colmatage membranaire avec la notion de résistance hydraulique calculée à partir de la loi de Darcy (DORNIER *et al.*, 1994). Lors des essais production qui simulent la situation industrielle, on estimera le temps de cycle de production le plus intéressant.

II.3.1.2. Critères qualitatifs

Les critères qualitatifs de l'opération de filtration sont spécifiques à la nature du produit et également à l'objectif du procédé de séparation membranaire en terme de qualité du perméat.

Les taux d'élimination T_{COL} , T_{TU} et T_{PU} définis dans le Tableau II.4 correspondent respectivement au pourcentage de décoloration, de clarification et au gain de pureté du perméat moyen par rapport à l'alimentation. Les taux de rétention Ret_{COL} et Ret_{MS} sont introduits afin d'estimer la rétention instantanée en colorants et en matières sèches entre le perméat et le rétentat à un instant donné.

Pour le traitement des éluats de décoloration par nanofiltration, sont définis un taux de récupération en NaCl dans le perméat (Rec_{NaCl}) et un taux d'élimination en colorants de l'alimentation (Rem_{COL}).

II.3.1.3. Consommation électrique des pompes de circulation

Nécessitant des débits de circulation élevés, la technique de filtration tangentielle est caractérisée par une forte consommation électrique de la pompe de circulation, parfois rédhibitoire à la concrétisation du projet.

TECH-SEP propose pour des membranes de même sélectivité deux types de géométrie. Nous avons mené sur le jus de canne une comparaison entre la consommation électrique générée par les membranes petite et grande longueur. Cette étude vise à déterminer la membrane la plus économique en terme de consommation électrique. Par conséquent, on rapportera la consommation électrique au volume de perméat produit puisque ce volume constitue un bon indicateur de l'efficacité de la filtration (CHERYAN, 1986).

II.3.2. Procédures de démarrage

Avant de démarrer un essai de filtration avec un produit de forte viscosité telle qu'une solution sucrée, il est nécessaire de purger l'air des circuits rétentat et perméat en faisant circuler de l'eau à travers la membrane. Cette opération permet également de préchauffer les circuits à la température de fonctionnement désirée.

Des études menées sur l'influence du mode de démarrage en microfiltration de refonte de sucre roux ont révélé l'incidence de la mise en route sur les performances des membranes (DORNIER *et al.*, 1995). Il s'avère qu'une augmentation progressive de P_{tm} et V_t conduit après 120 min de fonctionnement à un flux légèrement plus élevé (de l'ordre de 13 à 20%) que lors d'un établissement brutal de P_{tm} et V_t . Néanmoins, l'importance du mode démarrage s'estompe en ultrafiltration puisqu'après 80 min de filtration, on ne distingue plus de véritables différences entre les flux (TATOUD, 1997). D'après ces résultats, il a été décidé de chercher un compromis entre ces deux modes. Nous avons donc décidé de démarrer les essais en imposant rapidement la vitesse tangentielle choisie et en augmentant graduellement la pression transmembranaire en 20 min. Ce type de démarrage permet de limiter la formation initiale d'un dépôt compact sur la membrane. On adoptera cependant deux types de démarrage en fonction de la nature minérale ou organique de la membrane qui se distinguent par le positionnement de la vanne de perméat.

II.3.2.1. Démarrage avec les membranes minérales

En fonctionnement manuel ou automatique, les pilotes n°1, 2 et 3 sont démarrés avec la vanne de perméat fermée. Durant les 5 premières minutes, P_s est régulièrement augmentée jusqu'à sa valeur finale de consigne en utilisant la vanne en sortie de module ou le variateur de la pompe d'alimentation. L'augmentation de P_{tm} est initiée par une ouverture progressive de la vanne de perméat.

II.3.2.2. Démarrage avec les membranes organiques

Les membranes de type spiralé organique ne supportent pas de contre-pression élevée du côté perméat au risque de dérouler la spirale. Par conséquent, les essais de nanofiltration avec les membranes organiques ont été démarrés en augmentant régulièrement la pression de fonctionnement à l'aide du variateur de la pompe à pistons et des vannes de sortie de module du pilote n°4, la vanne de perméat étant complètement ouverte. Afin de stabiliser le système, le perméat est recyclé durant les 20 premières minutes de mise en route.

II.3.3. Essais en mode discontinu alimenté

L'essai de type batch, réalisé lorsque le perméat est extrait alors que le rétentat est recyclé, permet d'estimer l'évolution du flux en fonction du facteur de réduction ainsi que le facteur de réduction maximum envisageable. Le mode batch renseigne également sur les modifications éventuelles de la qualité du perméat avec l'augmentation du facteur de réduction, occasionnées par un changement de sélectivité de la membrane. Comme le flux dépend à la fois du temps et du facteur de réduction, les essais discontinu ne différencient pas le colmatage membranaire provoqué par le temps et celui dû au facteur de réduction. Afin d'obtenir une augmentation lente du facteur de réduction, nous proposons de travailler en batch alimenté, c'est à dire en alimentant constamment le bac du pilote jusqu'au facteur de réduction souhaité. Lorsqu'on fera référence par la suite à un essai discontinu, il correspondra en fait à un essai en discontinu alimenté.

Les essais en discontinu sont menés à conditions opératoires constantes en terme de température, de vitesse de circulation et de pression transmembranaire fixées en fonction de la membrane et du produit. Le facteur de réduction volumique ou massique est calculé à partir du volume ou de la masse de perméat extrait, en relevant régulièrement des mesures du débit volumique ou massique de perméat. Facile à mettre en œuvre, l'essai en discontinu convient particulièrement pour les études de faisabilité.

II.3.4. Essais en mode discontinu avec diafiltration

Le système discontinu avec diafiltration consiste à remplacer le perméat extrait par un solvant, c'est à dire l'eau pour nos deux applications de nanofiltration. Cette opération entraîne l'élimination progressive, dans le rétentat, des espèces partiellement retenues par la membrane.

Pour les refontes de sucre roux, il s'agit de récupérer le sucre partiellement retenu par la membrane de nanofiltration et contenu dans le rétentat. Dans le cas des éluats de régénération, l'objectif est de diminuer la concentration en sel dans le rétentat. L'apport en eau peut se faire soit en continu, soit en discontinu. Néanmoins, il est préférable de procéder en continu pour éviter les variations importantes de flux.

Produits filtrés	Membranes	Phase (n°)	Produits chimiques		Filtration	Temps de contact (min)	T (°C)
			Nom	Concentration (%massique)			
Jus de canne	0,1 µm, 300 kD et 15 kD	1	NaOCl	0,009	X	30	80
		2	H ₃ PO ₄	0,5	X	30	80
Refonte de sucre roux/ Egout d'affinage	0,2 µm, 0,1 µm, 300 kD et 15 kD	1	NaOH	1		10	80
		2	HNO ₃	1	X	10	80
		3	NaOH et NaOCl	1 et 0,004	X	20	60
		1	Ultrasil 20	1	X	40	50
Eluat de décoloration	Desal 5	1	NaOH	0,04	X	30	40
		2	HCl	0,04	X	30	40

Tableau II.5: Procédures de nettoyage mises au point en fonction du produit à traiter et de la membrane utilisée

Sur un même produit, l'essai discontinu de diafiltration est conduit similairement à l'essai discontinu au niveau des conditions opératoires de fonctionnement.

II.3.5. Essais en mode continu

L'essai en mode continu a pour objectif de simuler le fonctionnement d'une installation multi-étagée travaillant à différents facteurs de réduction volumique, pour finalement être capable de dimensionner l'installation.

Le déroulement d'un essai pilote en mode continu résulte partiellement de la conduite d'une installation industrielle. A l'échelle industrielle, le débit de production est maintenu constant durant tout le temps de cycle. Pour pallier au colmatage progressif des membranes et donc à la diminution de flux, la pression transmembranaire est régulièrement augmentée par ouverture progressive de la vanne de perméat. Plutôt que de travailler à flux constant, il est plus efficace à l'échelle pilote de s'imposer une dérive de pression. En effet, il serait nécessaire de procéder par tâtonnement pour déterminer le flux optimum, impliquant la mise en œuvre d'un nombre important d'essais. En se basant sur un cycle de filtration de 22 h, on s'impose une dérive de pression de l'ordre de 0,2 bar/h alors que le flux résultant est subi.

Ce type d'essai nécessite un pilote suffisamment instrumenté et a été réalisé sur le pilote n°3. De plus, une quantité de produit importante est mise oeuvre, ce qui contraint à réaliser les essais en mode continu sur site industriel où le produit est disponible en continu.

II.3.6. Nettoyage des membranes

Le nettoyage des membranes est une séquence importante du procédé industriel de filtration. C'est une opération coûteuse de par l'énergie, l'eau de procédé, et les produits de nettoyage consommés, et surtout par l'interruption du fonctionnement de l'installation occasionnée. On s'efforce donc de minimiser la quantité de produits chimiques mise en œuvre et les temps de contact et de rinçage.

D'une manière générale, 3 types de produits chimiques ont été utilisés :

- la soude (NaOH) pour éliminer les matières d'origine organique,
- l'acide chlorhydrique (HCl), nitrique (HNO₃), ou phosphorique (H₃PO₄) qui dissolvent les dépôts minéraux,
- l'eau de Javel (NaOCl) comme agent oxydant et désinfectant.

En fonction des différents couples membrane/produit, et de la qualité d'eau disponible, une procédure de nettoyage spécifique a été élaborée de sorte que la perméabilité initiale de la membrane soit récupérée (Tableau II.5). Chaque phase de nettoyage est suivie d'une phase de rinçage éliminant l'agent chimique.

Les procédures de nettoyage mises au point doivent répondre aux exigences spécifiques de chaque usine, notamment en terme d'effluents. Ainsi, en sucrerie de canne, le nettoyage

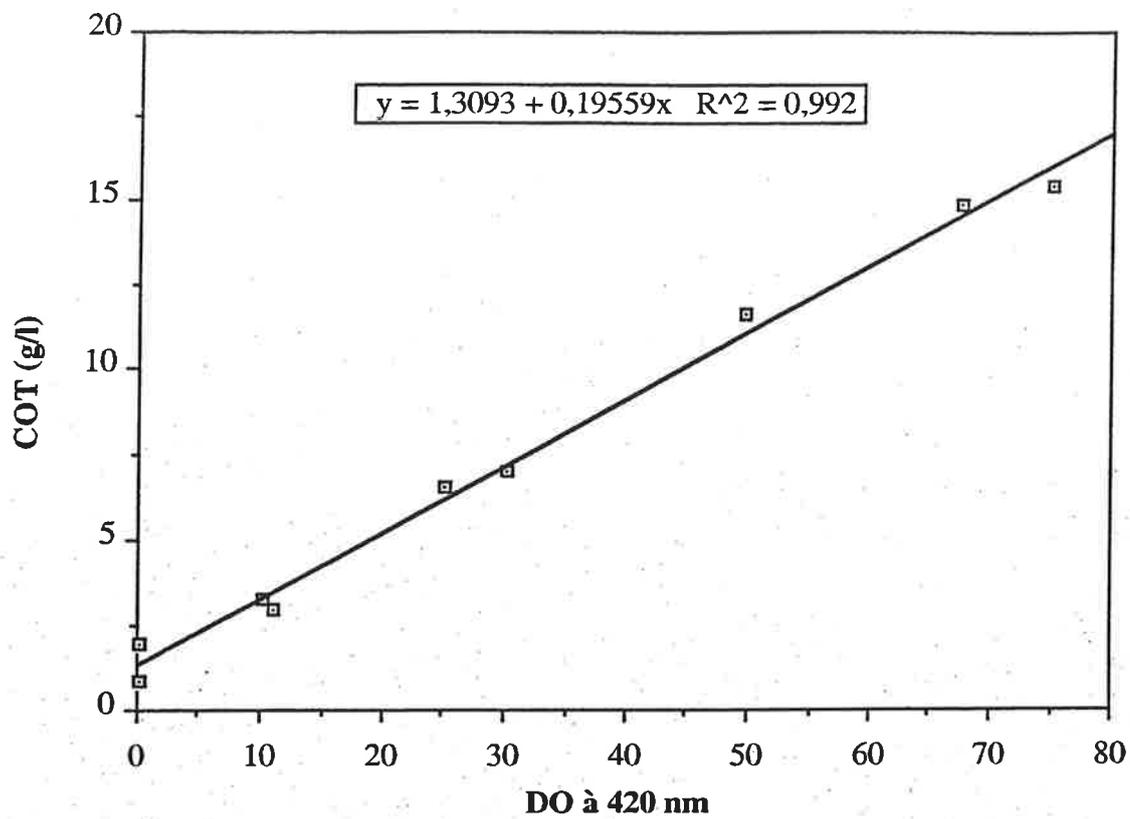


Figure II.6 : Corrélation entre mesures de DO à 420 nm et mesures de COT (g/l) effectuées par l'IRIS

acide des membranes minérales se fait préférentiellement à l'acide phosphorique, pourtant moins efficace que l'acide nitrique, car les effluents sont utilisables comme fertilisants. Cependant, lorsque le produit ou l'eau de procédé est trop chargé en calcium, les précipités de phosphate de calcium formés nuisent à l'efficacité du nettoyage.

II.4. PROCEDURES ANALYTIQUES

Nous présentons les méthodes d'analyses mises en œuvre pour caractériser qualitativement les différents produits de la raffinerie et de la sucrerie étudiés.

II.4.1. Brix

Le brix (g MS/100g) d'une solution exprime sa teneur en matières sèches (MS). Il est mesuré par réfractométrie à 20°C.

II.4.2. Densité optique et coloration

II.4.2.1. Mesure de la concentration des colorants des éluats de régénération

La concentration en colorants des éluats de décoloration est obtenue par mesure de la densité optique (DO) à une longueur d'onde de 420 nm au moyen d'un spectrophotomètre. Cette longueur d'onde correspond à une bonne absorbance des colorants contenus dans le sucre. Comparant des colorations d'échantillon au même pH, il ne s'avère pas indispensable d'ajuster l'échantillon à pH 7.

La mesure de DO est en fait un indicateur satisfaisant du caractère polluant de l'éluat de décoloration. Des analyses de carbone organique total (COT) effectuées par l'Institut de Recherche de l'Industrie Sucrière ont révélé une corrélation entre ces deux mesures qui prouve que les colorants sont les principales espèces polluantes (Figure II.6). Cependant, la demande chimique en oxygène (DCO) constitue le véritable indicateur de la charge polluante d'un effluent. La DCO, qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement les matières dissoutes présentes, évalue "le pouvoir d'asphyxie des matières polluantes" (MASUREL, 1992). La mesure de DCO devient néanmoins difficile lorsque la concentration en chlorures est importante car il est nécessaire de diluer le produit, ce qui est le cas de notre étude sur les effluents de régénération. L'abattement de la pollution organique est donc caractérisé par l'élimination de la couleur.

II.4.2.2. Mesure de la coloration des produits sucrés

Selon la méthode ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis), la coloration d'une solution sucrée (COL) se déduit de la mesure de l'absorbance à

420 nm de cette solution ajustée à pH 7 et préfiltrée sur une membrane 0,45 µm (ICUMSA, 1994):

$$\text{Coloration} = \frac{\text{DO}}{\text{Brix}_v * l} * 10^5 \quad [\text{II.2}]$$

où l (cm) correspond à la longueur de la cuve et Brix_v représente le brix volumique (g MS/100ml) donné par les tables de conversion du brix massique (CHEN et CHOU, 1993). La solution sucrée est diluée de sorte que l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre soit comprise entre 0,2 et 1,0. La coloration s'exprime en Unité ICUMSA (UI).

II.4.3. Turbidité

La turbidité (TU) évalue l'intensité du trouble d'une solution sucrée. Selon le matériel disponible sur les différents sites, la mesure de turbidité est effectuée soit par néphélométrie, soit d'après la méthode ICUMSA, s'exprimant respectivement en Unité Néphélométrique de Turbidité par rapport au brix (UNT/brix) ou Unité ICUMSA (UI).

La mesure par néphélométrie est réalisée avec un turbidimètre qu'il faut régulièrement étalonner avec une solution de formazine (polymère insoluble $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]_n$). La gamme de mesure fiable se situe entre 0 et 100 UNT.

La turbidité en ICUMSA résulte de la différence entre les mesures de coloration (ICUMSA) avant et après filtration à 0,45 µm.

Une étude comparative entre ces deux unités de mesure a été menée sur des solutions de formazine diluées dans des jus sucrés limpides avec un turbidimètre LANGE réglé sur 860 nm (DECLoux, 1996). La relation suivante a été obtenue:

$$\text{TU(UI)} = 44,789 + 83,944 * \text{TU(UNT)} \quad [\text{II.3}]$$

Cette relation met en évidence le décalage existant entre les deux mesures. Ce décalage se répercute sur le calcul du taux de clarification des membranes qui est par conséquent plus élevé en UNT qu'en UI. Cette différence est liée au fait que dans la méthode ICUMSA, les colorants retenus à 0,45 µm contribuent au trouble. Lors de l'exploitation des résultats, il faudra donc bien tenir compte de l'unité de mesure de turbidité utilisée.

II.4.4. Pureté

La mesure de pureté (g saccharose/100g MS) permet de déterminer la teneur en saccharose d'une solution sucrée. Cette mesure a été effectuée soit par polarimétrie après défécation à l'acétate de plomb suivant la méthode de l'IRIS, soit par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) équipée d'une résine cationique (ICUMSA, 1994). Cette méthode par HPLC a un statut provisoire comme méthode de dosage du saccharose dans les mélasses de canne.

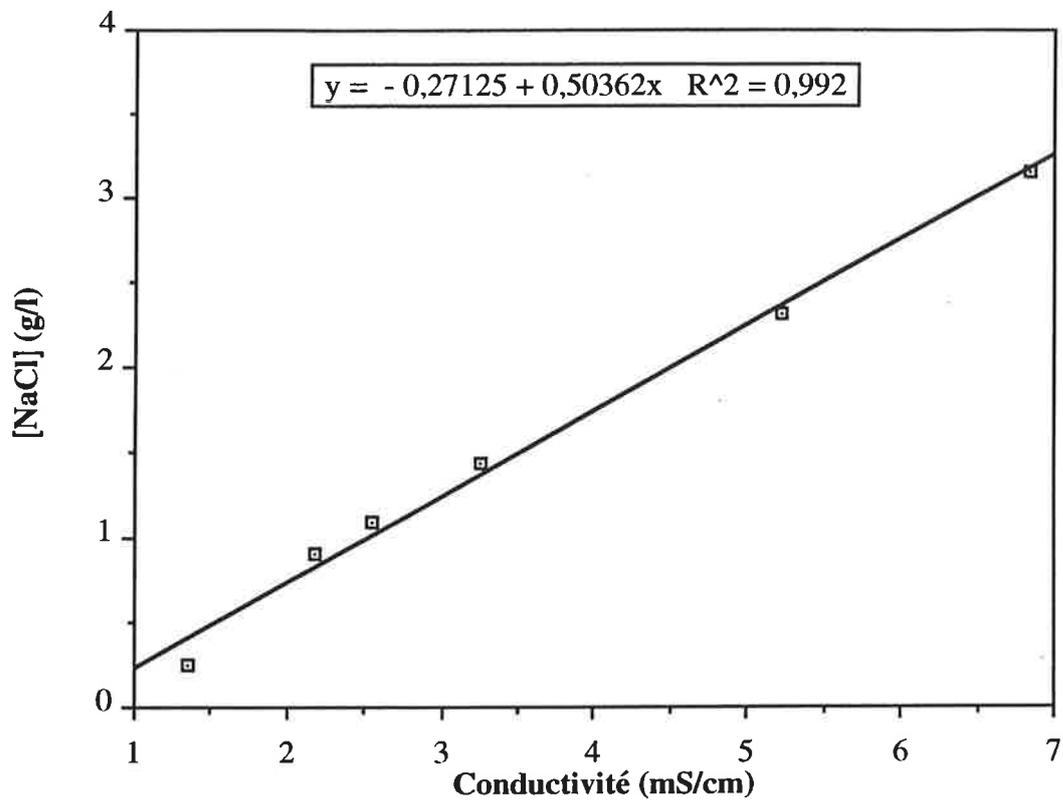


Figure II.7 : Corrélation entre mesures de conductivité et mesures de concentration en NaCl effectuées par l'IRIS pour des faibles concentrations en NaCl

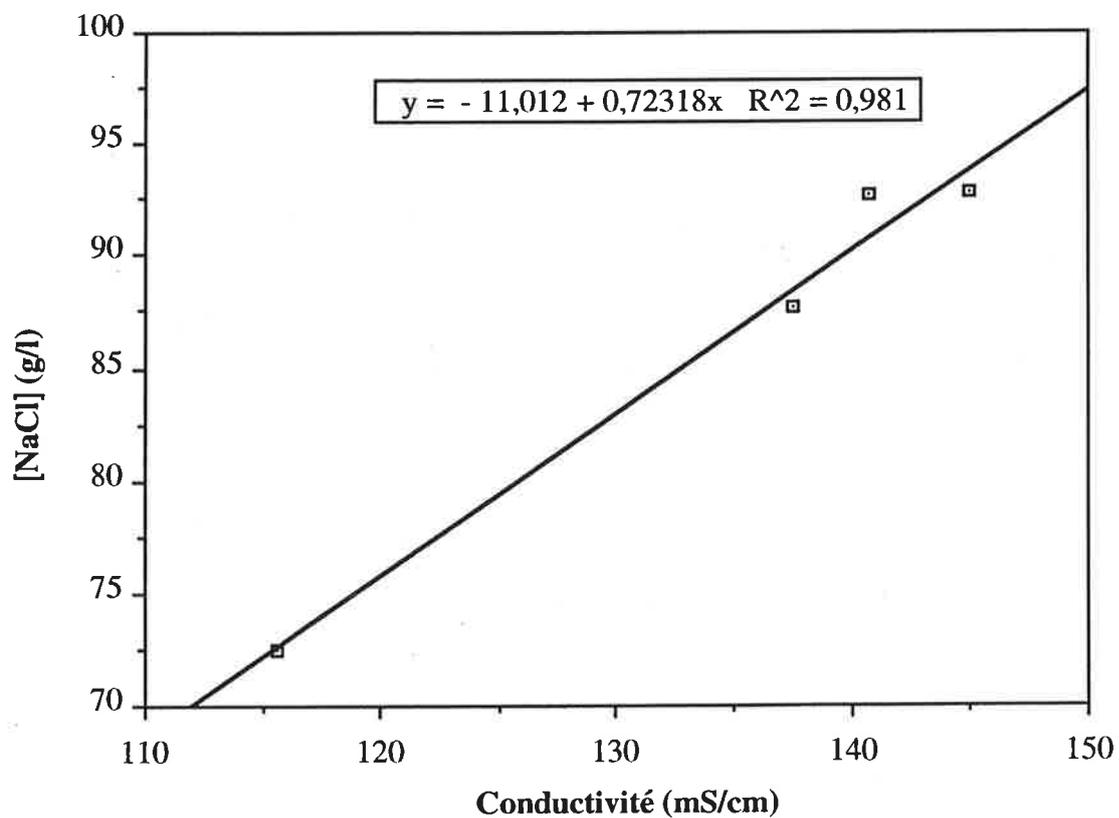


Figure II.8 : Corrélation entre mesures de conductivité (mS/cm) et mesures de concentration en NaCl (g/l) effectuées par l'IRIS pour des concentrations en sel élevées

II.4.5. Conductivité et cendres conductimétriques

II.4.5.1. Conductivité des éluats de décoloration

La conductivité (mS/cm) mesurée à l'aide d'un conductimètre sur les éluats de décoloration à 20°C est liée à la teneur en NaCl de la solution. A partir des mesures de concentration en NaCl (g/l) de l'IRIS, nous avons établi une corrélation entre conductivité et concentration (Figure II.7 et Figure II.8).

II.4.5.2. Cendres conductimétriques

La teneur en cendres des sucres (mg/100g MS) est évaluée par conductimétrie, suivant la méthode ICUMSA à 28 brix où la conductivité est maximale (ICUMSA, 1994). Après correction de la conductivité de l'eau de dilution, le taux de cendres est donné suivant la formule:

$$\text{Cendres (mg/100gMS)} = 0,6 * (\Lambda(28\text{brix}) - 0,35 * \Lambda(\text{eau})) \quad [\text{II.4}]$$

où $\Lambda(28\text{brix})$ est la conductivité ($\mu\text{S/cm}$) et $\Lambda(\text{eau})$ la conductivité de l'eau de dilution ($\mu\text{S/cm}$), mesurées à 20°C.

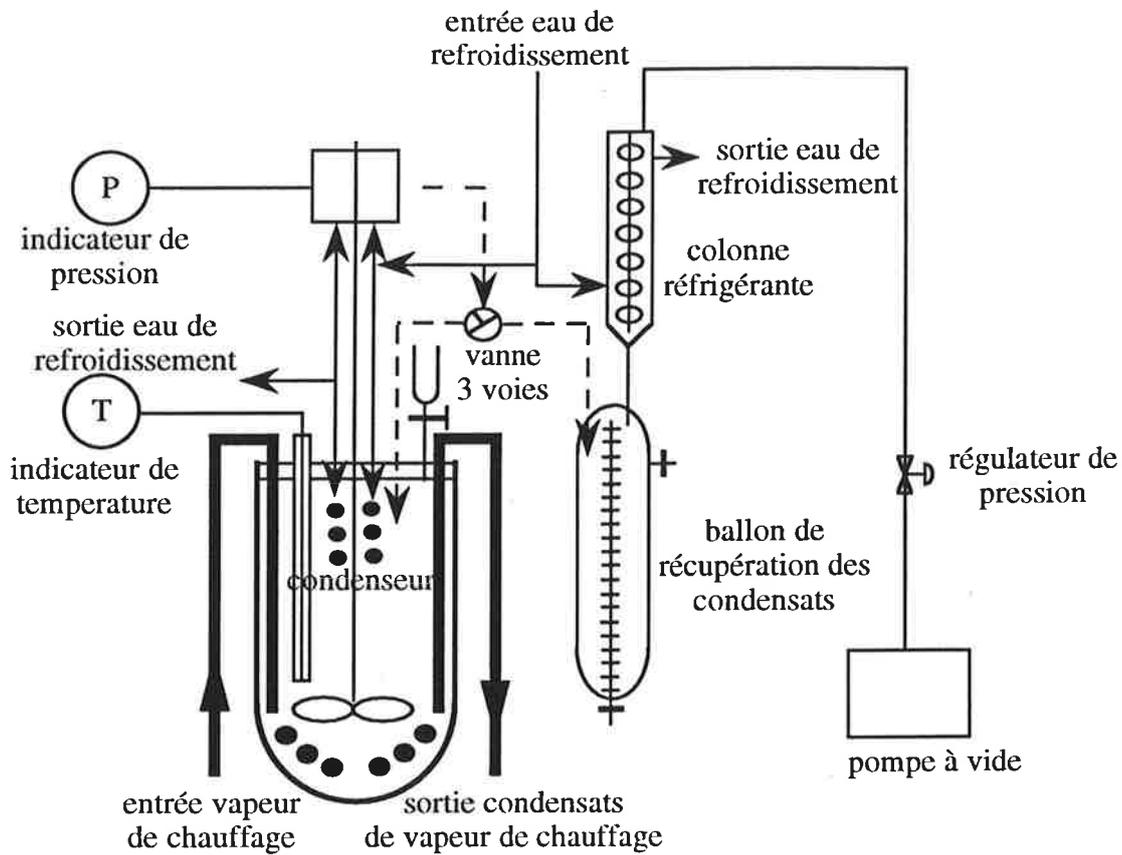
II.4.6. Viscosité

Un viscosimètre de type Searle connecté à un bain-marie thermostaté a été utilisé pour mesurer la viscosité des eaux mères à 65 brix et 20°C. La fiabilité de l'appareil a été préalablement vérifiée en mesurant la viscosité d'une solution de saccharose pure à 65 brix et 20°C. Alors que les tables de la littérature donnent une viscosité de 145 mPa.s, la valeur de mesure est de 134 mPa.s, correspond à une erreur de mesure de 8% que l'on considère acceptable (CHEN et CHOU, 1993).

II.5. TESTS DE CRISTALLISATION

II.5.1. Objectif

En sucrerie et raffinerie de canne, la cristallisation représente l'une des dernières opérations unitaires de séparation avant l'obtention du sucre. Pour mettre en évidence l'intérêt du procédé de filtration sur le procédé de cristallisation, les produits traités par filtration et les produits bruts, c'est à dire le jus de canne, la refonte de sucre roux et le sirop d'affinage, ont été cristallisés. Il s'agit essentiellement d'une étude comparative qui n'a pas pour objectif d'améliorer le procédé de cristallisation à partir des produits filtrés ou la qualité du sucre



--- circuit des condensats

Figure II.9: Représentation schématique de la microcuite

Conditions opératoires	Masse Cuite	Cristaux
température: 78°C	sursaturation: 1,1	taille initiale: 150 µm
pression absolue: 240-280 mbar	Brix _G : 80,5	taille finale: 600 µm
temps de cristallisation: 120 min	Brix _{Ser} : 92	r: 50%

Brix_G: brix au grainage

Brix_{Ser}: brix au serrage

r : rendement "sucrier" évalué par rapport à la masse de masse cuite

Tableau II.6: Conditions opératoires et valeurs des paramètres critiques de cuisson

produit. Les mesures de viscosité réalisées sur les eaux mères provenant de la filtration du sirop d'affinage visent à recueillir des informations concernant la cinétique de cristallisation des produits filtrés par rapport aux produits non filtrés. A partir des critères classiques de coloration, turbidité, teneur en cendres, et pureté, la qualité intrinsèque du sucre cristallisé a été examinée. Par ailleurs, deux paramètres susceptibles de modifier la qualité du sucre issu du perméat ont été introduits :

- le prétraitement par floculation en amont de la filtration tangentielle sur les refontes de sucre roux,
- le seuil de coupure de la membrane.

Nous avons donc tenté d'évaluer les possibilités d'amélioration de la qualité du sucre par un choix judicieux de seuils de coupure ou de prétraitements.

Une procédure de cristallisation permettant de déceler qualitativement l'apport de la filtration tangentielle a donc été mise au point à l'échelle pilote. L'étude comparative n'est évidemment réalisable qu'en se basant sur une procédure fiable conduisant à des résultats reproductibles. Compte tenu des nombreux paramètres intervenant dans le déroulement d'une cristallisation, on s'est appliqué à reproduire pour chaque cuite les mêmes conditions opératoires.

II.5.2. Description de la microcuite

Le pilote de cristallisation est représenté schématiquement sur la Figure II.9. La microcuite d'un volume de 12 l est équipée d'une sonde de température donnant la température de la masse cuite, d'un système d'agitation, et de serpentins de chauffage et de condensation. Le pilote est connecté à une pompe à vide, un circuit de vapeur, et un circuit d'eau de refroidissement. Mesurée par un manomètre à mercure, la pression régnant dans la microcuite est contrôlée par une vanne "casse-vide". Une vanne 3-voies permet de recycler les condensats dans la microcuite ou de les récupérer dans un ballon gradué qui permet de quantifier le volume d'eau évaporé.

II.5.3. Mise au point de la conduite de cristallisation

Le protocole de cristallisation a été élaboré à partir d'informations recueillies dans la littérature ou auprès des sucriers (HUGOT, 1972; ROUSSEAU, 1985; ROUSSEAU *et al.*, 1990). Ces renseignements ont permis de fixer les paramètres critiques de la cristallisation que sont la température de cuisson, la vitesse et le rendement de cristallisation, la sursaturation, et le brix de serrage. Les essais sur le jus de canne et l'égout d'affinage ont donc été conduits en respectant les valeurs des paramètres de la cuisson définis dans le Tableau II.6.

Paramètre		Calcul
Dénomination	Abréviation et unité	
Eau à évaporer jusqu'au grainage	E_G (kg)	$(\text{Brix}_G - \text{Brix}_{ini}) / \text{Brix}_G * m_{ini}$
Eau à évaporer jusqu'au serrage	E_{Ser} (kg)	$(\text{Brix}_{Ser} - \text{Brix}_{ini}) / \text{Brix}_{Ser} * m_{ini}$
Masse de semence	m_{Sem} (kg)	$r * (m_{ini} - E_{Ser}) * (\text{taille initiale cristaux} / \text{taille finale cristaux})^3$

Tableau II.7 : Mode de calcul des paramètres utilisés pour la conduite de la cristallisation

Pureté (gsaccharose/ 100gMS)	Température (°C)									
	62	64	66	68	70	72	74	76	78	80
92	75,6	76,0	76,4	76,8	77,2	77,6	78,0	78,4	78,9	79,3
90	75,9	76,3	76,6	77,1	77,5	77,9	78,3	78,7	79,1	79,5
88	76,2	76,5	77,0	77,3	77,7	78,1	78,5	78,9	79,3	79,7
86	76,5	76,8	77,2	77,6	78,0	78,4	78,8	79,2	79,6	80,0
84	76,7	77,1	77,5	77,9	78,3	78,7	79,1	79,5	79,9	80,3
82	77,0	77,4	77,8	78,2	78,6	79,0	79,4	79,7	80,1	80,5
80	77,3	77,7	78,1	78,5	78,9	79,2	79,6	80,0	80,4	80,8
78	77,6	78,0	78,4	78,8	79,2	79,5	79,9	80,3	80,7	81,1
76	78,0	78,4	78,7	79,1	79,5	79,8	80,2	80,6	81,0	81,4
74	78,3	78,7	79,1	79,4	79,8	80,2	80,5	80,9	81,3	81,7
72	78,7	79,0	79,4	79,8	80,1	80,5	80,9	81,2	81,6	82,0
70	79,0	79,4	79,7	80,1	80,5	80,8	81,2	81,6	81,9	82,3
68	79,3	79,7	80,1	80,4	80,8	81,1	81,5	81,9	82,2	82,6
66	79,7	80,1	80,4	80,8	81,1	81,5	81,8	82,2	82,6	82,9
64	80,1	80,4	80,8	81,1	81,4	81,8	82,2	82,5	82,9	83,2
62	80,4	80,8	81,1	81,5	81,7	82,1	82,5	82,8	83,2	83,5
60	80,8	81,1	81,4	81,8	82,1	82,4	82,8	83,1	83,5	83,8
58	81,1	81,4	81,7	82,1	82,4	82,7	83,1	83,4	83,8	84,1
56	81,4	81,7	82,0	82,4	82,7	83,0	83,4	83,7	84,1	84,4
54	81,7	82,1	82,4	82,8	83,0	83,3	83,7	84,0	84,4	84,7
52	82,1	82,4	82,7	83,0	83,3	83,7	84,0	84,3	84,7	85,0
50	82,4	82,7	83,0	83,4	83,7	84,0	84,3	84,6	85,0	85,3
48	82,8	83,1	83,4	83,7	84,1	84,3	84,6	85,0	85,3	85,6
46	83,2	83,5	83,8	84,1	84,4	84,7	85,0	85,3	85,6	85,9
44	83,5	83,8	84,1	84,4	84,7	85,0	85,3	85,6	85,9	86,2
42	83,9	84,2	84,5	84,8	85,1	85,4	85,6	85,9	86,2	86,5

Tableau II.8 : Brix de saturation (gMS/100g) des sirops de canne en fonction de la température et de la pureté d'après la table de Thième (HUGOT, 1972)

II.5.3.1. Conduite de la cuisson

- *Calculs préliminaires et préparatifs*

Les analyses de brix ($Brix_{ini}$), et de pureté ainsi que la masse du sirop à cristalliser (m_{ini}) sont nécessaires au paramétrage de la cuisson alors que les mesures de coloration, turbidité et cendres conductimétriques caractérisent la qualité du sirop. Les formules menant au calcul de l'eau à évaporer jusqu'au grainage (E_G), l'eau à évaporer jusqu'au serrage (E_{Ser}), et la quantité de semence (m_{sem}) sont présentées dans le Tableau II.7. Les cristaux de sucre blanc destinés à la semence sont broyés et calibrés à la taille souhaitée (150 μ m).

- *Déroulement de la cuisson*

A partir de la solution sucrée non saturée auquel de l'antimousse est ajouté, on procède à une évaporation de l'eau (E_G) jusqu'au brix de grainage ($Brix_G$) déterminé par la table de Thième présentée dans le Tableau II.8 (HUGOT, 1972). En opérant sur des solutions de pureté de 87, le brix de grainage est évalué à 80,5 pour une sursaturation de 1,1 et une température de 78°C de la solution. Pendant cette première évaporation, il faut éviter d'atteindre des températures trop élevées (c'est à dire inférieures à 83°C) pour ne pas fabriquer de colorants. Lorsque la sursaturation est atteinte et que la température est stabilisée à 78°C, le grainage est effectué par l'introduction rapide de la quantité de semence nécessaire dans la cuite. Le grainage est considéré comme une étape primordiale de la cristallisation puisque toute variation brutale de la température ou du vide peut conduire à la formation de faux cristaux ou inversement à la fonte de la semence. Le grossissement progressif des cristaux est alors assuré par une seconde évaporation linéaire de l'eau (E_{Ser}) effectuée toutes les 10 min. En effet, la cristallisation du saccharose appauvrit l'eau mère en saccharose, et la sursaturation diminue. L'évaporation régulière de l'eau maintient l'eau mère à la bonne sursaturation jusqu'au brix de serrage ($Brix_{Ser}$). Durant toute la cuisson, la température est maintenue constante à 78°C avec le régulateur de vide. L'arrêt de l'évaporation après 120 min de cuisson est suivi par la coulée immédiate de la masse cuite dont on aura récupéré préalablement un échantillon pour en mesurer le brix.

En résumé, la cuisson comporte 3 phases distinctes : la première évaporation, le grainage, et la deuxième évaporation linéaire de 120 min. En imposant toujours le même temps de cristallisation, on parvient à limiter les problèmes de reproductibilité au détriment des informations concernant la cinétique de cristallisation des produits filtrés et des produits non filtrés.

II.5.3.2. Turbinage et empâtage

La masse cuite est turbinée dans une centrifugeuse Prolabo à 3000 t/min durant 3 min afin de séparer les cristaux de l'eau mère. L'eau mère est récupérée pour les analyses de

viscosité et de pureté. A partir des mesures de brix de la masse cuite au serrage ($Brix_{MC}$) et de pureté de l'eau mère (PU_{EM}) et de la masse cuite (PU_{MC}), nous vérifions que le rendement de 50% est atteint en calculant le pourcentage de cristal dans la masse cuite (HUGOT, 1972) :

$$\% \text{ de cristal dans la masse cuite} = \frac{PU_{MC} - PU_{EM}}{100 - PU_{EM}} * Brix_{MC} * 100 \quad [II.5]$$

Le sucre subit deux empâtages successifs. L'empâtage consiste à ajouter au sucre récupéré du turbinage la même quantité d'une solution de sucre liquide saturée. Après une agitation de 10 min à 50 t/min, le mélange est à nouveau centrifugé de la même manière que lors du premier turbinage. Le sucre récupéré est à nouveau empâté et turbiné. Finalement, le sucre est séché dans une étuve à 120°C durant 12 h avant d'être analysé.

Les deux empâtages visent à simuler le clairçage industriel de la sucrerie. Cette opération élimine les impuretés, c'est à dire les colorants ou les cendres situées à la surface du cristal. Il est nécessaire de réaliser tous les empâtages d'une manière identique pour ne pas altérer la qualité intrinsèque du sucre.

II.6. CONCLUSION

Dans ce second chapitre, nous avons exposé les divers éléments expérimentaux qui interviennent dans le déroulement général des essais de micro/ultra/nanofiltration et cristallisation. Les différentes techniques analytiques permettant de caractériser les produits et le suivi des essais ont été précisées.

Compte tenu de l'éventail des produits filtrés en laboratoire ou sur site industriel, et de la diversité des techniques séparatives impliquées, les caractéristiques des produits traités ainsi que les conditions opératoires appliquées à chaque couple produit/membrane seront explicitées par la suite, dans les parties désignées.

CHAPITRE III: MICRO/ULTRAFILTRATION DU JUS DE CANNE CLARIFIE

III.1. OBJECTIFS DES ESSAIS PILOTE NAP.....	48
III.1.1. Généralités sur les essais NAP	48
III.1.2. Présentation de l'étude.....	49
III.1.2.1. Contexte	49
III.1.2.2. Définitions des objectifs	49
III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE	50
III.2.1. Caractéristiques du jus de canne clarifié à traiter.....	50
III.2.2. Définitions des paramètres étudiés en micro/ultrafiltration	51
III.2.2.1. Porosité de la membrane.....	51
III.2.2.2. Configuration de la membrane.....	52
III.2.2.3. Vitesse de circulation.....	52
III.2.2.4. Facteur de réduction volumique	52
III.2.3. Déroulement des essais de micro/ultrafiltration	53
III.2.3.1. Description des séquences.....	54
III.2.3.2. Récupération des données.....	55
III.2.3.3. Suivi analytique.....	55
III.2.4. Cristallisation des produits	55
III.3. EXPLOITATION DES RESULTATS.....	56
III.3.1. Variabilité des résultats des essais de micro/ultrafiltration sur site.....	56
III.3.2. Evaluation du mode de conduite utilisé en micro/ultrafiltration	57
III.3.3. Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat	58
III.3.4. Performances des membranes 0,1 µm, 300 kD et 15 kD	59
III.3.4.1. Performances quantitatives.....	59
III.3.4.2. Performances qualitatives	60
III.3.4.3. Conclusion sur les performances membranaires.....	61
III.3.5. Comparaison des performances des membranes de longueur 0,856 m et 1,178 m 61	
III.3.6. Qualité des sucres après cristallisation des produits ultrafiltrés	62
III.4. CONCLUSION	64

La fabrication du sucre blanc à partir de la canne à sucre met en œuvre une succession d'opérations particulièrement coûteuses à la sucrerie et à la raffinerie. On peut logiquement supposer qu'une élimination des impuretés de la canne plus rapide et plus efficace dans le schéma de fabrication du sucre blanc devrait se répercuter favorablement sur les opérations en aval de la sucrerie et de la raffinerie.

Ce troisième chapitre est consacré à l'amélioration du procédé de fabrication du sucre de canne en intégrant, dans la sucrerie, la micro/ultrafiltration tangentielle sur le jus de canne clarifié. Basée sur un procédé fonctionnant à l'échelle industrielle dans la sucrerie d'Hawaï, cette étude s'inscrit dans le cadre du développement du procédé NAP par APPLEXION dans l'industrie sucrière. Le procédé NAP qui permet actuellement de produire du sucre roux de très faible coloration pourrait, à terme, modifier le principe du raffinage du sucre roux ainsi que son coût, et éventuellement le supprimer. Les raffineries seraient amenées à alléger leur schéma de fabrication en supprimant par exemple l'affinage ou le procédé de clarification (KWOK, 1996).

Dans ce chapitre, le potentiel et l'intérêt de la micro/ultrafiltration tangentielle pour traiter le jus de canne clarifié en sucrerie sont évalués à partir d'essais pilote de micro/ultrafiltration et de cristallisation conduits sur site industriel, dans une sucrerie de l'île de la Réunion.

Après avoir défini les objectifs des essais pilote, nous expliciterons la démarche expérimentale suivie sur site industriel. Finalement, les résultats obtenus viseront à confirmer et à approfondir les études précédemment réalisées sur le procédé NAP en sucrerie de canne (HERVE, 1995).

III.1. OBJECTIFS DES ESSAIS PILOTE NAP

III.1.1. Généralités sur les essais NAP

L'ultrafiltration du jus de canne clarifié sur des membranes TECH-SEP Kerasep 300 kD a été mise en place industriellement en 1994, dans la sucrerie Puneene d'Hawaï (KWOK, 1996). Même si le nouveau procédé NAP a déjà démontré qu'il était économiquement viable, il n'est néanmoins appliqué que dans une seule sucrerie. Des essais pilote simulant le fonctionnement industriel sont réalisés sur site afin de mettre en évidence l'intérêt du procédé NAP et d'étendre ce procédé à d'autres sucreries.

Chaque sucrerie produit une qualité de jus spécifique, variable au cours de la campagne, dont dépendent les performances de l'ultrafiltration. Des essais pilote dans la sucrerie sont donc nécessaires pour évaluer la filtrabilité du jus et dimensionner la future installation industrielle. Une étude menée dans une sucrerie Australienne sur l'ultrafiltration du jus clarifié avec des membranes tubulaires PCI de seuil de coupure entre 7 et 200 kD a révélé que ce procédé n'était pas viable économiquement (CREES, 1986). Par ailleurs, SASKA *et al.* (1995) ont établi que le prix des membranes Kerasep 300 kD représentait 37% du coût d'investissement d'une

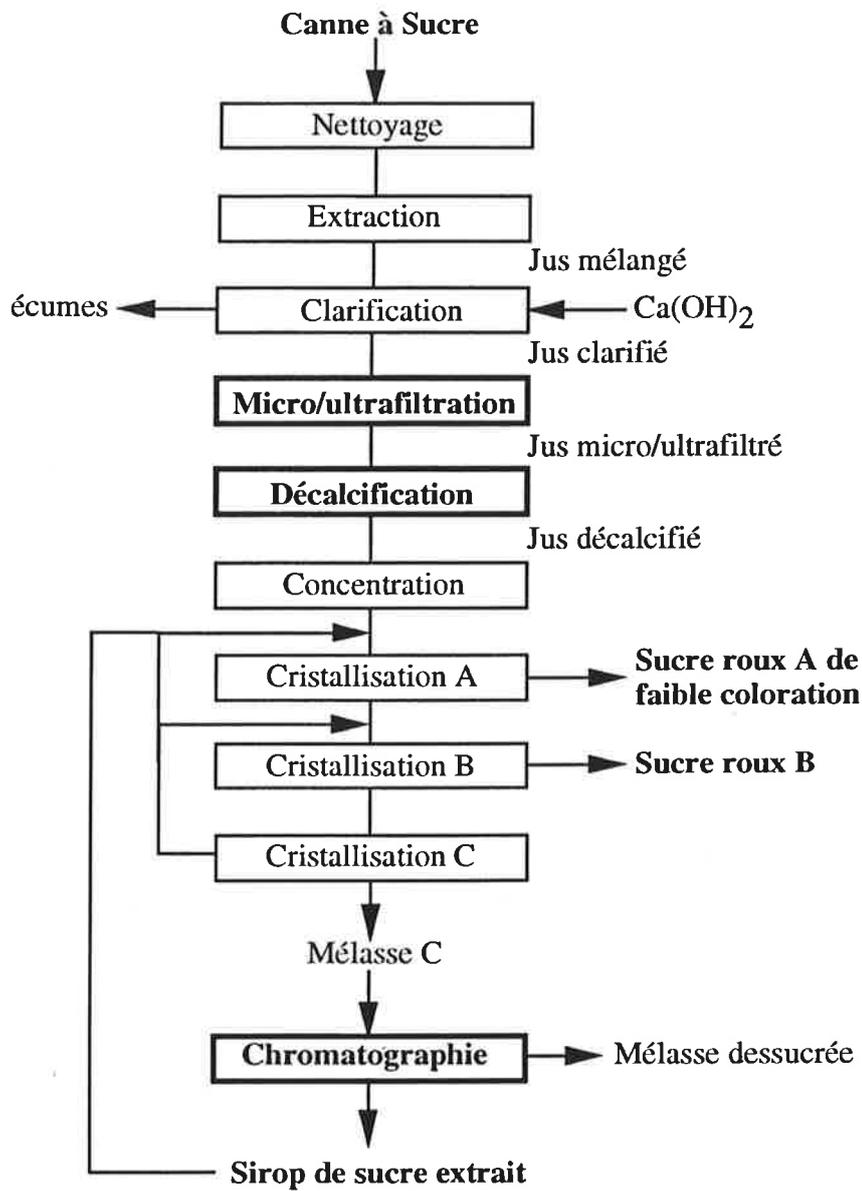


Figure III.1: Nouveau procédé de sucrerie intégrant la récupération du saccharose de la mélasse par chromatographie

installation d'ultrafiltration sur du jus de canne clarifié. Il est donc essentiel de choisir la porosité et la configuration appropriées de la membrane Kerasep de micro/ultrafiltration pour minimiser la surface membranaire et d'intégrer le procédé de micro/ultrafiltration d'une manière économique.

III.1.2. Présentation de l'étude

III.1.2.1. Contexte

L'ultrafiltration sur le jus de canne clarifié peut s'intégrer dans plusieurs axes (HERVE, 1995) :

- la production de sucre blanc directement en sucrerie,
- la récupération du saccharose de la mélasse par chromatographie (Figure III.1).

Dans le cadre de notre projet, la seconde voie est envisagée. La récupération du saccharose de la mélasse par chromatographie nécessite une décalcification au préalable de la mélasse. En effet, les ions calcium empêchent une bonne séparation entre le saccharose et les non-sucres. Par ailleurs, une décalcification n'est envisageable que sur un produit de faible turbidité, ce qui n'est pas le cas de la mélasse dans laquelle sont concentrées toutes les impuretés (dextranes, amidon, gomme) qui pollueraient rapidement les résines échangeuses d'ions (SASKA et LANCRENON, 1994). On pourrait se contenter de micro/ultrafiltrer directement la mélasse diluée. Cependant, les travaux de SASKA (1995) concernant l'ultrafiltration de la mélasse diluée à 40 brix sur des membranes Kerasep 300 kD ont mis en évidence qu'il était plus rentable de micro/ultrafiltrer le jus de canne clarifié avec lequel sont obtenus des flux élevés, plutôt que la mélasse diluée qui a une forte tendance à colmater les membranes. De plus, la décalcification s'opère d'autant plus facilement que la concentration en ions est faible : le jus de canne à 15 brix se décalcifie plus facilement que la mélasse à 40 brix. Il est certain que, lorsque la micro/ultrafiltration est placée au niveau du jus clarifié, la quantité de matières sèches à traiter est plus importante. Le traitement par micro/ultrafiltration sur le jus de canne clarifié a l'avantage d'améliorer considérablement le processus de cristallisation en aval et la qualité du sucre (KWOK, 1996). Finalement, lorsque la récupération de saccharose par chromatographie constitue la finalité du projet, la micro/ultrafiltration doit simplement contribuer à l'élimination de la turbidité du jus de canne clarifié. Il s'agit d'éliminer les polysaccharides (dextranes, amidon, gommes) et les colorants gênant dans la purification du jus de canne.

III.1.2.2. Définitions des objectifs

L'objectif de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié est d'obtenir un flux le plus élevé possible pour minimiser la surface membranaire nécessaire.

L'apport qualitatif de la micro/ultrafiltration sur le jus clarifié est mesuré en terme d'élimination de la turbidité et de la coloration, et du gain de pureté dans le perméat. Par

ailleurs, il est important de quantifier l'impact de la filtration tangentielle sur la qualité de la cristallisation en réalisant des tests comparatifs de cristallisation. Cela permet de mettre en évidence l'intérêt de positionner la micro/ultrafiltration au niveau du jus clarifié et non de la mélasse dans le schéma de fabrication de la sucrerie.

Suite aux essais précédemment réalisés en sucrerie de canne, 3 membranes TECH-SEP Kerasep de différentes porosités ont été retenues pour traiter le jus clarifié à 98°C : 15 kD et 300 kD en ultrafiltration, et 0,1 µm en microfiltration. Pour ces membranes, deux configurations sont disponibles chez TECH-SEP, à savoir une membrane de longueur 0,856 m pour une surface filtrante de 0,12 m², et une de longueur 1,178 m correspondant à une surface de filtration de 0,24 m². La membrane de grande longueur a été récemment commercialisée par TECH-SEP. Pour une même vitesse de circulation, ces deux types de configuration conduisent à des consommations électriques différentes des pompes de circulation qui contribuent aux coûts de fonctionnement de l'installation industrielle. Il est important de déterminer la vitesse de circulation conduisant aux meilleures performances et de comparer la consommation électrique associée pour les deux configurations puisque la consommation électrique représente 20% des coûts de fonctionnement d'une installation d'ultrafiltration sur le jus de canne clarifié (SASKA *et al.*, 1995).

Pour déterminer la membrane la plus performante parmi celles sélectionnées pour le traitement du jus de canne clarifié, des essais en mode continu à différents FRV ont été réalisés durant toute la campagne en simulant un fonctionnement industriel multi-étagé comparable à celui d'Hawaï (KWOK, 1996). Dans cette sucrerie, la durée d'un cycle de production est de plus de 24 h dont 2 h sont consacrées au nettoyage chimique des membranes. Similairement, la durée d'un essai de micro/ultrafiltration est fixée à 22 h ce qui permet de bien suivre l'évolution du colmatage des membranes au cours de la filtration.

III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE

Les essais pilote réalisés sur site industriel présentent l'avantage de prendre en compte les fluctuations du produit à traiter, au détriment de la reproductibilité. Il est donc nécessaire de mettre au point une procédure expérimentale fiable afin d'obtenir des résultats cohérents.

III.2.1. Caractéristiques du jus de canne clarifié à traiter

Dans cette sucrerie de l'île de la Réunion, le jus mélangé subit un simple chaulage, dont le principe a été détaillé dans notre étude bibliographique. Après le chaulage et la décantation, le jus de canne clarifié à environ 14 brix est composé de saccharose, d'invertis, de matières minérales, de polysaccharides et de colorants. 54 échantillons du jus d'alimentation ont été régulièrement prélevés au cours de la campagne. Les caractéristiques analytiques du jus clarifié en terme de brix, pureté par polarimétrie, coloration, turbidité et pH sont présentées dans le

	Moyenne	Ecart type	Valeur minimale	Valeur maximale
Brix (gMS/100g)	13,6	0,6	12,2	15,2
Pureté (g saccharose/100g MS)	87,2	0,6	85,0	88,3
Coloration (UI)	26 860	3 570	15 870	34 530
Turbidité (UI)	7 480	3 010	3 490	17 980
pH	6,9	0,2	6,3	7,6

Tableau III.1 : Caractéristiques analytiques et variabilités du jus clarifié au cours de la campagne

Tableau III.1. En moyenne, le brix et la pureté se situent respectivement à 13,6 et 87,2. On observe une forte disparité au niveau de la coloration et de la turbidité du jus clarifié au cours de la campagne. La coloration du jus se situait vers 25 000 UI en début de campagne et atteignait 30 000 UI en fin de campagne. La turbidité dépend de la qualité de la décantation. Lorsque la quantité de canne à traiter est trop importante, le temps de séjour dans le décanteur est réduit ce qui tend à fournir un jus de moindre qualité. De plus, les mesures de turbidité peuvent être faussées par la présence de bagasse dans les échantillons. Tous ces facteurs contribuent aux écarts enregistrés sur les mesures de turbidité variant entre 3 490 et 17 980 UI et de coloration évoluant entre 15 870 et 34 530 UI. La durée de stockage de la canne ainsi que les conditions climatiques influent aussi sur la qualité de la canne. En résumé, on constate une évolution de la qualité du jus de canne clarifié au cours de la campagne. Le procédé de micro/ultrafiltration situé en aval subit cette variabilité de la matière première qui ne peut être maîtriser, mais persiste au stade industriel.

Cette étude analytique sur le jus clarifié met en évidence la variabilité de l'alimentation qui pourra nuire à la reproductibilité des essais pilote. Il est donc nécessaire d'être particulièrement vigilant quant à la qualité du jus clarifié traité par rapport aux performances de micro/ultrafiltration enregistrées. Dans ce contexte, on a dans la mesure du possible reproduit chaque essai de filtration deux fois.

III.2.2. Définitions des paramètres étudiés en micro/ultrafiltration

L'influence de la porosité et de la configuration de la membrane sur le flux a été étudiée en réalisant des essais en mode continu, afin de rechercher le flux moyen optimum. Le flux de perméat constitue le critère de performance déterminant dans le choix de la membrane car le calcul de la surface membranaire nécessaire découle directement de la valeur de ce flux lors du dimensionnement. Nous avons calculé le flux moyen après 12 h ($J_{p_{12}}$) et 22 h ($J_{p_{22}}$) de fonctionnement calculé à partir de l'équation [II.1].

Cela permet d'évaluer l'évolution du colmatage des membranes entre 12 et 22 h.

III.2.2.1. Porosité de la membrane

Les porosités des membranes ont été choisies en fonction de l'expérience acquise par les précédents essais NAP d'ultrafiltration menés par APPLEXION dans diverses sucreries. En ultrafiltration, nous avons opté pour les seuils de coupure de 15 et 300 kD disponibles commercialement chez TECH-SEP. L'objectif du projet n'étant pas la décoloration du jus mais simplement une élimination de la turbidité pour les opérations de décalcification et de chromatographie en aval, l'utilisation de la membrane de microfiltration de 0,1 μm est également envisageable. PUNIDADAS (1990) rapporte une élimination de la turbidité de l'ordre de 98% sur des refontes de sucre roux en utilisant une membrane minérale 0,1 μm commercialisée par SCT.

Longueur (m)	Diamètre des canaux (mm)	Surface mise en œuvre sur le pilote (m ²)	Porosité		
			0,1 μm	300 kD	15 kD
0,856	2,5	2,3		X	
1,178	3,5	3,4	X	X	X

Tableau III.2 : Caractéristiques des membranes Kerasep TECH-SEP de 19 canaux utilisées pour les essais de micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié

Finalement, 3 porosités différentes ont été retenues: 15 kD, 300 kD et 0,1 μm .

III.2.2.2. Configuration de la membrane

Nous avons testé les deux configurations des membranes Kerasep (Tableau III.2) :

- la membrane de 1,178 m avec 19 canaux de diamètre 3,5 mm donnant une surface de filtration de 0,24 m^2 ,
- la membrane de 0,856 m avec 19 canaux de diamètre 2,5 mm pour une surface de filtration de 0,12 m^2 .

Les membranes de grande longueur sont initialement plus intéressantes puisqu'elles sont vendues à un prix moindre au m^2 installé que les membranes de petite longueur. Cependant, compte tenu de la perte de charge engendrée, les coûts de fonctionnement dus à la consommation électrique de la pompe de circulation sont supérieurs pour une même vitesse de circulation.

La plupart des essais ont été conduits sur les membranes de grande longueur. La comparaison entre les performances de la membrane de grande longueur et celle de petite longueur a été effectuée à partir de la membrane 300 kD.

Cette étude sur la configuration des membranes permet de comparer leurs performances au niveau des flux et d'évaluer les consommations énergétiques respectives.

III.2.2.3. Vitesse de circulation

La vitesse de circulation est un paramètre important en micro/ultrafiltration car elle limite l'épaisseur du dépôt de particules à la surface de la membrane, susceptible de provoquer une baisse des performances quantitatives (RENE, 1995). Les membranes de grande longueur de porosité 0,1 μm , 300 kD et 15 kD ont donc successivement été confrontées à des vitesses tangentielles de circulation de 3, 4 et 5 m/s alors que les membranes de petite longueur 300 kD ont uniquement été utilisées à une vitesse de 5 m/s, valeur considérée satisfaisante puisqu'elle représente un bon compromis entre la productivité et la consommation énergétique de la micro/ultrafiltration des produits sucrés.

A partir de cette étude, on pourra évaluer d'une part l'influence de la vitesse sur le flux en fonction du seuil de coupure de la membrane de grande longueur, et d'autre part la vitesse de circulation optimale parmi celles testées.

III.2.2.4. Facteur de réduction volumique

APPLEXION a acquis une solide expérience dans le domaine de l'ultrafiltration du jus de canne ce qui nous a permis de travailler directement en mode continu, sans mener préalablement des essais en mode batch. Même si chaque sucrerie fournit une qualité de jus clarifié spécifique dépendant de la qualité de la canne et du procédé de clarification, le jus de canne clarifié est nécessairement micro/ultrafiltré à FRV 10 pour que le projet soit viable

économiquement. Cela correspond à une récupération de 90% du jus initial dans le perméat. Les essais de micro/ultrafiltration sont donc conduits en mode continu, c'est à dire à FRV constant. Cependant, compte tenu du fonctionnement industriel où chaque étage travaille à un FRV spécifique, il est essentiel de mener les essais à différents FRV, judicieusement choisis, afin de se rapprocher suffisamment du contexte industriel.

- *Choix des FRV de fonctionnement*

En vue d'une installation fonctionnant à FRV 10 en 3 étapes, similairement à celle d'Hawaï, les essais de micro/ultrafiltration ont été conduits en mode continu à 3 FRV différents. Pour le dimensionnement des installations de filtration, une loi logarithmique expérimentale de filtration présentée dans l'étude bibliographique (équation [I.13]) est utilisée par TECH-SEP. A partir de cette unité logarithmique, nous avons choisi arbitrairement 3 valeurs de FRV dont les logarithmes sont répartis entre 0 et 2,3, à savoir 1,6, 3 et 10 qui s'applique réellement sur le dernier étage industriel.

- *Calcul du flux global issu des 3 étages*

Pour chaque type de membrane, l'influence du facteur de réduction volumique sur le flux en fonction des paramètres étudiés (porosité, vitesse de circulation, configuration) a été évaluée. A partir de l'étude de ces nombreux paramètres, il faut être capable d'identifier la meilleure combinaison sur l'ensemble de l'installation multi-étagée. En effet, une membrane peut afficher de bonnes performances à un faible FRV et se colmater rapidement à un FRV plus élevé. Pour cette raison, un flux global J_p_g ($l.h^{-1}.m^{-2}$) est calculé à partir des flux moyens sur 22 h issus des étages 1 ($FRV_1=1,6$), 2 ($FRV_2=3$) et 3 ($FRV_3=10$), pondérés des coefficients z_1 , z_2 et z_3 définis par les équations [I.19], [I.20] et [I.21]. On obtient ainsi $z_1=0,42$; $z_2=0,32$; $z_3=0,26$. Cette pondération permet de prendre effectivement en compte la contribution de chaque étage à la production globale de perméat. Pour appliquer cette pondération aux flux de perméat et calculer un flux de perméat global, on suppose que chaque étage est équipé de la même surface membranaire. Finalement, J_p_g est évalué de la façon suivante :

$$J_p_g=0,42*J_p_{22/1}+0,32*J_p_{22/2}+0,26*J_p_{22/3} \quad [III.1]$$

$J_p_{22/1}$, $J_p_{22/2}$ et $J_p_{22/3}$ représentent les flux moyens après 22 h respectivement à FRV 1,6, 3 et 10.

III.2.3. Déroulement des essais de micro/ultrafiltration

Les essais de micro/ultrafiltration du jus clarifié ont été menés avec le pilote n°3 automatisé. Ce pilote permet d'installer deux modules en série contenant chacun 7 membranes Kerasep de longueur 1,178 m ou 9 membranes Kerasep de longueur 0,856 m en parallèle.

On a choisi de s'imposer une durée de filtration de 22 h en fixant une dérive de pression constante au cours de l'essai, sensiblement ajustée en fonction de la porosité de la membrane.

En microfiltration, la pression transmembranaire de fonctionnement est plus faible que celle d'ultrafiltration. On a donc travaillé entre 1,5 et 3,5 bar avec la membrane 0,1 μm (microfiltration), et entre 2 et 5 bar avec les membranes 300 kD et 15 kD (ultrafiltration). Ces pressions transmembranaires initiales et finales ont été adoptées d'après l'expérience des divers essais de micro/ultrafiltration menés par APPLEXION dans les sucreries. Cela conduit à des dérives de pression de 0,09 bar/h (0,1 μm) et de 0,14 bar/h (300 et 15 kD). Durant l'essai de micro/ultrafiltration, le débit de perméat est donc subi alors que le débit de rétentat est régulé à partir du débit de perméat et du FRV de fonctionnement de sorte que Q_r soit égal à $Q_p/(\text{FRV}-1)$.

III.2.3.1. Description des séquences

- *Procédure de démarrage*

Bien qu'automatisé, le pilote n°3 représenté sur la Figure II.4 nécessite une procédure de démarrage manuelle durant laquelle le pilote est progressivement amené à 98°C en faisant circuler de l'eau de procédés. Cette opération permet également de remplir tout le circuit afin d'éliminer l'air emprisonné dans la tuyauterie et dans les modules, susceptible d'endommager les membranes. Après avoir vidangé le bac d'alimentation, on alimente le pilote en jus clarifié. Suite au démarrage de la pompe d'alimentation, une consigne de 0,5 bar est envoyée sur le variateur de la pompe d'alimentation SC104. La pompe de circulation peut alors démarrer sans risque de cavitation. La vitesse de circulation est ajustée à la valeur désirée. Durant toute la procédure de démarrage, la vanne de perméat FCV110 est maintenue fermée pour éviter un colmatage précoce des membranes.

- *Ajustement de la pression rétentat (sans filtration)*

Une rampe de mise en pression est lancée sur la pression de sortie rétentat (PIT109) de 0,5 à 5 bar, en 5 min, la vanne de perméat FCV110 étant toujours fermée.

- *Régulation de la P_{tm} et du FRV (filtration)*

La régulation de la pression transmembranaire se fait en deux étapes :

- La première rampe amène la P_{tm} en 15 min à sa valeur initiale qui est de 1,5 bar sur la membrane 0,1 μm et de 2,0 bar sur les membranes 300 kD et 15 kD. Cette augmentation de la P_{tm} s'effectue par ouverture progressive de la vanne de perméat FCV110.
- La seconde rampe de P_{tm} (de la valeur initiale à la valeur finale) s'étend sur 22 h. La valeur finale de la P_{tm} est fonction de la porosité de la membrane: 3,5 bar (0,1 μm), 5 bar (300 kD et 15 kD).

- *Suivi de l'essai*

La température de fonctionnement, mesurée au niveau de la boucle de recirculation est maintenue à 98°C, en jouant sur les débits de vapeur ou d'eau alimentant l'échangeur. La vitesse de circulation est régulièrement contrôlée.

III.2.3.2. Récupération des données

Les informations suivantes sont enregistrées au cours du temps dans l'automate : la température (TT112), le débit de circulation (FIT108), le débit de rétentat (FIT106), le débit de perméat (FIT110), la pression d'entrée de module (PIT111), la pression de sortie de module (PIT109), et la pression perméat (PIT100B).

Ces valeurs stockées toutes les 6 minutes sont transférées de l'automate à un ordinateur portable en fin d'essai et traitées ultérieurement.

III.2.3.3. Suivi analytique

Des échantillons d'alimentation, de perméat et de rétentat sont prélevés toutes les 5 heures. A partir des 4 prises d'échantillon de chaque produit (250 ml), un échantillon composite de 1 litre est récupéré. Cela permet d'avoir des échantillons représentatifs sur l'ensemble de l'essai qui dure 22 h.

Pour chaque essai de filtration, des mesures de brix, de pH, de pureté par polarimétrie, de coloration (UI) et de turbidité (UI) sont effectuées sur les 3 échantillons composites d'alimentation, de perméat et de rétentat. Compte tenu du temps consacré aux 15 analyses, nous avons choisi de nous concentrer sur un seul échantillon composite d'alimentation, de perméat et de rétentat, plutôt que de récupérer plusieurs échantillons. Dans ces conditions, nous sommes conscients qu'en cas de problème analytique, il nous est impossible de déterminer son origine. Cependant, cela demanderait de récupérer au moins 3 échantillons différents d'alimentation, de perméat et de rétentat, soit 45 analyses au total ce qui n'est pas envisageable dans ce contexte industriel.

III.2.4. Cristallisation des produits

Des tests de cristallisation ont été réalisés sur le jus clarifié constituant l'alimentation de la micro/ultrafiltration ainsi que sur les perméats 0,1 µm, 300 kD, et 15 kD. Le jus clarifié et les perméats ont été concentrés sur site et cristallisés ultérieurement selon la procédure de cristallisation développée dans la partie Matériels et Méthodes.

Pour chaque produit, excepté le perméat 15 kD (un seul essai), 2 essais de cristallisation ont été effectués, soit au total 7 essais, afin de valider les résultats obtenus.

Membrane	Essai (n°)	FRV	Résultats analytiques										Performance Jp ₂₂ (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
			Brix (g MS/100g)		Coloration (UI)		Turbidité (UI)		Pureté (g saccharose/100gMS)				
			Alim	Perm	Alim	Perm	Alim	Perm	Alim	Perm	Alim	Perm	
0,1 µm	23	1,6	13,7	13,7	27 645	22 655	7 290	0	87,3	87,5	349		
	59	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	306		
	19	3	13,5	13,3	28 540	22 655	7 290	0	88,4	88,6	331		
	55	3	13,8	13,3	30 540	27 545	6 790	100	86,9	87,0	286		
	21	10	13,0	12,9	27 445	25 450	6 190	1 000	87,7	88,8	235		
	54	10	14,3	14,2	29 840	25 650	4 490	100	87,9	88,5	227		
300 kD	15	1,6	13,3	12,9	25 950	19 960	9 580	800	87,6	88,2	280		
	49	1,6	14,3	13,9	28 040	22 855	5 890	0	87,4	87,9	271		
	16	3	13,2	12,9	23 850	19 460	10 680	700	87,1	87,5	276		
	40	3	13,8	13,5	24 850	19 860	5 890	0	88,0	88,1	196		
	18	10	13,3	13,1	34 530	32 435	5 890	100	87,5	88,3	203		
	43	10	13,4	13,3	27 740	23 950	5 790	0	86,9	87,0	169		
15 kD	32	1,6	13,7	13,1	28 540	19 460	5 690	100	87,7	88,0	183		
	36	1,6	13,9	13,2	27 345	16 870	4 590	0	87,1	88,6	129		
	28	3	14,2	13,6	25 650	20 760	5 690	0	86,9	87,2	66		
	34	3	13,6	13,1	24 650	17 960	5 590	0	87,2	87,3	104		
	31	10	14,1	13,8	25 750	22 750	4 790	0	86,8	88,0	103		
	35	10	13,5	13,2	26 550	19 570	6 890	100	86,5	87,2	67		

Tableau III.3: Variabilités enregistrées sur les différents essais de micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié

Conditions opératoires: Membranes Kerasep (L=1,178 m). T=98°C; Vt=4 m/s

La coloration (UI), la turbidité (UI), et le taux de cendres (mg/100g MS) des sucres produits ont été mesurées. La pureté des eaux mères (g saccharose/100g MS) a été évaluée par chromatographie.

III.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

A partir des différents paramètres étudiés (vitesse de circulation, porosité et configuration de la membrane), 69 essais de micro/ultrafiltration sur le jus de canne clarifié et 7 tests de cristallisation ont été réalisés durant la campagne sucrière. Seuls les essais présentant des résultats intéressants dans le cadre de notre étude sont exploités ici.

III.3.1. Variabilité des résultats des essais de micro/ultrafiltration sur site

Les essais réalisés sur site industriel présentent l'avantage de réellement tenir compte de la variabilité du produit à traiter. Cela peut induire inévitablement des variations au niveau des performances quantitatives et qualitatives des membranes. En reproduisant chaque type d'essais deux fois, on se rend compte des incertitudes entourant les performances membranaires, et donc le futur dimensionnement de l'installation de micro/ultrafiltration.

Dans le Tableau III.3, nous avons rassemblé les résultats analytiques de l'alimentation et du perméat ainsi que les flux moyens résultant après 22 h de filtration sur des essais qui ont été répétés deux fois. Compte tenu du nombre important d'essais, nous avons choisi de mentionner les essais conduits à FRV 1,6, 3 et 10 à une vitesse de de circulation de 4 m/s. Pour les 3 membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD, on observe d'importantes disparités sur les flux moyens obtenus à partir de deux essais identiques : les essais 16 et 40 présentent un écart de $80 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ avec des flux respectifs de 276 et $196 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, soit une variation de 33%. La variabilité sur l'ensemble de la campagne concernant le jus d'alimentation en terme de brix, coloration, turbidité et pureté a été déjà abordée dans le paragraphe III.2.1. Cette variabilité se répercute également sur la qualité du perméat et notamment sur le brix et la pureté auxquels est directement liée la viscosité pour une température donnée. D'après la loi de Darcy, le flux de perméat est inversement proportionnel à la viscosité du perméat. Pour vérifier la reproductibilité des essais, on pourrait s'affranchir de la variabilité enregistrée sur le brix et la pureté du perméat en rapportant le flux à la viscosité. Néanmoins, dans les conditions de brix, pureté et température concernées, il n'existe pas, dans la littérature, de relations pour évaluer la viscosité. GENOTELLE (1978) a établi une relation permettant de calculer la viscosité d'une solution pure de saccharose sur des domaines de brix et de température restreints respectivement entre 20 et 85 g/100g MS et 10 et 80°C. On remarque tout de même que dans les mêmes conditions de fonctionnement, une augmentation de brix s'accompagne généralement d'une diminution du flux, excepté pour les essais 31 et 35. Cependant, lorsque les brix de perméat sont relativement proches (essais 19 et 55, et 32 et 36), on constate aussi une variabilité de respectivement 45 et

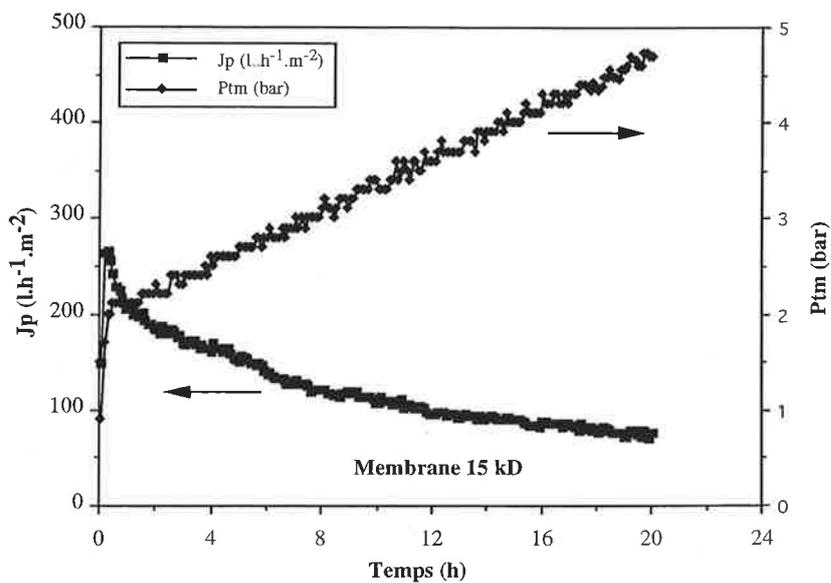
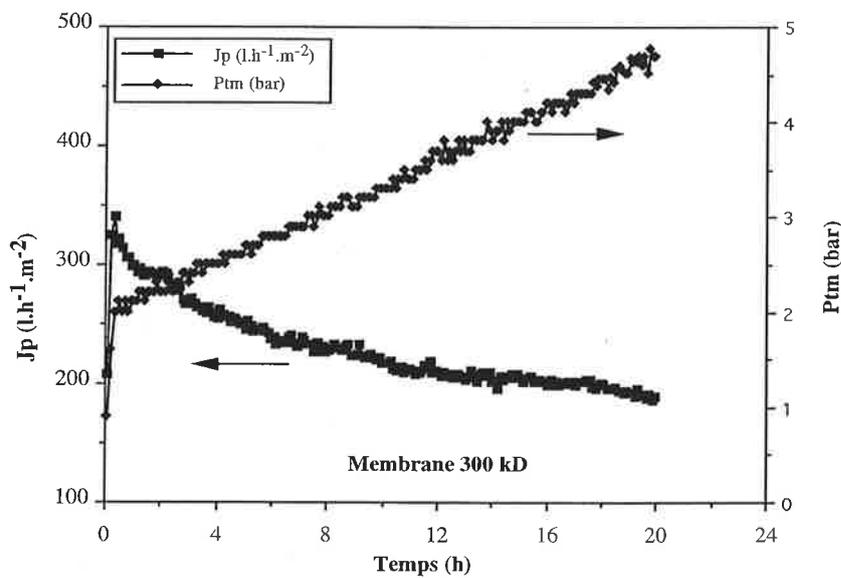
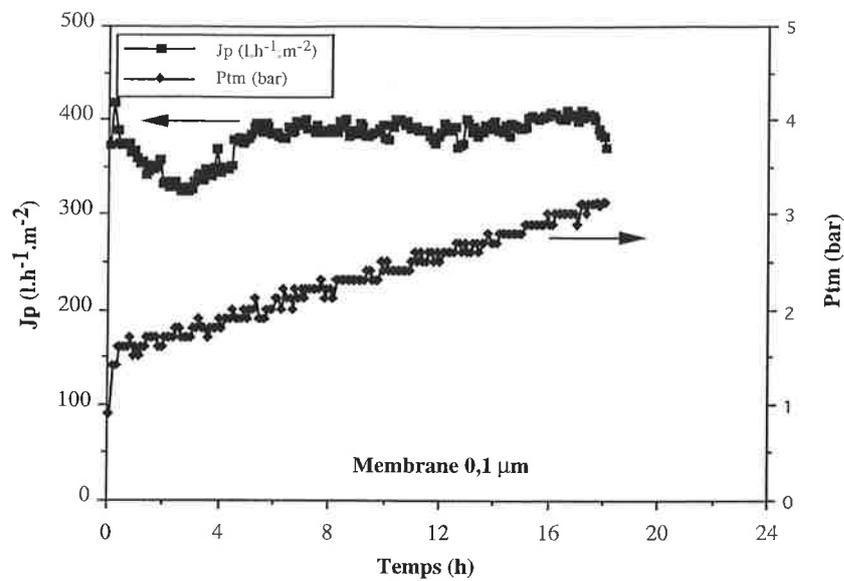


Figure III.2 : Evolution du flux de perméat (J_p) et de la pression transmembranaire (P_{tm}) au cours du temps avec la membrane 0,1 μm (essai 61), la membrane 300 kD (essai 41) et la membrane 15 kD (essai 29) Membrane Kerasep de longueur 1,178 m; FRV=3, T=98°C et Vt=5 m/s

54 l.h⁻¹.m⁻² sur les performances. Ceci peut s'expliquer par le fait que la coloration, la turbidité et la pureté des jus d'alimentation ne sont pas identiques. Or, celles-ci traduisent une concentration en impuretés susceptibles de générer du colmatage, et donc de réduire les performances membranaires. Concernant les essais 19 et 55, le flux de perméat le plus élevé est obtenu avec le perméat 19, contenant à la fois le moins de colorants et d'impuretés. Par contre, les essais 32 et 36 ne respectent pas cette logique. Les différences de performances sont donc difficilement explicables analytiquement.

La variabilité non maîtrisée du produit d'alimentation sur site industriel est un réel problème lorsque l'on souhaite comparer justement les performances de différentes membranes de micro/ultrafiltration. Cette relative incertitude doit évidemment être prise en compte dans l'interprétation des résultats.

III.3.2. Evaluation du mode de conduite utilisé en micro/ultrafiltration

Les essais de filtration tangentielle sur le jus de canne clarifié ont été conduits sur 22 h en imposant une dérive de pression de 0,09 bar/h en microfiltration et de 0,14 bar/h en ultrafiltration. A l'échelle industrielle, un écart de pression (entre les pressions transmembranaires initiale et finale) d'environ 3 bar est toléré sur 22 h de filtration afin de maintenir le débit de perméat constant, induisant une dérive de pression 0,14 bar/h. En imposant ces dérives de pression de 0,09 et 0,14 bar/h, l'objectif est de conserver un flux constant durant 22 h, comme au stade industriel.

Nous avons représenté l'évolution du flux et de la pression transmembranaire en fonction du temps à FRV 3 et 5 m/s pour les membranes 0,1 µm, 300 kD et 15 kD de longueur 1,178 m (Figure III.2). La pression transmembranaire augmente très régulièrement entre 1,5 et 3,5 bar en microfiltration, et entre 2 et 5 bar en ultrafiltration. Le flux est maintenu pratiquement constant en microfiltration (membrane 0,1 µm), comme en fonctionnement industriel alors qu'il décroît en ultrafiltration (membranes 15 et 300 kD). Cela dénote que le mode de conduite adopté en microfiltration en terme de pression transmembranaire et de dérive de pression est approprié puisqu'il reproduit le fonctionnement industriel souhaité. Le colmatage de la membrane de microfiltration est parfaitement compensé par l'accroissement régulier de la P_{tm}. Par contre, en ultrafiltration, la diminution du flux enregistrée malgré l'augmentation de la pression transmembranaire pourrait indiquer que la pression transmembranaire initiale (2 bar) est trop élevée. Cependant, en appliquant une pression transmembranaire de 1,5 à 5,5 bar sur la membrane 15 kD (équivalent à une dérive de pression de 0,18 bar/h sur 22 h), la chute régulière du flux en fonction du temps à FRV 3 persiste (Figure III.3). Une dérive de pression supérieure à 0,18 bar/h pourrait éventuellement maintenir le flux constant au détriment de la durée de production qui serait alors inférieure à 22 h.

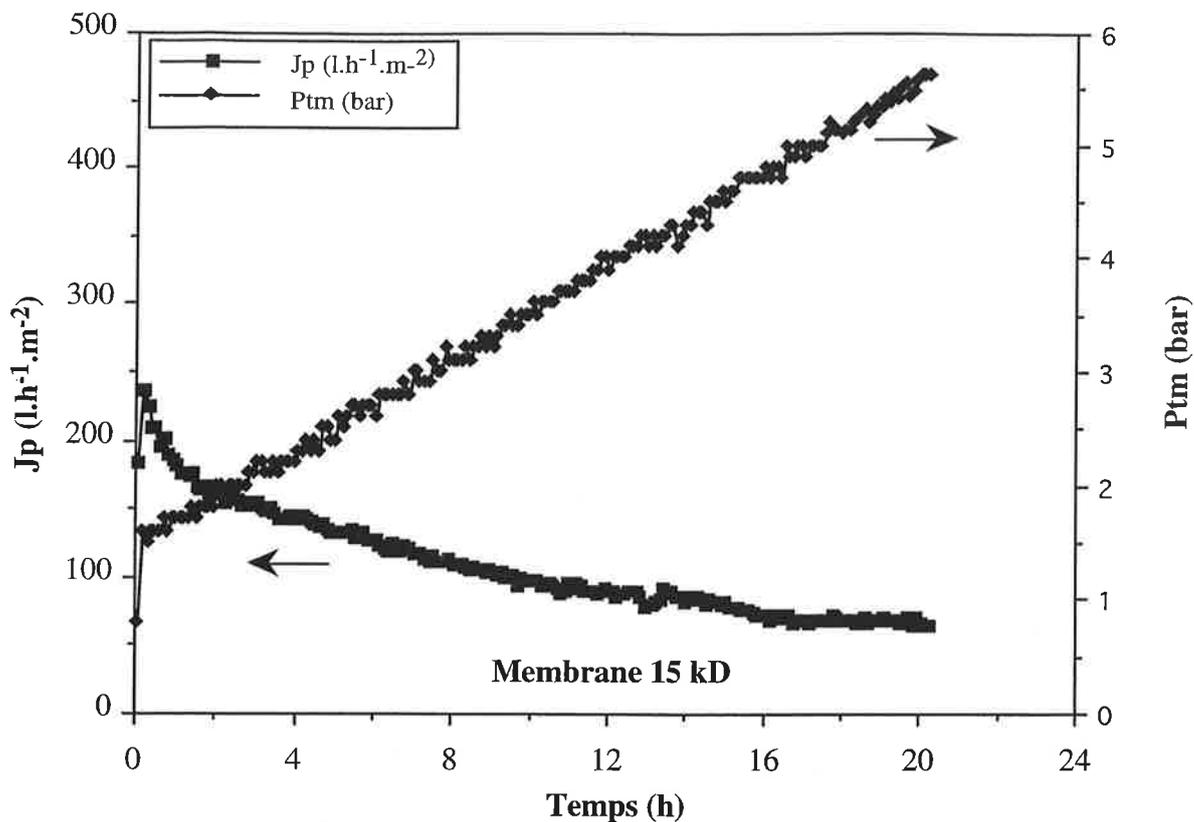


Figure III.3 : Evolution du flux (J_p) et de la pression transmembranaire (P_{tm}) de 1,5 à 5,5 bar avec la membrane 15 kD (Essai 34)

Conditions opératoires : Membrane Kerasep de longueur 1,178 m; FRV=3, T=98°C et $V_t=4$ m/s

Membrane	Augmentation de $J_{p_{22}}$ en fonction de la vitesse aux différents FRV (%)					
	FRV=1,6		FRV=3		FRV=10	
	3 à 4 m/s	4 à 5 m/s	3 à 4 m/s	4 à 5 m/s	3 à 4 m/s	4 à 5 m/s
0,1 μ m	32	24	26	21	14	12
300 kD	8	8	10	9	18	15
15 kD	12	10	21	17	22	18

Tableau III.4 : Augmentation du flux moyen ($J_{p_{22}}$) sur 22 h (%) en fonction de la vitesse de circulation aux différents FRV pour les 3 membranes Kerasep de longueur 1,178 m

Le mode de conduite choisi en microfiltration reproduit le fonctionnement d'une installation industrielle où le débit de perméat est maintenu constant par simple augmentation de la pression transmembranaire durant 22 h. En ultrafiltration, la diminution du flux de perméat en fonction du temps, observée en dépit de la dérive de pression imposée, indique que le colmatage des membranes 300 et 15 kD sur le jus de canne clarifié est plus rapide que celui de la membrane 0,1 μm .

III.3.3. Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat

La vitesse tangentielle est un paramètre de fonctionnement important en micro/ultrafiltration tangentielle. Susceptible d'améliorer les performances de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié à 14 brix et 98°C, la vitesse de circulation auquel est reliée la perte de charge, conditionne également le dimensionnement des pompes de circulation ainsi que leurs consommations énergétiques (MAUREL, 1992). Néanmoins, l'influence réelle de la vitesse n'a jamais été véritablement étudiée dans une situation proche du fonctionnement industriel (essais de longue durée en mode continu). Selon le FRV de fonctionnement, il s'agit d'évaluer l'influence de cette vitesse tangentielle dans la gamme choisie (3, 4 et 5 m/s) sur le flux de perméat pour les 3 porosités (0,1 μm , 300 kD et 15 kD).

Sur la Figure III.4, est représentée l'influence de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat moyen sur 22 h aux FRV respectifs de 1,6, 3 et 10 pour les membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD de longueur 1,178 m. En se basant sur des conditions opératoires identiques de micro/ultrafiltration, nous confirmons à nouveau la forte disparité des résultats enregistrés au niveau des flux. Afin de faciliter l'interprétation générale de l'influence de la vitesse, l'évolution du flux en fonction de la vitesse est extrapolée à partir de la moyenne des flux obtenus. Il s'avère que l'effet positif de la vitesse de circulation sur le flux dépend de la porosité de la membrane. Celui-ci est important en microfiltration alors qu'en ultrafiltration, l'augmentation de la vitesse n'améliore que très faiblement le flux. En microfiltration, la vitesse tangentielle permet de réduire l'épaisseur du dépôt formé par l'accumulation des impuretés du jus clarifié à la surface de la membrane, ce qui conduit finalement à une augmentation du flux (CHERYAN, 1986; JONSSON et TRAGARDH, 1990). Il est probable qu'un gâteau plus compact et moins épais, difficilement érodable, se forme en ultrafiltration. La vitesse a d'ailleurs une incidence similaire sur les membranes 300 et 15 kD, quel que soit le FRV. A FRV 10, l'influence de la vitesse s'amointrit en microfiltration, signifiant probablement que le dépôt de particules se compacte et s'épaissit avec l'augmentation de la concentration en impuretés dans le rétentat.

Le Tableau III.4 met en évidence le pourcentage d'augmentation du flux moyen après 22 h lorsque la vitesse de circulation passe de 3 à 4 m/s, et de 4 à 5 m/s pour les FRV de 1,6, 3 et 10. A FRV 1,6, entre 3 et 5 m/s, on enregistre une augmentation du flux de 56% sur la membrane 0,1 μm , et de 16 et 22% sur les membranes 300 et 15 kD. Par contre, à FRV 10, la tendance s'inverse puisque l'augmentation du flux n'est plus que de 26% sur la membrane

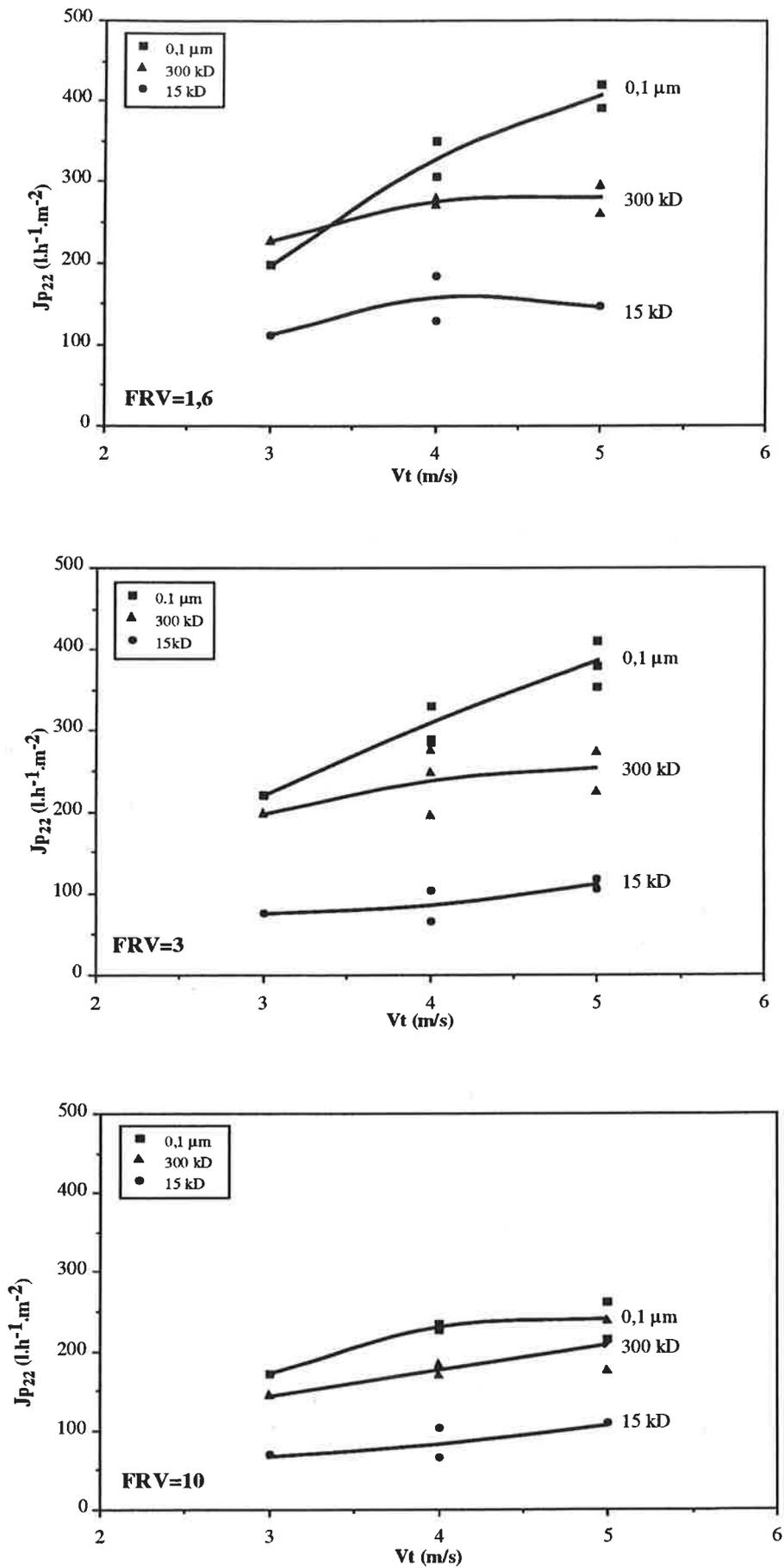


Figure III.4 : Influence de la vitesse tangentielle (V_t) sur le flux moyen (J_{p22}) après 22 h de fonctionnement de micro/ultrafiltration tangentielle sur 3 membranes Kerasep de longueur 1,178 m, à différents FRV; $T=98^\circ\text{C}$

0,1 μm et de 33 et 40% sur les membranes 300 et 15 kD. L'influence de la vitesse sur le flux en micro/ultrafiltration est en fait particulièrement complexe puisqu'elle est liée à :

- la porosité de la membrane,
- FRV, c'est à dire à la concentration en impuretés dans le rétentat.

Malgré la disparité des résultats, cette étude concernant l'influence de la vitesse sur le flux souligne que :

- les meilleures performances quantitatives aux FRV de 1,6, 3 et 10 sont obtenues à la vitesse la plus élevée, c'est à dire à 5 m/s pour les membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD,
- l'influence positive de la vitesse sur le flux augmente lorsque la porosité augmente.

Il n'est pas intéressant au niveau de la consommation énergétique d'envisager des vitesses supérieures à 5 m/s sur les membranes de longueur 1,178 m. Cependant, l'incidence de la vitesse sur le flux est difficilement quantifiable car celle-ci dépend à la fois de la porosité de la membrane et de la qualité du produit à filtrer.

III.3.4. Performances des membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD

III.3.4.1. Performances quantitatives

Les performances quantitatives des membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD de longueur 1,178 m ont été comparées à FRV 1,6, 3 et 10 afin de déterminer la meilleure membrane. Suite aux résultats apportés par l'étude de l'influence de la vitesse sur le flux, nous avons simplement examiné les performances enregistrées à la vitesse de 5 m/s, conduisant aux flux les plus élevés.

Dans le Tableau III.5, sont répertoriés les flux moyens obtenus lors de chaque essai sur 12 h ($J_{p_{12}}$) et 22 h ($J_{p_{22}}$) de fonctionnement aux FRV de 1,6, 3 et 10, pour les 3 membranes. Les performances sont validées en répétant deux fois chaque type d'essai, excepté sur la membrane 15 kD suite à un manque de temps. A FRV 1,6 et 3, la membrane 0,1 μm donne des flux nettement plus élevés que les deux membranes d'ultrafiltration alors que l'écart entre la membrane 0,1 μm et 300 kD se rétrécit à FRV 10. Cependant, pour un même FRV, les membranes conduisent à des flux moyens après 12 et 22 h particulièrement variables. Cela s'explique par la variabilité du jus clarifié, notamment du brix de l'alimentation qui varie entre 12,6 et 15,2. Entre 12 et 22 h de micro/ultrafiltration, le colmatage est relativement réduit puisqu'on relève une chute maximale de flux de 13 (FRV 3), 22 (FRV 3) et 30 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (FRV 1,6) respectivement sur les membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD. Ceci tend à confirmer la justesse du mode de conduite qui, par augmentation régulière de la pression transmembranaire, stabilise le flux de perméat sur un cycle de 22 h. Lors de 3 essais (13, 20 et 22), $J_{p_{22}}$ est curieusement supérieur à $J_{p_{12}}$, ce qui souligne vraisemblablement l'irrégularité de la qualité du jus d'alimentation sur 22 h de production.

Membrane	FRV 1,6				FRV 3				FRV 10			
	Essai (n°)	Brix Alim (gMS/100g)	Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)		Essai (n°)	Brix Alim (gMS/100g)	Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)		Essai (n°)	Brix Alim (gMS/100g)	Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	
			JP ₁₂	JP ₂₂			JP ₁₂	JP ₂₂			JP ₁₂	JP ₂₂
0,1 µm	24	-	421	419	20	13,3	405	411	22	13,2	207	214
	58	14,5	406	391	56	-	392	379	57	14,8	267	261
300 kD	13	12,7	244	259	12	12,9	239	225	14	12,6	254	239
	48	14,2	300	295	41	13,4	246	224	42	14,0	194	176
15 kD	33	13,8	176	146	29	14,3	146	118	30	13,5	132	110
					69	15,2	128	105				

Tableau III.5 : Flux moyens (JP₁₂ et JP₂₂) calculés sur 12 et 22 h de fonctionnement à FRV 1,6, 3 et 10 pour les membranes 0,1 µm, 300 kD et 15 kD de longueur 1,178 m, à T=98°C et Vt=5 m/s

Membrane	Performances moyennes sur 22 h							
	FRV 1,6		FRV 3		FRV 10		JP _g	
	JP _{22/1} (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Ecart type	JP _{22/2} (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Ecart type	JP _{22/3} (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Ecart type	JP _g (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Ecart type
0,1 µm	405	14,0	395	16,0	238	23,5	366	
300 kD	277	18,0	225	0,5	208	31,5	243	
15 kD	146	-	112	6,5	110	-	126	

Tableau III.6: Performances moyennes des 3 membranes Kerasep de longueur 1,178 m à FRV 1,6, 3 et 10, à T=98°C et Vt=5 m/s
 $Jp_g = 0,42 * Jp_{22/1} + 0,32 * Jp_{22/2} + 0,26 * Jp_{22/3}$

Compte tenu de la variabilité des flux moyens $J_{p_{22}}$, les performances moyennes sur 22 h ont été calculées à partir des valeurs de $J_{p_{22}}$ résultant de 2 essais identiques. Le Tableau III.6 donne les performances moyennes à FRV 1,6, 3 et 10 sur 22 h relatives aux membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD. Les performances enregistrées apparaissent extrêmement sensibles aux FRV de fonctionnement, surtout en microfiltration générant un écart de $167 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ entre FRV 1,6 et FRV 10. Par contre, le passage de FRV 1,6 à 10 sur la membrane 15 kD engendre une diminution de simplement $36 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ceci démontre qu'il est absolument essentiel de travailler à différents FRV pour le dimensionnement d'une installation industrielle de microfiltration. Lorsqu'on tient compte de la contribution des débits sur les 3 étages à FRV 1,6, 3 et 10, le calcul des flux globaux montre que la membrane 0,1 μm donne respectivement des flux 1,5 fois et 2,9 fois plus importants que les membranes 300 kD et 15 kD. Le J_{p_g} de $243 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ obtenu sur la membrane 300 kD est relativement proche de celui donné par l'installation industrielle d'Hawaï se situant à $285 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (SASKA, 1995). Le jus clarifié traité ici est cependant nettement plus coloré que celui d'Hawaï dont la coloration moyenne se situe à 9 000 UI (KWOK, 1996). Les puretés de 88 des jus traités sont néanmoins comparables.

La membrane 0,1 μm de microfiltration est donc la membrane la plus performante quantitativement pour traiter le jus de canne clarifié jusqu'à FRV 10.

III.3.4.2. Performances qualitatives

Le traitement par micro/ultrafiltration en sucrerie de canne vise à clarifier le jus de canne, c'est à dire à éliminer les impuretés responsables du trouble qui sont particulièrement gênantes lors des opérations en aval, notamment au niveau de la cristallisation. Le Tableau III.7 répertorie les caractéristiques analytiques des échantillons moyens d'alimentation, de perméat et de rétentat en terme de coloration, de turbidité et de pureté obtenues après micro/ultrafiltration du jus clarifié à 5 m/s. Sur le perméat moyen, on observe une réduction de la coloration et de la turbidité, et une augmentation de la pureté alors que cela s'inverse sur le rétentat puisque les impuretés de l'alimentation se concentrent dans le rétentat. Ainsi, le rétentat final à FRV 10 est caractérisé par une pureté d'environ 83.

Le Tableau III.8 met en évidence l'élimination des impuretés du jus de canne clarifié par la micro/ultrafiltration. La membrane 15 kD élimine 100% de la turbidité alors que les membranes 300 kD et 0,1 μm éliminent respectivement 97,8 et 97,6% de la turbidité. Les colorants du jus de canne sont partiellement retenus successivement à 14,5, 16,9 et 21,8% par les membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD. Logiquement, la rétention des impuretés (colorants, polysaccharides responsables du trouble) est d'autant plus élevée que la porosité est faible. Le gain de pureté dans le perméat varie entre 0,1 et 1,5%, ce qui devrait améliorer le procédé de cristallisation. L'influence du FRV sur la qualité du perméat n'est pas manifeste, excepté sur la membrane 15 kD où le taux de décoloration diminue avec l'augmentation du FRV. L'augmentation de la concentration en colorants dans le rétentat doit favoriser la diffusion de

Membrane	FRV	Essai (n°)	Echantillon	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	Pureté (gsaccharose/100gMS)
0,1 µm	1,6	58	Alimentation	32 135	8 480	85,4
			Perméat	26 650	0	86,3
			Rétentat	33 430	10 280	-
	3	20	Alimentation	29 240	6 190	87,8
			Perméat	24 250	200	88,1
			Rétentat	35 130	17 470	87,0
	10	22	Alimentation	28 540	7 290	87,7
			Perméat	25 850	300	88,8
			Rétentat	28 940	97 510	83,0
300 kD	1,6	48	Alimentation	27 740	5 390	86,9
			Perméat	24 050	8 780	87,3
			Rétentat	32 540	200	86,8
	3	44	Alimentation	27 740	9 480	86,5
			Perméat	22 060	0	87,0
			Rétentat	34 220	16 970	85,8
	10	47	Alimentation	29 640	6 590	86,7
			Perméat	24 650	200	87,8
			Rétentat	47 610	51 800	82,0
15 kD	1,6	33	Alimentation	27 050	10 880	86,9
			Perméat	17 670	0	87,4
			Rétentat	29 940	18 260	86,0
	3	29	Alimentation	26 050	3 490	86,9
			Perméat	19 860	0	87,4
			Rétentat	35 230	9 380	85,2
	10	30	Alimentation	24 250	4 990	88,0
			Perméat	22 560	0	88,1
			Rétentat	51 900	47 010	83,8

Tableau III.7 : Résultats analytiques de la micro/ultrafiltration tangentielle du jus de canne clarifié avec les membranes Kerasep de longueur 1,178 m, à T=98°C et Vt=5 m/s

Membrane	FRV	Essai (n°)	T _{COL} (%)	T _{TU} (%)	T _{PU} (%)
0,1 µm	1,6	58	17,1	100,0	1,0
	3	20	17,1	96,8	0,3
	10	22	9,4	95,9	1,2
300 kD	1,6	48	13,3	96,3	0,5
	3	44	20,5	100,0	0,5
	10	47	16,8	97,0	1,2
15 kD	1,6	33	34,7	100,0	0,6
	3	29	23,8	100,0	0,6
	10	30	7,0	100,0	0,1

Tableau III.8 : Performances analytiques moyennes de la micro/ultrafiltration tangentielle du jus de canne clarifié avec les membranes Kerasep de longueur 1,178 m, à T=98°C et Vt=5 m/s

molécules de colorants, précédemment retenues à FRV 1,6, à travers la membrane la plus serrée. La membrane 15 kD donne un perméat de meilleure qualité que les membranes 300 kD et 0,1 μm . Il reste cependant à évaluer la répercussion réelle de la réduction de turbidité et de coloration sur la qualité du sucre issu des perméats.

III.3.4.3. Conclusion sur les performances membranaires

La membrane 0,1 μm est la plus satisfaisante au niveau quantitatif alors que la meilleure qualité de perméat est fournie par la membrane 15 kD. Néanmoins, les 3 membranes Kerasep choisies répondent à l'objectif qualitatif d'élimination de la turbidité puisque celle-ci est supérieure à 96,3%.

Les performances quantitatives de la microfiltration sont plus sensibles au FRV de fonctionnement que l'ultrafiltration. La prise en compte du FRV pour le dimensionnement d'une installation de micro/ultrafiltration paraît indiscutable.

III.3.5. Comparaison des performances des membranes de longueur 0,856 m et 1,178 m

Récemment commercialisées par TECH-SEP, les membranes de grande longueur ($L=1,178\text{ m}$, $d=3,5\text{ mm}$) induisent des caractéristiques hydrodynamiques différentes de celles des membranes de petite longueur ($L=0,856\text{ m}$, $d=2,5\text{ mm}$). Même si les membranes de grande longueur sont moins chères au m^2 , il reste à déterminer la configuration la plus intéressante en terme de productivité et de consommation énergétique sur un cycle de production de 22 heures pour une même porosité.

Les performances des membranes de petite longueur et de grande longueur ont été comparées en utilisant les membranes 300 kD agencées dans deux carters en série qui contiennent chacun 7 ou 9 membranes pour les membranes de grande longueur ou de petite longueur.

D'après le Tableau III.9, les deux configurations donnent globalement des flux identiques à FRV 1,6, 3 et 10, diminuant avec l'augmentation du FRV pour une même vitesse de 5 m/s. La perte de charge générée par la circulation du jus clarifié à 5 m/s et 98°C est 1,5 fois plus importante sur les membranes de grande longueur (2,6 bar) que sur celles de petite longueur (1,7 bar). La perte de charge reste constante face à l'augmentation du FRV, ce qui signifie que la viscosité du rétentat à 98°C est relativement stable. Les débits de perméat et la consommation énergétique figurant dans le bilan dérivent de J_{p_g} , calculé à partir des moyennes de $J_{p_{22}}$ obtenues pour chaque FRV et de la pondération de ces valeurs à l'aide de z_1 , z_2 et z_3 en fonction du FRV. A une vitesse de 5 m/s, le débit de perméat ainsi que la consommation énergétique par m^3 de perméat sont 1,5 fois plus élevés avec des membranes de grande longueur alors que la surface de filtration disponible est 1,5 fois plus grande. Pour une même vitesse de circulation de 5 m/s, les membranes de grande et petite longueur donnent la même productivité

FRV	Membranes 300 kD L=0,856 m S=2,3 m ² (18 monolithes)				Membranes 300 kD L=1,178 m S=3,4 m ² (14 monolithes)			
	Essai (n°)	Jp ₂₂ (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	ΔP (bar)	Consommation énergétique (kWh/m ³)	Essai (n°)	Jp ₂₂ (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	ΔP (bar)	Consommation énergétique (kWh/m ³)
1,6	66	317	1,7	9,7	13	259	2,6	18,8
	67	302	1,7	10,2	48	295	2,6	16,5
3	64	264	1,7	11,7	17	275	2,6	17,7
	65	209	1,7	14,7	41	224	2,6	21,7
10	63	200	1,7	15,4	14	239	2,6	20,3
	68	200	1,8	16,3	47	192	2,6	25,3
BILAN	Débit de perméat (Jp _g *S) (m ³ /h)		Consommation énergétique (kWh/m ³)		Débit de perméat (Jp _g *S) (m ³ /h)		Consommation énergétique (kWh/m ³)	
	0,592		12,5		0,867		19,6	

Tableau III.9 : Productivité et consommation énergétique sur 22 h de fonctionnement des membranes 300 kD de longueur 0,856 m et 1,178 m à FRV 1,6, 3 et 10, à T=98°C et Vt=5 m/s

Produit	Test (n°)	Produit	Coloration (UD)	Turbidité (UD)	Cendres (mg/100gMS)	pH	Pureté (gsaccharose/100gMS)
Alimentation	6	Sirop Sucre	24 130 950	8 500 610	3 125 80	6,9	86,9
	8	Sirop Sucre	26 430 1 340	8 530 820	3 150 70	6,7	87,2
Perméat 0,1µm	3	Sirop Sucre	18 240 520	5 240 310	3 650 40	6,4	87,9
	9	Sirop Sucre	21 370 450	3 640 450	3 600 40	6,7	87,7
Perméat 300 kD	4	Sirop Sucre	22 970 760	3 300 400	3 710 50	6,9	87,4
	7	Sirop Sucre	20 690 750	3 620 245	3 550 55	6,7	87,8
Perméat 15 kD	5	Sirop Sucre	14 950 230	1 780 105	3 780 30	6,6	87,1

Tableau III.10 : Résultats analytiques des sirops de canne et sucres cristallisés avec et sans traitement par micro/ultrafiltration

(en $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$), la consommation énergétique étant 1,5 fois plus forte avec les membranes de grande longueur. Les performances de la membrane 300 kD étant pratiquement équivalentes à 4 et 5 m/s, on pourrait envisager une ultrafiltration à 4 m/s sur les membranes de grande longueur ce qui permettrait de diviser la consommation énergétique par 1,25.

Les membranes de petite longueur sont finalement plus intéressantes économiquement en terme de coûts de fonctionnement énergétiques.

III.3.6. Qualité des sucres après cristallisation des produits ultrafiltrés

L'impact de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié sur la qualité du sucre en terme de coloration, turbidité et taux de cendres a été évalué en effectuant des tests comparatifs de cristallisation sur d'une part le jus clarifié qui sert de référence, et d'autre part les perméats de micro/ultrafiltration. Ces tests comparatifs visent ensuite à déterminer dans quelle mesure la porosité de la membrane de micro/ultrafiltration influe sur la coloration du sucre. En effet, les résultats analytiques de la micro/ultrafiltration ont montré que celle-ci génère une décoloration partielle du perméat de 14,5% (0,1 μm) à 21,8% (15 kD).

Tous les tests de cristallisation ont été réalisés conformément à la procédure de cristallisation et d'empâtage décrite dans la partie Matériels et Méthodes, mettant en œuvre des conditions opératoires identiques en terme de température de cuisson ($T=78^{\circ}C$), durée de cristallisation (120 min), brix de grainage (81 g/100g MS), brix de serrage (92 g/100g MS), objectif de rendement de cristallisation de 50% et empâtage en 2 étapes.

Sur chaque type de produit, deux essais de cristallisation ont été conduits, excepté sur le perméat 15 kD, ne disposant pas d'une quantité de sirop suffisante. Cela permet de vérifier la reproductibilité des essais de cristallisation et de déceler les erreurs potentielles.

Dans le Tableau III.10, sont représentées les caractéristiques analytiques des sucres obtenus après cristallisation. Le sucre conventionnel, c'est à dire issu de produits non micro/ultrafiltrés est caractérisé par une coloration et un taux de cendres largement supérieurs aux sucres provenant de sirops micro/ultrafiltrés. Le traitement par micro/ultrafiltration du jus clarifié permet donc d'améliorer la qualité du cristal au niveau de la coloration et de la teneur en cendres. La reproductibilité de la qualité des sucres est jugée satisfaisante au niveau de la coloration et du taux de cendres puisque les écarts maximaux enregistrés sont respectivement de 17% sur la coloration de l'alimentation et de 7% sur le taux de cendres de l'alimentation. Toutefois, les mesures de turbidité paraissent anormalement élevées, dû aux problèmes de la mesure de la turbidité en UI qui n'est pas suffisamment précise. De plus, le stockage des sirops a provoqué une augmentation de la turbidité. La membrane 15 kD conduit à la meilleure qualité de cristal au niveau de la coloration (230 UI), de la turbidité (105 UI) et du taux de cendres (30 mg/100g MS). Ce résultat n'a malheureusement pas pu être confirmé une seconde fois, pour la raison explicitée précédemment. En calculant les moyennes des colorations et des taux de cendres pour chaque type de sucre et en prenant l'alimentation comme référence, il s'avère

EAU MERE	Test (n°)	Pureté eau mère (g saccharose/100g MS)	Brix masse cuite (g MS/100g)	% de cristal dans masse cuite (calculé)
Alimentation	6	80,9	93,0	30,7
Perméat 0,1 µm	3	78,3	92,0	40,7
	9	80,6	90,8	33,3
Perméat 300 kD	4	78,9	92,2	37,1
	7	79,6	92,8	37,3
Perméat 15 kD	5	-	91,8	-

Tableau III.11: Calcul des rendements des tests de cristallisation

$$\% \text{ de cristal dans la masse cuite} = \frac{PU_{MC} - PU_{EM}}{100 - PU_{EM}} * Brix_{MC} * 100$$

Origine du Sucre	Essai (n°)	Transfert de coloration (%)	Transfert du taux de cendres (%)
Alimentation	6	3,9	2,6
	8	5,1	2,2
Perméat 0,1 µm	3	2,8	1,1
	9	2,1	1,1
Perméat 300 kD	4	3,3	1,4
	7	3,6	1,5
Perméat 15 kD	5	1,5	0,8

Tableau III.12 : Transfert de coloration et de taux de cendres du sirop au sucre à partir de sirops sans et avec traitement par micro/ultrafiltration

$$\text{Transfert} = \left(1 - \frac{X_{\text{SUCRE}}}{X_{\text{SIROP}}}\right) * 100$$

où X= Coloration (UI) pour le transfert de coloration

Taux de cendres (mg/100g MS) pour le transfert du taux de cendres

que les membranes 15 kD, 300 kD et 0,1 μm entraînent respectivement une réduction de coloration de 80%, 34% et 58% et du taux de cendres de 60%, 30% et 47% par rapport au sucre conventionnel. Ces résultats corroborent ceux concernant l'ultrafiltration du jus de canne clarifié donnés par KWOK (1996) qui rapporte une réduction de coloration du sucre de 44% avec la membrane 300 kD. Néanmoins, la membrane 300 kD conduit à un sucre de moins bonne qualité que la membrane 0,1 μm , lors de l'essai 4. Ceci peut s'expliquer par le fait que le sirop de l'essai 4 était caractérisé par une coloration supérieure.

Les rendements calculés dans le Tableau III.11 à partir des puretés du sirop et de masse cuite et du brix de la masse cuite sont inférieures au rendement prévu initialement de 50%. L'appauvrissement des eaux mères en saccharose n'a pas été suffisant. Cela résulte du profil linéaire d'évaporation qui pourrait générer initialement des grains fins à cause d'une évaporation trop importante. Comme les rendements ne sont pas identiques, il est difficile de différencier la qualité des sucres issus des différents perméats. En effet, une cristallisation à faible rendement doit donner dans les mêmes conditions opératoires un sucre de qualité supérieure puisque la concentration en impuretés dans l'eau mère est plus faible. Finalement, la qualité intrinsèque des sucres obtenus est certainement surestimée, notamment celle du sucre conventionnel puisque le rendement de cette cristallisation ne dépasse pas 31%. Il faut rappeler que la procédure de cristallisation mise en œuvre à l'échelle pilote ne permet pas de suivre l'évolution du brix de la masse cuite, paramètre important lors de la cuisson. Le brix de la masse cuite en cours de cristallisation est déterminé à partir de la quantité d'eau évaporée, pouvant être faussée par la perte de condensats évaluée à +/- 10% au niveau de l'appareillage. Néanmoins, ces tests comparatifs de cristallisation permettent de mettre en évidence l'intérêt de la micro/ultrafiltration tangentielle sur la qualité de la cristallisation.

Nous avons calculé les transferts des impuretés (colorants et matières minérales) du sirop au sucre lors des différentes cristallisations (Tableau III.12). Suite au traitement par micro/ultrafiltration, les sirops à cristalliser ne sont pas identiques. La notion de transfert des impuretés permet de se rendre compte de l'apport indirect de la micro/ultrafiltration sur la qualité du cristal. L'évaluation du transfert de coloration du sirop au sucre qui est plus faible avec le prétraitement par micro/ultrafiltration indique que les espèces colorantes se retrouvent plus facilement à l'intérieur du cristal lorsque le sirop n'a pas été micro/ultrafiltré. Cela dénote aussi que les molécules de haut poids moléculaire qui migrent plus facilement dans le cristal ou les précurseurs de colorants peuvent être retenus par les membranes de micro/ultrafiltration (VACCARI, 1996). Le transfert du taux de cendres du sirop au sucre est également plus faible avec la micro/ultrafiltration. Toutefois, la micro/ultrafiltration ne permet pas d'éliminer les matières minérales, la variation du taux de cendres entre l'alimentation et les différents perméats n'étant pas significative. Il est probable que l'opération de clairçage soit facilitée par la micro/ultrafiltration. Le clairçage est d'autant plus efficace que les cristaux sont plus réguliers et l'eau mère entourant ces cristaux moins visqueuse. Ces hypothèses sont confirmées par les

travaux de SASKA *et al.* (1995) indiquant que le taux de cendres du sucre non claircé issu de jus clarifié avec et sans ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD est similaire.

L'ensemble de ces résultats confirment qu'il est plus judicieux de placer la micro/ultrafiltration après la clarification pour bénéficier pleinement de son impact sur la qualité de la cristallisation et du clairçage.

III.4. CONCLUSION

Cette étude réalisée dans une sucrerie de l'île de la Réunion met en évidence toutes les contraintes générées par la micro/ultrafiltration tangentielle de produits industriels. Affectée par la qualité de la canne et le déroulement des procédés de fabrication en amont de la micro/ultrafiltration, la qualité du jus de canne clarifié subit des modifications en permanence. Les performances qualitatives et quantitatives du procédé de micro/ultrafiltration sont évidemment sensibles aux caractéristiques analytiques du jus clarifié à traiter (brix, coloration, turbidité et pureté). La difficulté principale consiste à analyser justement des résultats dont la validité est certes relative, mais qui doivent permettre à terme de dimensionner l'installation de micro/ultrafiltration. Nous nous sommes donc placés dans une situation voisine du fonctionnement industriel, c'est à dire un fonctionnement multi-étagé et une prise en compte du FRV.

Ces essais de micro/ultrafiltration sur le jus de canne clarifié révèlent que, pour le dimensionnement de l'installation, la membrane Kerasep 0,1 μm de longueur 1,178 m est la plus appropriée puisque sur une base de cycle de production de 22 h, cette dernière conduit à la surface membranaire minimale, respectivement 1,5 fois et 2,9 fois plus faible qu'en utilisant les membranes 300 kD et 15 kD de longueur 1,178 m. Cependant, la qualité du perméat de la membrane 0,1 μm en terme de coloration et de turbidité est légèrement plus faible que celle des perméats d'ultrafiltration. Les tests de cristallisation réalisés sur les perméats à l'échelle pilote ne permettent pas de mesurer l'incidence de cette plus faible qualité du perméat de la membrane 0,1 μm sur la cristallisation. L'objectif final du projet étant d'éliminer la turbidité du jus de canne clarifié en vue du traitement par chromatographie, la membrane 0,1 μm est la plus performante.

Plusieurs paramètres influençant les performances du procédé de micro/ultrafiltration tangentielle du jus de canne clarifié ont été étudiés. L'influence bénéfique de l'augmentation de la vitesse tangentielle entre 3 et 5 m/s sur le flux a été mise en évidence sur les 3 membranes Kerasep 0,1 μm , 300 kD et 15 kD aux FRV de 1,6, 3 et 10. Nous avons constaté que l'action de la vitesse tangentielle sur les performances membranaires est plus importante avec la membrane 0,1 μm . Cependant, l'augmentation du FRV atténue l'influence de la vitesse en microfiltration. Le FRV apparait comme un facteur fondamental dans le procédé de micro/ultrafiltration.

Au point de vue de la consommation énergétique à la vitesse tangentielle de 5 m/s, la membrane Kerasep 300 kD de longueur 0,856 m est plus économique que la membrane 300 kD de longueur 1,178 m. Ainsi, pour un même flux de perméat, la consommation énergétique des pompes de circulation par m³ de perméat produit est 1,5 fois plus importante. Le choix entre les deux configurations doit s'effectuer en fonction du prix au m² de la surface membranaire. Il s'agit de prendre en compte à la fois les coûts d'investissement et de fonctionnement de l'installation.

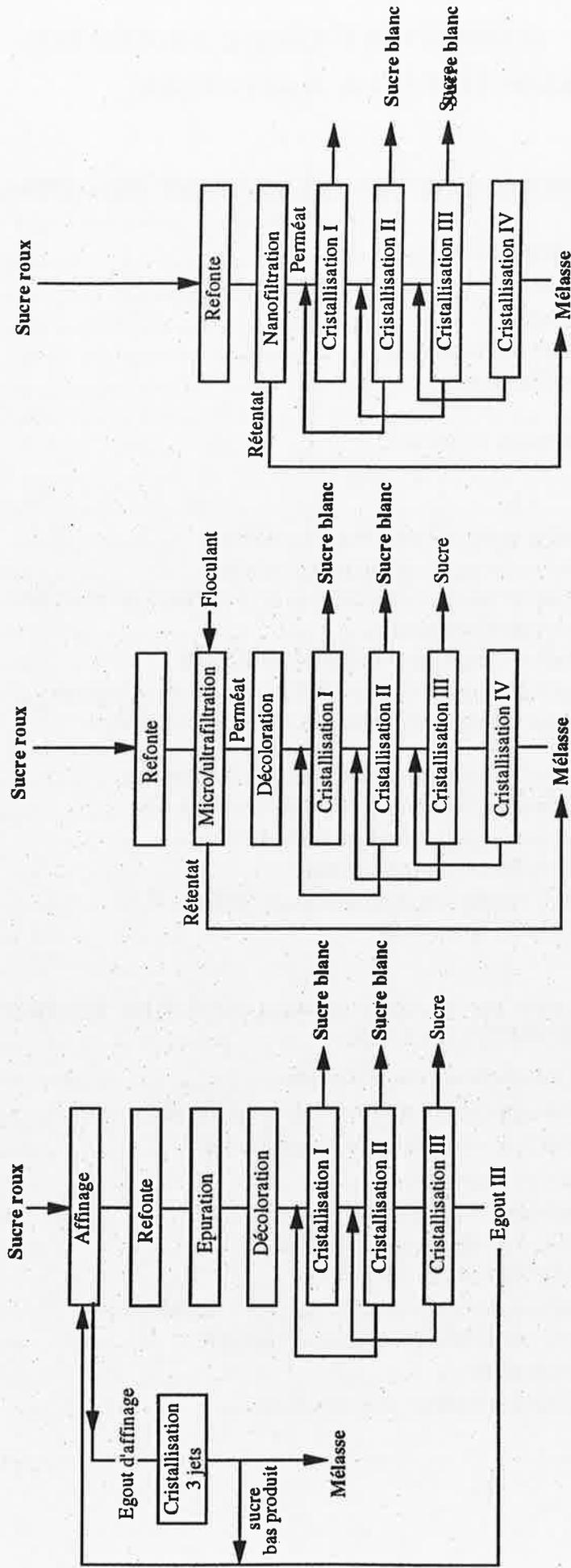
Les tests de cristallisation ont démontré l'impact de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié sur la qualité du sucre. Il s'avère que la coloration, la turbidité et le taux de cendres d'un sucre issu d'un sirop prétraité par micro/ultrafiltration sont moins élevés que ceux issus d'un sirop traditionnel. Cela s'explique par l'élimination des colorants de haute masse molaire ou des précurseurs de colorants par filtration tangentielle. La micro/ultrafiltration pourrait également améliorer la qualité du clairçage et donc l'élimination des impuretés situées à la périphérie du cristal. Ces tests de cristallisation permettent de justifier, dans le schéma de fabrication de la sucrerie, le positionnement de la micro/ultrafiltration, à savoir après la clarification pour que les autres opérations situées en aval puissent bénéficier de ce traitement.

Cependant, l'intégration du procédé de micro/ultrafiltration tangentielle dans la sucrerie ne suffit pas à éliminer tous les colorants du sucre roux qui sont partiellement retenus par les membranes de micro/ultrafiltration. Il faut maintenant achever cette purification jusqu'au sucre blanc en faisant appel à d'autres modes de séparation, tels que le procédé chimique de floculation ou à une filtration plus fine comme la nanofiltration.

CHAPITRE IV: SIMPLIFICATION DE LA CHAÎNE HAUT-PRODUIT DE LA RAFFINERIE

IV.1. COUPLAGE DES PROCÉDES DE FLOCCULATION ET DE FILTRATION TANGENTIELLE.....	67
IV.1.1. Objectifs du couplage de procédés	67
IV.1.2. Principe de la flocculation	68
IV.1.2.1. Propriétés des colloïdes.....	68
IV.1.2.2. Nature chimique des flocculants	69
IV.1.2.3. Mode d'action des flocculants.....	70
IV.1.2.4. Conclusion	70
IV.1.3. Choix des flocculants et mises en œuvre	70
IV.1.3.1. L'aquaclène.....	71
IV.1.3.2. Le chitosane	71
IV.1.4. Incidence de la flocculation sur la coloration de la refonte.....	72
IV.1.4.1. Efficacité de la combinaison phosphatation/aquaclène.....	72
IV.1.4.2. Etude des paramètres critiques et efficacité de la flocculation au chitosane.....	73
IV.1.4.3. Conclusion des tests de flocculation.....	74
IV.1.5. Performances du couplage flocculation et micro/ultrafiltration.....	75
IV.1.5.1. Procédure des essais de couplage flocculation et micro/ultrafiltration.....	76
IV.1.5.2. Résultats du couplage flocculation (aquaclène et phosphatation) et micro/ultrafiltration	77
IV.1.5.3. Résultats du couplage flocculation (chitosane) et ultrafiltration	79
IV.1.5.4. Conclusion des couplages flocculation et micro/ultrafiltration	82
IV.1.6. Application industrielle du couplage flocculation/ultrafiltration	82
IV.1.6.1. Dimensionnement de l'unité d'ultrafiltration	82
IV.1.6.2. Fonctionnement de l'installation industrielle en production	83
IV.1.6.3. Performances à l'échelle industrielle	84
IV.1.7. Conclusion	85
IV.2. ETUDE DE FAISABILITE DE LA DECOLORATION DES REFONTES DE SUCRE ROUX PAR NANOFILTRATION	85
IV.2.1. Objectifs des essais de faisabilité de nanofiltration	85
IV.2.2. Recherche des conditions opératoires optimales en nanofiltration.....	87
IV.2.3. Caractérisation des membranes minérales de nanofiltration	87
IV.2.4. Nanofiltration de refonte de sucre roux.....	88
IV.2.4.1. Performances quantitatives de la nanofiltration	88
IV.2.4.2. Performances qualitatives de la nanofiltration.....	89
IV.2.5. Prétraitement par ultrafiltration et nanofiltration	89
IV.2.5.1. Performances de l'enchaînement ultrafiltration et nanofiltration	89
IV.2.5.2. Comparaison entre l'ultrafiltration et la nanofiltration.....	90
IV.2.6. Nanofiltration avec diafiltration	90
IV.2.7. Conclusion des essais de faisabilité de nanofiltration	91
IV.3. CONCLUSION.....	92

CHAINE BAS-PRODUIT **CHAINE HAUT-PRODUIT**



Raffinage traditionnel

Raffinage intégrant la micro/ultrafiltration et la floculation

Raffinage intégrant la nanofiltration

Figure IV.1: Simplification progressive du schéma de raffinerie du sucre roux

Le raffinage du sucre roux est principalement axé sur l'élimination des espèces colorantes qui s'avère particulièrement fastidieuse. Suite à l'opération d'affinage, les 85% de la matière sèche initiale refondue sont traités par phosphatation ou carbonatation, décoloration sur résines, noir animal, ou charbon et finalement cristallisés, ce qui conduit au sucre blanc. Les 15% restant rejoignent la chaîne bas-produit et sont cristallisés en plusieurs étapes. Ce quatrième chapitre est consacré à la simplification de ce schéma de raffinage complexe en intégrant habilement la filtration tangentielle.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré que la micro/ultrafiltration tangentielle sur le jus de canne clarifié générerait indirectement une décoloration de 40% du sucre roux par rapport au procédé traditionnel après la cristallisation. Cependant, cette élimination partielle des colorants suggère que la micro/ultrafiltration ne constitue pas à elle seule une étape de purification suffisante pour produire directement du sucre blanc. Dans ce contexte, nous proposons de traiter la totalité de la matière sèche d'une part en combinant la micro/ultrafiltration à une floculation, et d'autre part en faisant appel à une séparation plus sélective, la nanofiltration pour éliminer les colorants et autres impuretés subsistant dans le sucre roux. L'objectif de simplification du raffinage est donc de supprimer la chaîne bas-produit et de réduire progressivement le nombre d'opérations unitaires sur la chaîne haut-produit, comme le montre la Figure IV.1 :

- L'affinage et l'épuration seraient remplacés par la micro/ultrafiltration combinée à la floculation. Le système de décoloration achèverait la purification du sirop avant la cristallisation.
- La nanofiltration constituerait finalement la seule étape de purification avant la cristallisation.

L'ensemble de cette étude a été menée sur des refontes de sucre roux, en laboratoire où les conditions opératoires sont mieux maîtrisées que sur site industriel. Néanmoins, si l'on souhaite un développement industriel de ces nouveaux procédés, l'influence de la qualité du produit doit être prise en compte en traitant des sucres roux d'origines différentes.

Dans un premier temps, l'efficacité du couplage micro/ultrafiltration et de la floculation pour purifier les refontes de sucre roux a été évaluée à partir des membranes Kerasep 0,2 μm , 0,1 μm , 300 kD et 15 kD et de deux flocculants, à savoir le chitosane et l'aquaclène. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la faisabilité de la nanofiltration pour décolorer les refontes de sucre roux sur des membranes Kerasep minérales permettant de travailler à des températures élevées et donc des brix importants, contrairement aux membranes organiques de nanofiltration.

IV.1. COUPLAGE DES PROCÉDES DE FLOCCULATION ET DE FILTRATION TANGENTIELLE

IV.1.1. Objectifs du couplage de procédés

Dans le procédé de raffinage, la cristallisation est précédée successivement d'une opération d'affinage réduisant la coloration de 50%, d'une carbonatation ou d'une phosphatation éliminant 50% des colorants restant dans le sirop affiné, et d'une unité de décoloration conduisant à une élimination de 80% de la couleur entrant. Globalement, en raffinerie, 75% des colorants du sucre roux sont donc éliminés avant la décoloration. La simplification du schéma de raffinage ne peut aboutir qu'en respectant ce taux élevé de décoloration. Toutefois, capable d'éliminer 99% de la turbidité des refontes de sucre roux, la membrane 0,1 μm Membralox de SCT ne retient que 16% de la coloration d'un sucre roux à 3 600 UI (PUNIDADAS, 1990). Puisque la micro/ultrafiltration retient 88% des polysaccharides des refontes de sucre roux, il semble raisonnable de se concentrer essentiellement sur le problème de la coloration (GRATIUS *et al.*, 1995). Ce taux de décoloration de 16% est nettement insuffisant pour prétendre supprimer les opérations d'affinage et d'épuration, même si la microfiltration permet de protéger les résines de décoloration contre un empoisonnement rapide (DECLoux *et al.*, 1992). Celle-ci nécessiterait des volumes de résine considérables ce qui générerait par conséquent des quantités importantes d'effluents polluants pour l'environnement.

Plutôt que de retenir les colorants exclusivement selon leurs tailles propres, nous suggérons pour améliorer la rétention des membranes, d'accroître la taille des espèces colorantes en procédant à un prétraitement chimique par floculation. Parallèlement, l'augmentation de la taille des impuretés pourrait limiter le colmatage interne des pores de la membrane, et conduire à un accroissement du flux de perméat. Ainsi, en couplant une floculation et une microfiltration pour traiter de l'eau de rivière contenant des matières en suspension, MIETTON-PEUCHOT et BEN AIM (1992) sont parvenus à multiplier, sur une membrane Membralox SCT de 0,2 μm , le flux de perméat par 2 et à améliorer la qualité du perméat par rapport à une simple microfiltration. Ces auteurs expliquent que la résistance du dépôt sur la membrane de microfiltration est réduite par l'agglomération des particules, provoquée par la floculation. La formation de plus grosses particules limiterait la pénétration des colloïdes à l'intérieur de la membrane. L'apport de la floculation devrait être ainsi d'autant plus important que la membrane est soumise à un colmatage de ses pores, comme en microfiltration.

La difficulté de l'étude réside dans la mise en œuvre simultanée de deux procédés complexes que sont la floculation et la micro/ultrafiltration. Nous avons choisi en premier lieu de rechercher le flocculant adéquat et de mettre au point les conditions opératoires optimales à la

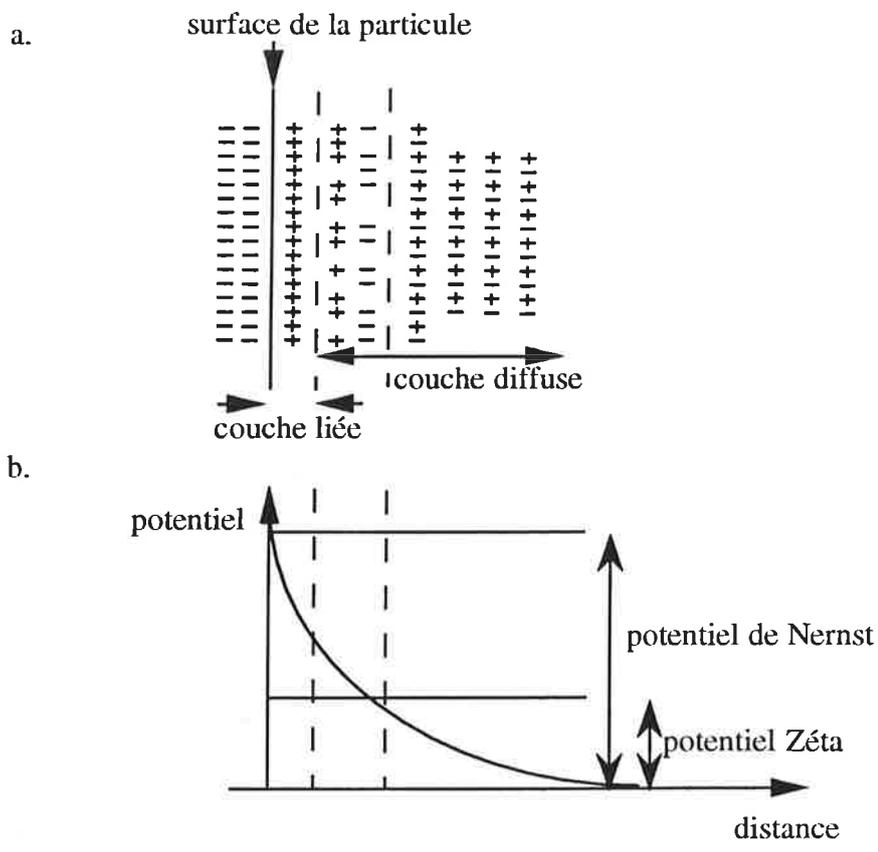


Figure IV.2: a. Représentation de la double couche électrique avec un colloïde chargé superficiellement négativement
b. Variation du potentiel à la surface de la particule

précipitation des colorants du sucre roux. Nous avons comparé les performances quantitatives et qualitatives de la combinaison de la floculation et de la micro/ultrafiltration à partir des membranes Kerasep disponibles commercialement chez TECH-SEP. L'objectif du couplage est d'atteindre un taux de décoloration de refonte comparable à celui obtenu avant la décoloration de la raffinerie ainsi qu'une productivité la plus élevée possible pour minimiser la surface membranaire nécessaire. Comme nous tenons à réduire les pertes en saccharose dans le rétentat qui serait directement envoyé dans la mélasse, il est nécessaire de travailler à un FRV le plus élevé possible en micro/ultrafiltration. Dans la mesure où nous ignorons le comportement rhéologique de la refonte floculée, les essais de filtration doivent être réalisés en mode discontinu et éventuellement en mode continu si les résultats sont jugés prometteurs. Le brix de la refonte a été fixé entre 45 et 50 brix, pour assurer un bon compromis entre la viscosité du produit et les coûts évaporatoires en aval.

IV.1.2. Principe de la floculation

Le procédé de floculation consiste, par l'intermédiaire d'un flocculant, à agglomérer les particules solides et colloïdales en suspension dans un liquide, afin d'améliorer leur filtrabilité.

Bien que largement répandue dans le domaine de l'industrie sucrière, la floculation est un procédé difficilement maîtrisé à cause de la complexité des mécanismes chimiques et électriques mis en jeu (CREES *et al.*, 1991). Les flocculants sont régulièrement utilisés industriellement pour faciliter l'élimination des bagacilli, de l'amidon, des polysaccharides ou des colorants. Il nous paraît donc important de comprendre le principe de la floculation et de connaître les propriétés physico-chimiques des flocculants pour être capable de les utiliser judicieusement et de bien interpréter les résultats des tests de floculation.

IV.1.2.1. Propriétés des colloïdes

Les impuretés de la canne à sucre sont stabilisées sous forme de colloïdes dans les solutions sucrées, dans un état dispersé (CHEN et CHOU, 1993). Cette dispersion dérive de la présence de charge de surface à l'interface entre le colloïde et le liquide (BRATBY, 1980).

La charge superficielle des colloïdes influence la répartition des ions de la solution environnante. En effet, les ions de charge opposée sont attirés au voisinage du solide pour compenser le déséquilibre électrique alors que les ions de même charge sont repoussés. Cette distribution conduit à la formation d'une double couche électrique qui est constituée par (Figure IV.2) :

- une première couche liée de contre-ions se plaçant face aux charges de la particule,
- une seconde couche diffuse où les ions peuvent se déplacer librement.

A l'intérieur de la double couche électrique, il existe un plan de cisaillement entre la particule qui se déplace et le liquide environnant. On appelle potentiel Zéta, le potentiel de ce plan de cisaillement par rapport au potentiel de la phase liquide. Le potentiel Zéta que l'on peut

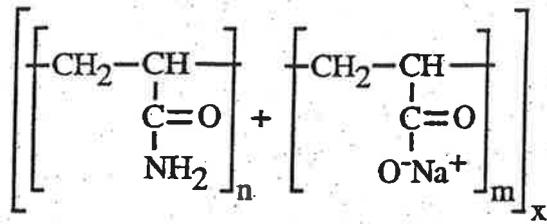


Figure IV.3: Structure des copolymères anioniques de type acrylamide et acrylate de sodium (ELVIN, 1996)

mesurer par électrophorèse, évalue la charge électrique superficielle, et donc les forces répulsives entre particules. Ainsi, pour que deux particules se rapprochent, il est nécessaire de vaincre une barrière de potentiel résultant de ces interactions. En résumé, il suffit théoriquement d'annuler le potentiel Zéta pour agglomérer les particules en suspension (FREELAND *et al.*, 1979).

IV.1.2.2. Nature chimique des flocculants

L'industrie chimique a commercialisé un grand nombre de flocculants organiques synthétiques (environ 80%) à base d'acides polyacrylique, de polyacrylamide et naturels tels que l'amidon, la cellulose, les gommes végétales et leurs dérivés. Les agents de floculation sont des macromolécules à longue chaîne de masse molaire élevée, obtenues par l'association de monomères simples. Les propriétés essentielles qui distinguent les polyélectrolytes les uns des autres sont leur caractère ionique et leur degré de polymérisation.

En fonction du critère ionique des groupements actifs, on distingue parmi les flocculants :

- Les polymères non ioniques qui, pour la plupart, sont des polyacrylamides ($\text{NH}_2\text{-C=O}$) où le groupe amide donne la solubilité et la réactivité. Ces polymères possèdent des groupements actifs qui ne sont pas dissociables dans l'eau. Ils présentent donc un comportement électrochimique neutre en solution aqueuse.
- Les polymères anioniques qui possèdent une charge négative sont généralement caractérisés par la présence alternée de groupes d'acrylamide et d'acrylate de sodium (Figure IV.3). Dans les copolymères ou polymères, le rapport du nombre de groupes d'acrylamide (n) au nombre de groupes d'acrylate de sodium (m) est déterminé par les conditions de polymérisation avec des proportions allant de 30:1 (polymère très faiblement anionique) à 3:1 (polymère fortement anionique). D'ailleurs, la présence de charge négative sur le groupe acrylate attire les particules positives en suspension d'origine minérale (WOLSKI, 1993). Ces flocculants sont utilisés pour diminuer le temps de séjour du jus clarifié dans le décanteur ou accélérer la flottation (CREES *et al.*, 1991; ELVIN, 1996).
- Les polymères cationiques se divisent généralement en deux catégories: le premier type se composant d'amine primaire, secondaire et tertiaire est ionisé uniquement en milieu acide alors que le second type constitué de dérivé d'ammonium quaternaire porte une charge positive quel que soit le pH, qui croît avec le nombre de groupes quaternaires dissociables. Plus intéressante économiquement, cette dernière catégorie est particulièrement utilisée pour la floculation des colorants de la canne généralement chargés négativement, et notamment dans le procédé TALOFLOC, qui a été présenté dans le premier chapitre.

IV.1.2.3. Mode d'action des flocculants

La masse molaire ainsi que la charge des agents flocculants constituent les propriétés essentielles des flocculants. La masse molaire contribue à deux importants phénomènes liés que sont le pontage et l'adsorption. Selon la composition chimique et le caractère ionique des flocculants, deux types de mécanisme sont mis en œuvre :

- la floculation par neutralisation de charges (annulation du potentiel Zéta): les polymères cationiques provoquent, en s'adsorbant à la surface des colloïdes anioniques, la décharge de ces colloïdes. La neutralisation permet l'adhésion des particules entre elles.
- la floculation par adsorption (phénomène de réticulation): les chaînes des polyélectrolytes sont étirées par répulsion électrostatique, ce qui conduit à la formation de liaisons entre les particules, c'est à dire de ponts, provoquant ainsi la formation d'un floc. Cependant, la longueur des chaînes ne doit pas être trop importante pour éviter la dispersion des particules (BERGER, 1975/76).

IV.1.2.4. Conclusion

Dans le procédé de floculation, interviennent des phénomènes d'adsorption et de neutralisation de charges entre l'agent flocculant qui est un polymère de masse molaire élevée éventuellement chargé électriquement et les colloïdes en solution chargés superficiellement. Ces deux phénomènes provoquent la déstabilisation des colloïdes initialement solubles et la formation de floccs qui sont éliminés par filtration ou décantation. La floculation est régulièrement utilisée pour améliorer la filtrabilité et la qualité des produits de la sucrerie et de la raffinerie contenant des impuretés colloïdales telles que les colorants ou les polysaccharides. Ce prétraitement à tendance chimique pourrait donc combler les insuffisances séparatives de la micro/ultrafiltration pour la purification des refontes de sucre roux.

IV.1.3. Choix des flocculants et mises en œuvre

Suite à cette étude bibliographique sur la floculation, notre premier travail a consisté à déterminer les flocculants susceptibles de précipiter les colorants de la canne. Les colorants du sucre roux étant généralement chargés négativement, les polymères cationiques ont donc retenu notre attention. S'aidant d'une première étude menée par APPELIXION concernant la floculation des colorants du sucre roux, nous avons adopté l'aquaclène et le chitosane (DE LATAILLADE, 1994). En dehors de toute considération d'efficacité, ces deux agents flocculants se différencient par:

- leur coût puisque l'aquaclène est disponible à 15 F/kg alors que le chitosane revient à 150 F/kg,
- la restriction de leur application en agro-alimentaire car le chitosane et l'aquaclène sont considérés respectivement comme adjuvant alimentaire et adjuvant technologique. En

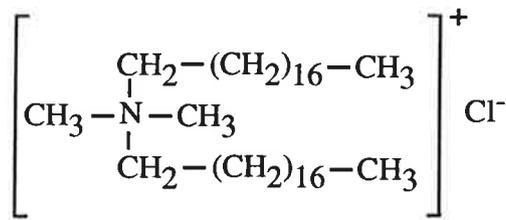
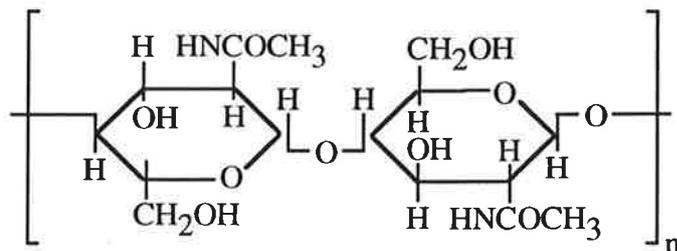


Figure IV.4: Structure du flocculant Talofloc (ELVIN, 1996)

a.



b.

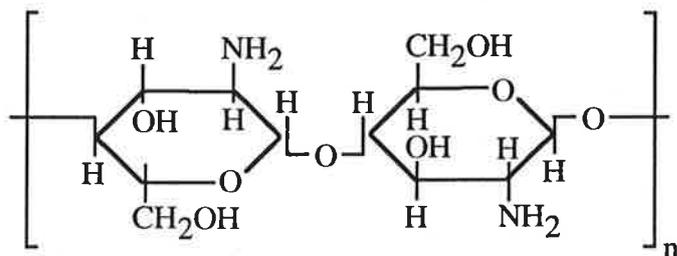


Figure IV.5: Structures de la chitine (a) et du chitosane (b)

d'autres termes, cela signifie que si le flocculant se retrouve dans la mélasse, celle-ci ne pourra être vendue à des fins alimentaires que si l'on utilise le chitosane.

Leurs propriétés et leurs mises en œuvre expérimentales respectives sont décrites ci-dessous.

IV.I.3.1. L'aquaclène

- *Propriétés*

L'aquaclène ou le chlorure d'ammonium diméthyl dioctadécyl est un polymère cationique de type ammonium quaternaire, commercialisé par la société CECA (France). Représenté sur la Figure IV.4, cet agent flocculant possède une structure semblable au flocculant TALOFLOC breveté par TATE and LYLE (ELVIN, 1996). Ce polymère aurait une masse molaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^6$ Daltons.

- *Mise en œuvre expérimentale*

Pour améliorer la précipitation des colorants, le fabricant recommande de combiner ce flocculant avec une phosphatation à partir de lait de chaux et d'acide phosphorique afin de former des phosphates de calcium. La procédure de floculation avec l'aquaclène sur les refontes de sucres roux a été précédemment mise au point par DE LATAILLADE (1994). L'aquaclène est ajoutée à la refonte de sucre roux à raison de 700 mg/kg MS. Le mélange est alors agité durant 5 min avant d'ajouter du lait de chaux (300 mg/kg MS de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Après une agitation de 5 min, le mélange est neutralisé à pH 7 avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4), et agité à nouveau durant 30 min. En présence d'ions phosphate et d'ions calcium, l'aquaclène forme des floccs où sont agglomérés les colorants et autres impuretés colloïdales. La coloration de l'ensemble est alors mesurée. Ce prétraitement consistant finalement à mélanger 3 composants (aquaclène, lait de chaux et acide phosphorique) est comparable à une phosphatation traditionnelle mais il utilise une dose de chaux 10 fois plus faible.

IV.I.3.2. Le chitosane

Le chitosane utilisé est commercialisé par la société Norvégienne PROTAN BIOPOLYMER, sous la référence Profloc SD 340, de masse molaire d'environ $6 \cdot 10^5$ Daltons.

- *Propriétés (SENG, 1988)*

Le chitosane est un polysaccharide préparé à partir de la chitine qui est un élément structural dérivé de la cellulose, présent chez les invertébrés (insectes, mollusques et surtout crustacés). A l'état cristallin, la chitine liée par des liaisons covalentes à des protéines sous forme de complexes chitino-protéiques est un composé totalement insoluble dans l'eau et la plupart des solvants. L'hydrolyse basique de la chitine conduit au chitosane, une chitine déacétylée. Leurs structures respectives sont représentées sur la Figure IV.5. Soluble en milieu

	Sucre A	Sucre B	Sucre C
Coloration (UI)	3 340	2 890	6 900
Pureté (g saccharose/100g MS)	-	98,8	97,0
Cendres (mg/100g MS)	340	280	410
Amidon (mg/100g MS)	-	94	191
Dextranes (mg/100g MS)	-	222	289

Tableau IV.1: Caractéristiques analytiques moyennes des sucres A (Swaziland), B (Réunion) et C (Antilles)

Test (n°)	Sucre	Coloration (UI)		Taux de décoloration (%)
		Sirop non traité	Sirop floculé	
1	A	3 570	2 400	32,8
2	A	3 000	2 160	28,1
3	A	3 340	2 120	36,6
4	C	7 740	6 000	22,5
5*	A	2 640	2 050	22,2

* Le test de floculation n°5 est une simple phosphatation, sans ajout d'aquaclène.

Tableau IV.2: Effet du traitement phosphatation/aquaclène sur la coloration de refonte de sucre roux à 50 brix

acide dilué, le chitosane possède une fonction amine et une charge positive qui lui confèrent des propriétés floculantes et coagulantes (FERNANDEZ et FOX, 1997). Son coût relativement élevé ne favorise pas le développement de son utilisation.

- *Mise en œuvre expérimentale*

Le chitosane n'étant pas directement soluble dans l'eau, il est nécessaire de le diluer préalablement dans une solution d'acide acétique dont la quantité doit rester minimale pour limiter la formation d'invertis. La solution de chitosane est donc préparée en diluant 1% (massique) de chitosane dans une solution à 0,25% (massique) d'acide acétique. La chute de pH maximale observée sur les refontes est inférieure à 0,2. Des flocons dans lesquels sont agglomérés les colorants apparaissent alors dans la solution sucrée dont on mesure la coloration.

IV.1.4. Incidence de la floculation sur la coloration de la refonte

Deux procédés chimiques de floculation (phosphatation/aquaclène et chitosane) ont été choisis pour diminuer la coloration des refontes de sucre roux. Nous avons évalué et comparé le potentiel de décoloration de chaque prétraitement sur des sucres roux d'origine différente et de coloration différente: sucre A (Swaziland), sucre B (Réunion) et sucre C (Antilles). Les caractéristiques analytiques des sucres A, B et C sont regroupées dans le Tableau IV.1. La coloration et le taux d'impuretés de ces sucres roux sont relativement variables. Il est ainsi possible de déterminer l'efficacité du prétraitement par floculation sur une large gamme de coloration variant entre 2 900 UI (refonte A) et 7 000 UI (refonte C). La floculation est conduite au brix auquel est réalisée la micro/ultrafiltration, à savoir à 45 brix.

Concernant l'utilisation de l'aquaclène, nous nous sommes contentés d'appliquer la procédure expérimentale mise au point par DE LATAILLADE (1994). Le chitosane étant un floculant relativement méconnu et très coûteux, nous nous sommes attachés à déterminer les conditions opératoires optimales de mise en œuvre.

Le taux de décoloration qui représente le critère de performance primordial de l'opération de floculation est calculée à partir des colorations avant et après la réaction de floculation, mesurées selon la méthode ICUMSA, après filtration à 0,45 µm.

IV.1.4.1. Efficacité de la combinaison phosphatation/aquaclène

Une série de 5 tests de floculation a été réalisée en utilisant les conditions de mise en œuvre précédemment décrites, sur les refontes de sucre A et C à 50 brix pour évaluer l'efficacité du procédé en terme de décoloration. Les résultats des tests apparaissent dans le Tableau IV.2. Les colorations initiales de la refonte de sucre A varient entre 2 640 et 3 570 UI, révélant la disparité de la coloration au sein d'un même lot de sucre. On enregistre un taux de décoloration moyen de 32% pour le sucre A. La refonte C à 7 740 UI, plus colorée que la refonte A, subit une décoloration de seulement 22% après floculation. L'apport

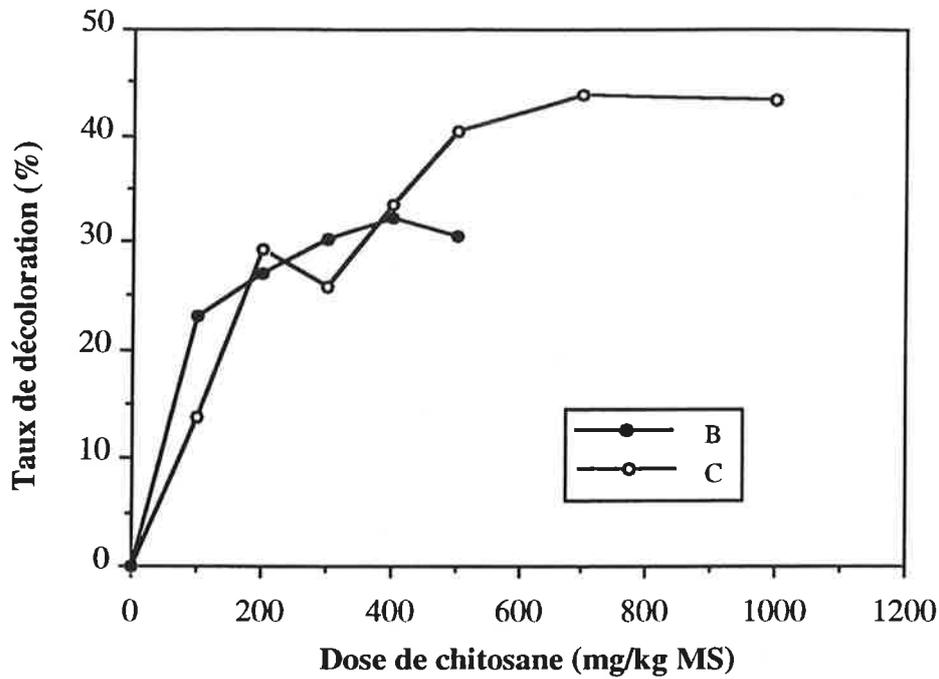


Figure IV.6: Taux de décoloration de la refonte de sucre roux en fonction de la dose de chitosane

**Conditions opératoires: Refonte B à 50 brix et 3150 UI et Refonte C à 50 brix et 7690 UI
T=60°C; Temps de séjour=30min; agitation manuelle**

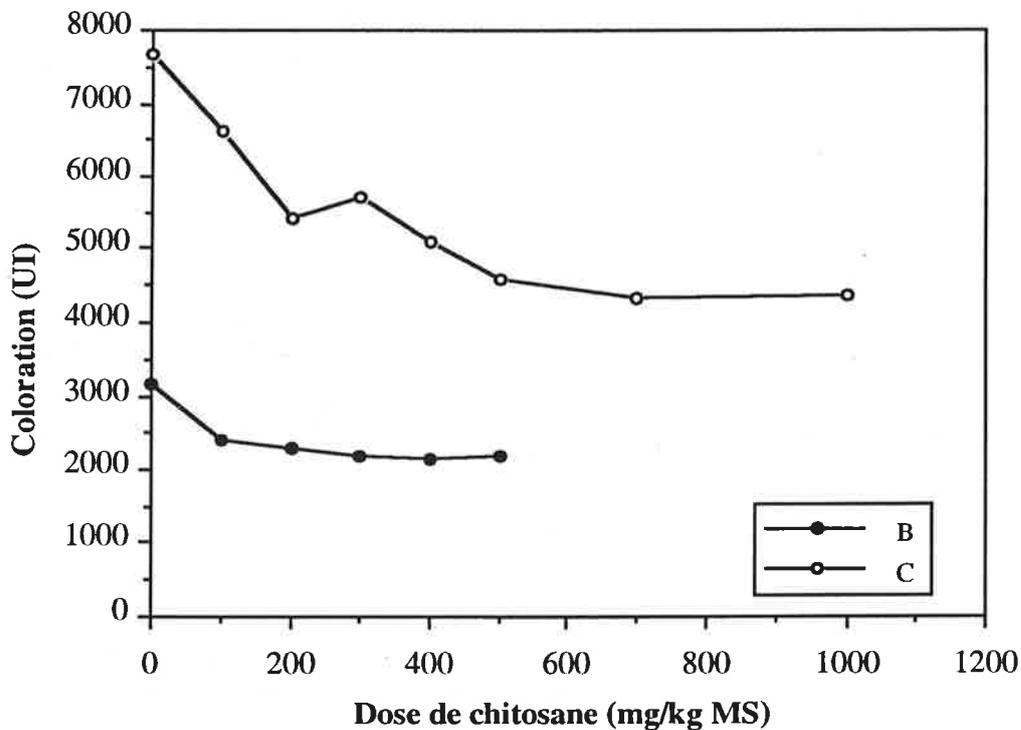


Figure IV.7: Evolution de la coloration de la refonte de sucre roux en fonction de la dose de chitosane

**Conditions opératoires: Refonte B à 50 brix et 3150 UI et Refonte C à 50 brix et 7690 UI
T=60°C; Temps de séjour=30min; agitation manuelle**

de l'aquaclène est nettement mis en évidence puisqu'une simple phosphatation avec les mêmes doses de lait de chaux et d'acide phosphorique conduit à un taux de décoloration de 22%. Ces tests indiquent qu'il est nécessaire de tenir compte de la coloration initiale de la refonte car l'efficacité de la floculation en dépend.

IV.I.4.2. Etude des paramètres critiques et efficacité de la floculation au chitosane

Une étude expérimentale systématique a été conduite sur le prétraitement de floculation au chitosane des refontes de sucre roux afin d'évaluer d'une part, l'action du chitosane sur les colorants, et d'autre part, les conditions opératoires optimales de la floculation pour atteindre la meilleure décoloration. Ainsi, les paramètres tels que la dose de chitosane, le temps de séjour, la température, la vitesse d'agitation, la qualité du sucre roux (coloration, pH de la refonte) ont été étudiés à partir des recommandations du fabricant conseillant une température de 60°C, un temps de séjour de 30 min et une agitation vigoureuse. Les sucres B et C ont été utilisés lors de ces tests de floculation en laboratoire, effectués à partir de 10 litres à 50 brix de chaque solution sucrée.

- *Détermination de la dose de chitosane optimale*

La dose de chitosane optimale correspond au taux de décoloration maximal de la refonte de sucre roux associée à une quantité minimale de chitosane, compte tenu du coût du flocculant. L'influence de la dose de chitosane, variant entre 0 et 1000 mg/kg MS, sur la décoloration est représentée sur les Figures IV.6 et IV.7. La Figure IV.6 montre que le taux de décoloration augmente avec la dose de chitosane pour atteindre respectivement 32% avec le sucre B et 43% avec le sucre C, jusqu'à un palier se situant à 200 mg/kg MS pour le sucre B et 400 mg/kg MS pour le sucre C. On peut constater sur la Figure IV.7 que des colorations inférieures à 2100 UI pour le sucre B et à 4300 UI avec le sucre C ne sont pas envisageables avec ce traitement. Il s'avère que seule une partie des colorants, sensible à la floculation, précipite alors que l'autre reste en solution. Finalement, la dose de chitosane optimale se situe entre 200 et 400 mg/kg MS.

- *Influence du temps de séjour*

Le temps de séjour du flocculant est déterminé selon la vitesse de réaction de la floculation dont est finalement déduit le dimensionnement du bac où s'opère la floculation. A partir des conseils du fabricant de chitosane, nous avons fait varier le temps de séjour entre 15 et 60 min (Figure IV.8). Comme les temps de séjour testés n'ont pas d'incidence sur le taux de décoloration, nous avons choisi de travailler par la suite avec un temps de séjour de 15 min.

- *Influence de la température*

La température de floculation est susceptible d'influencer la réaction entre les colorants et le chitosane. En effet, l'augmentation de la température de la solution sucrée se traduit par une

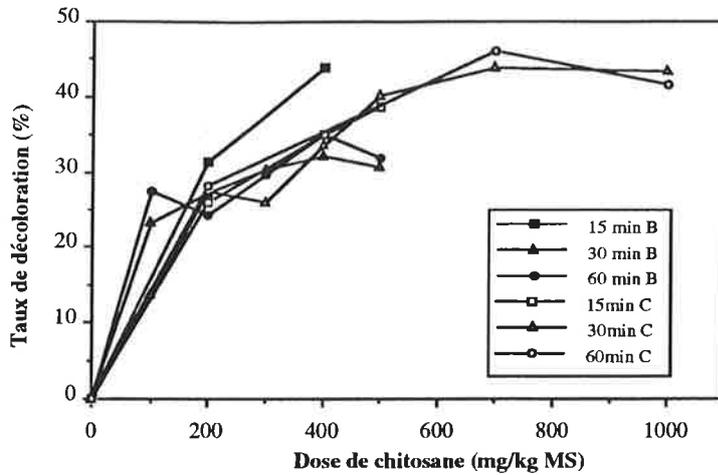


Figure IV.8: Taux de décoloration en fonction de la dose de chitosane pour différents temps de séjour

Conditions opératoires: Refonte B à 50 brix et 3 150 UI et Refonte C à 50 brix et 7 770 UI
T=60°C; agitation manuelle

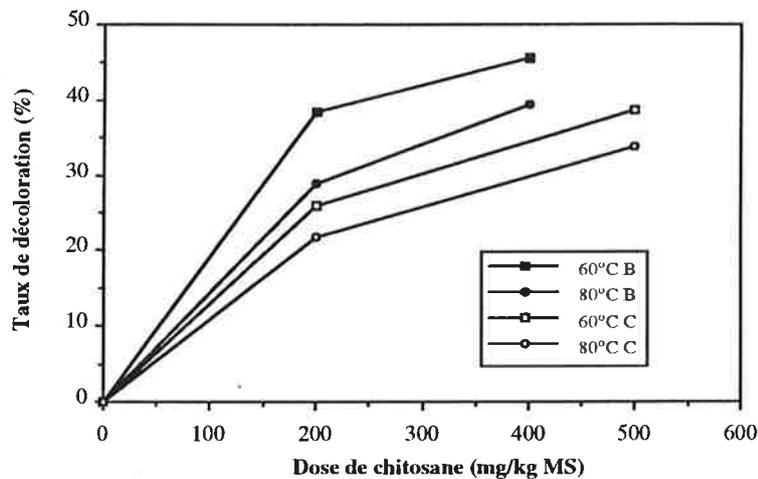


Figure IV.9: Taux de décoloration en fonction de la dose de chitosane et de la température de floculation

Conditions opératoires: Refonte B à 50 brix et 3 520 UI et Refonte C à 50 brix et 7 750 UI
Temps de séjour de 15 min; agitation manuelle

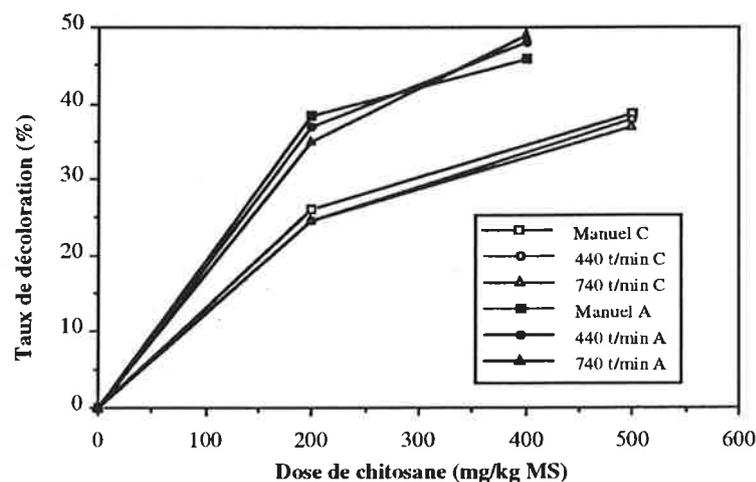


Figure IV.10: Evolution du taux de décoloration (%) en fonction de la dose de chitosane et du mode d'agitation

Conditions initiales: Refonte B à 50 brix et 3 490 UI et Refonte C à 50 brix et 7 770 UI
T=60°C; Temps de séjour de 15min

diminution de sa viscosité, qui peut favoriser le déplacement des colorants et du chitosane, et donc leur précipitation. Nous avons logiquement choisi une température se rapprochant de celle à laquelle est conduite la micro/ultrafiltration, à savoir 80°C. Sur la Figure IV.9, sont représentées les variations du taux de décoloration pour des températures de 60 et 80°C. Le taux de décoloration est plus élevé à 60°C qu'à 80°C. Ce phénomène s'explique par le fait que la formation de colorants est plus importante à 80°C ou que la vitesse de réaction de floculation est simplement plus élevée à 60°C.

- *Influence de la vitesse d'agitation*

Les précédents tests de floculation ont été réalisés en agitant manuellement la solution. Afin de déterminer l'impact de la vitesse d'agitation sur la floculation, un agitateur magnétique à vitesse variable a été utilisé (Figure IV.10). Les résultats de décoloration obtenus avec une agitation manuelle, une agitation à 440 tour/min (vitesse minimale de l'agitateur), ou 740 tour/min (vitesse maximale) sont semblables. La vitesse d'agitation n'affecte donc pas la réaction de floculation au chitosane.

- *Influence du pH de la solution sucrée*

Le pH pourrait jouer un rôle dans la réaction de floculation puisque le pH modifie les charges superficielles des colloïdes et l'état d'ionisation des colorants. Les refontes du sucre B et C à 50 brix sont caractérisées par des pH respectifs de 6,6 et 5,8. Les pH initiaux des refontes ont donc été ajustés entre 5 et 7 avec de l'acide chlorhydrique ou de la soude avant de procéder à la floculation. Les Figures IV.11 et IV.12 indiquent que le taux de décoloration dépend du pH environnant et qu'il est plus élevé à pH acide. Cependant, le risque de formation d'invertis aux pH acides empêche de travailler dans ces conditions et il convient donc de conserver le pH initial des refontes.

IV.1.4.3. Conclusion des tests de floculation

- *Comparaison des deux procédés de floculation*

Les deux procédés de floculation ont donc été préalablement testés sur différentes refontes de sucre roux A, B et C à 50 brix. Il s'avère que la coloration initiale de la refonte conditionne la coloration de la refonte floculée, quel que soit le flocculant utilisé, ce qui montre les limites du potentiel de décoloration du procédé de floculation. Le chitosane à 200 mg/kg MS et la combinaison phosphatation/aquaclène assurent similairement, pour une refonte aux alentours de 3 000 UI (Sucre A et Sucre B), un taux de décoloration d'environ 32%. Dans ces mêmes conditions de floculation, le taux de décoloration de la refonte C à 7 000 UI atteint environ 23%, avec les deux procédés. En résumé, la combinaison phosphatation/aquaclène et la floculation au chitosane à 200 mg/kg MS conduisent aux mêmes

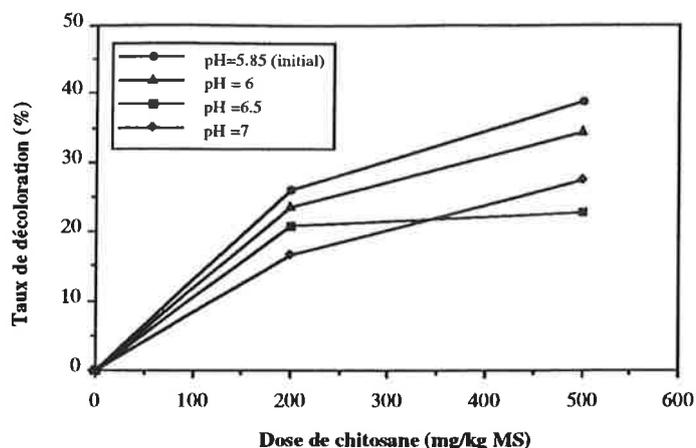


Figure IV.11: Influence du pH sur le taux de décoloration de la refonte C en fonction de la dose de chitosane

Conditions opératoires: Refonte C à 50 brix et 7 750 UI
T=60°C ; Temps de séjour de 15min; agitation manuelle

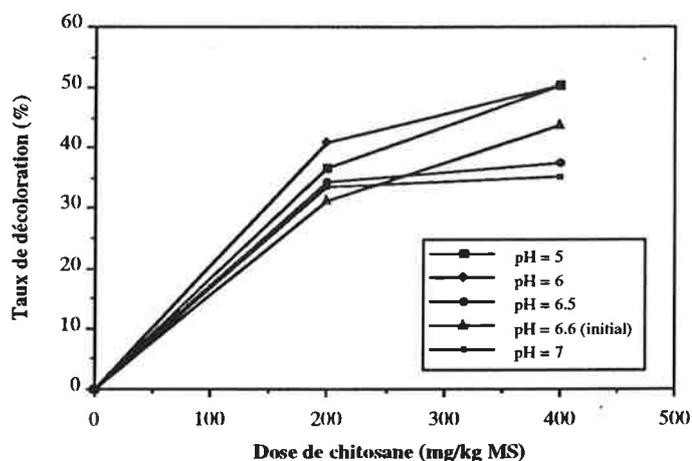


Figure IV.12: Influence du pH sur le taux de décoloration de la refonte B en fonction de la dose de chitosane

Conditions opératoires: Refonte B à 50 brix et 3 150 UI
T=60°C; Temps de séjour de 15 min; agitation manuelle

Paramètres testés	Effet sur la décoloration	Commentaires
Dose de chitosane	oui	augmentation de la décoloration lorsque la dose de chitosane augmente, jusqu'à un palier
Temps de séjour	non	pas de différence entre 15 et 60 min
Température	oui	décoloration plus élevée à 60°C qu'à 80°C
Vitesse d'agitation	non	pas de différence entre une agitation manuelle et une agitation à 440 ou 740 t/min
Coloration du sucre roux	oui	-faible dose de chitosane (<300 mg/kg MS): décoloration plus élevée avec une faible coloration de sucre -forte dose de chitosane (>300 mg/kg MS): décoloration plus élevée avec une forte coloration de sucre
pH de la solution sucrée	oui	décoloration plus élevée à pH acide

Tableau IV.3: Bilan de l'influence des paramètres de la floculation au chitosane sur la décoloration de refonte de sucre roux

taux de décoloration sur des refontes de coloration à 3 000 et 7 000 UI. Cependant, la mise en œuvre du chitosane est beaucoup plus simple que celle de l'aquaclène qui doit être combiné à une phosphatation. Cette dernière génère en outre des floccs de taille plus importante à cause des précipités de phosphate de chaux.

- *Influence des conditions opératoires pour la floculation au chitosane*

Ces différents essais de floculation avec le chitosane nous permettent de définir les conditions opératoires optimales pour précipiter les colorants des refontes de sucre roux avant la séparation par micro/ultrafiltration. L'influence des divers paramètres (dose de chitosane, temps de séjour, température, vitesse d'agitation, coloration du sucre roux et pH de la refonte) est résumée dans le Tableau IV.3.

Les meilleurs taux de décoloration sur les sucres B et C sont respectivement de 32% et de 43% avec des doses de chitosane de 200 et 500 mg/kg MS. Il apparaît clairement que la dose de chitosane optimale dépend de la coloration du sucre roux. La coloration plus élevée rencontrée avec le sucre C nécessite une dose de chitosane plus importante. Le taux de décoloration s'accroît lorsqu'on augmente la dose de chitosane. Cependant, au-delà d'une certaine dose (200 mg/kg MS pour le sucre B et 400 mg/kg MS pour le sucre C), le taux de décoloration reste stable. Le procédé de floculation n'entraîne la précipitation que d'une partie des colorants. Le temps de séjour (entre 15 et 60 min) ainsi que la vitesse d'agitation n'affectent pas l'efficacité de la floculation. Par contre, les conditions de pH et de température influent sur le taux de décoloration qui est plus élevé à pH acide et à 60°C. Finalement, il est préférable que la floculation au chitosane s'effectue à 60°C durant 15 min en adoptant une agitation manuelle. Par la suite, nous conservons ces mêmes conditions opératoires. La dose de chitosane est fixée à 200 mg/kg MS.

IV.1.5. Performances du couplage floculation et micro/ultrafiltration

La combinaison des procédés de floculation et micro/ultrafiltration vise à améliorer quantitativement et qualitativement la séparation entre le saccharose et les impuretés du sucre roux par rapport à une simple micro/ultrafiltration, en vue d'une simplification du schéma de raffinage. Les deux flocculants choisis, à savoir aquaclène/phosphatation et chitosane, ont démontré expérimentalement qu'ils pouvaient à eux seuls, générer une décoloration entre 23 et 43% sur les refontes. Cependant, il reste à vérifier que :

- la vitesse de circulation de 5 m/s ne détruit pas les floccs ce qui pourrait libérer à nouveau les colorants,
- la floculation et la micro/ultrafiltration ne retiennent pas les mêmes types de colorants, c'est à dire ceux dont la masse molaire est la plus élevée.

Dans ce contexte, des essais de micro/ultrafiltration avec et sans floculation, à partir des mêmes conditions opératoires, ont été conduits de manière à évaluer l'apport du prétraitement par

floculation et la décoloration globale que donne le couplage floculation et micro/ultrafiltration. Face à cette combinaison de procédés, il s'agit de reconnaître la porosité de la membrane et le floculant conduisant à la décoloration et au flux les plus élevés pour les refontes A, B et C. Nous avons dans un premier temps balayé une large gamme de porosité entre 0,2 μm et 15 kD avec la floculation aquaclène /phosphatation sur la refonte A. Au vue des résultats, les porosités les plus intéressantes ont été sélectionnées pour le couplage au chitosane sur les refontes B et C.

IV.1.5.1. Procédure des essais de couplage floculation et micro/ultrafiltration

Les essais de micro/ultrafiltration ont été réalisés dans le laboratoire de l'ENSIA à partir de refontes A, B ou C, floculées ou non à 45 ou 50 brix et préfiltrées successivement à 167 et 79 μm afin d'éliminer les éventuelles particules de bagasse ou d'autres impuretés (limaille de fer) provenant du sucre roux. Les premiers essais de micro/ultrafiltration ont été menés à 50 brix et les suivants à 45 brix, suite à une demande industrielle.

Les prétraitements par floculation (aquaclène/phosphatation ou chitosane) sont identiques à ceux utilisés antérieurement lors des tests de floculation.

- *Membranes*

Les membranes Kerasep de porosité 0,2 μm et 0,1 μm en microfiltration, et 300 kD et 15 kD en ultrafiltration ont été choisies pour filtrer les refontes de sucre roux. La membrane 15 kD est la membrane d'ultrafiltration la plus serrée dont dispose TECH-SEP alors que la membrane 0,2 μm correspond au diamètre de pores maximum envisageable pour retenir les impuretés du sucre roux (PUNIDADAS, 1990). Des membranes de longueur 0,856 m à 7 canaux ($d=4,5$ mm, $S=0,08$ m²) ou 19 canaux ($d=2,5$ mm, $S=0,12$ m²) ont été utilisées. Les membranes 7 canaux de diamètre 4,5 mm présentent l'avantage de limiter les risques de bouchage de canaux que pourraient occasionner les floes. Néanmoins, le prix de ces deux types de membranes est identique alors que la surface de filtration disponible sur une membrane 19 canaux est supérieure de 50% par rapport à une membrane 7 canaux.

- *Conduite des essais de micro/ultrafiltration*

En présence d'un produit (refonte et agents floculants) dont nous ne connaissons pas la filtrabilité, il convient de commencer par des essais en discontinu. Les essais de micro/ultrafiltration ont donc été menés en configuration discontinu alimenté (extraction du perméat et recyclage sur le bac d'alimentation du rétentat) avec le pilote n°1 fonctionnant manuellement et le pilote automatisé de l'ENSIA décrit en détail par PUNIDADAS (1991) Ces deux pilotes mettent en œuvre un seul monolithe. Durant les essais en discontinu, les conditions opératoires de micro/ultrafiltration ont été maintenues constantes: $T=85^{\circ}\text{C}$, $V_t=5$ m/s et $P_{tm}=2, 3$ ou 4 bar en fonction de la membrane et du pilote utilisé. Equipé d'une seule pompe, le pilote n°1 ne permet pas de dépasser une pression transmembranaire supérieure à 2,5 bar.

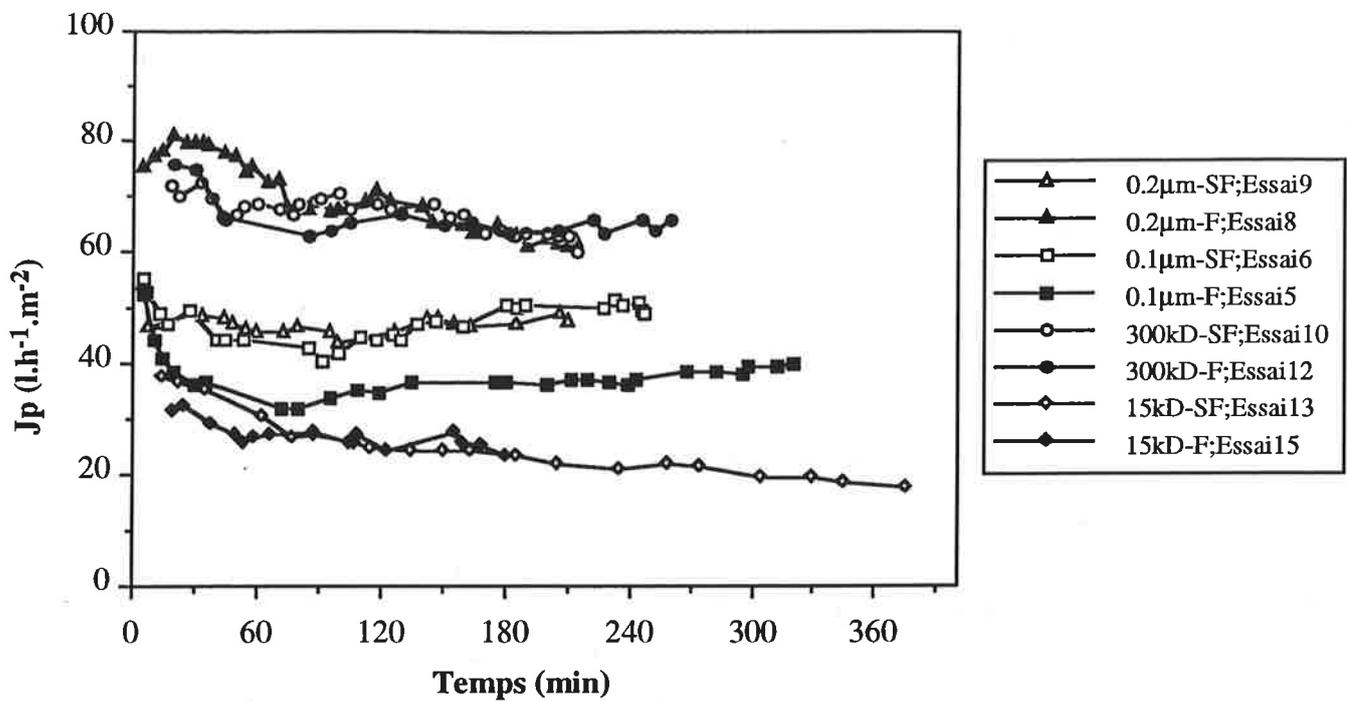


Figure IV.13: Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du temps en mode discontinu pour différentes membranes avec et sans prétraitement par floculation (F et SF)

Conditions opératoires: Refonte de sucre A à 50 brix

$T=85^\circ\text{C}$; $V_t=5\text{ m/s}$; $P_{tm}=2\text{ bar}$

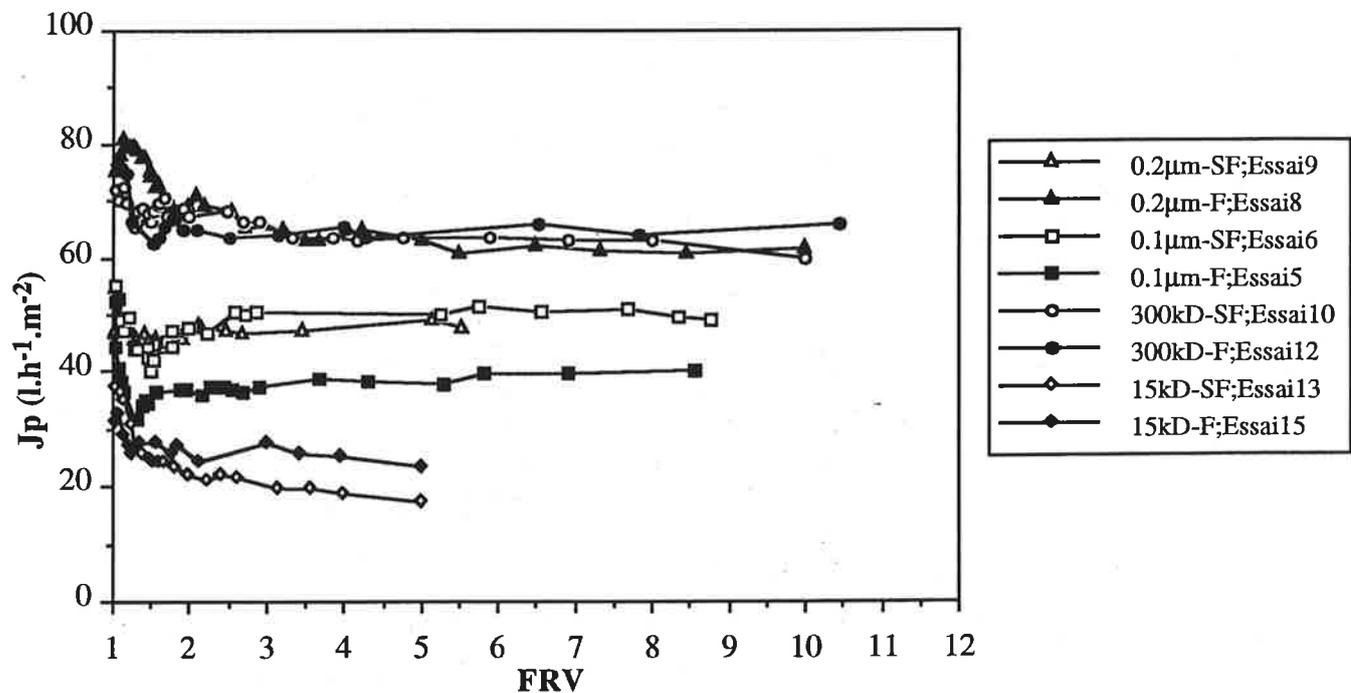


Figure IV.14: Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du FRV en mode discontinu pour différentes membranes avec et sans prétraitement par floculation (F et SF)

Conditions opératoires: Refonte de sucre A à 50 brix

$T=85^\circ\text{C}$; $V_t=5\text{ m/s}$; $P_{tm}=2\text{ bar}$

La préparation de la refonte peut s'avérer fastidieuse lorsqu'on désire faire des essais en mode continu de longue durée. Pour cette raison, seuls deux essais de filtration ont été conduits sur le pilote de l'ENSIA en mode continu à FRV 3, qui constitue un FRV intermédiaire entre 1 et 10. Ces essais permettent de valider les flux obtenus en mode discontinu. Compte tenu du système de régulation de ce pilote, nous avons travaillé en maintenant le flux de perméat constant, avec une augmentation progressive de la pression transmembranaire pour pallier le colmatage de la membrane. Cette conduite est différente de celle adoptée sur la micro/ultrafiltration du jus clarifié présentée dans le précédent chapitre où l'on avait préféré imposer une dérive de pression. En fonction de la valeur des flux obtenus en discontinu, on impose une consigne de flux durant 4 h. La consigne de flux est augmentée de $10 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ tant que la dérive de pression est inférieure à 0,2 bar.

Le flux moyen ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) au cours de l'essai discontinu est évalué en rapportant le volume total filtré à la durée de la filtration.

Le brix, la coloration (UI) et la turbidité (UI) de l'alimentation et du perméat moyen ont été mesurés afin d'évaluer le taux de décoloration et l'élimination de la turbidité. Le perméat est entièrement récupéré au cours de la filtration ce qui permet d'avoir un échantillon véritablement représentatif.

IV.1.5.2. Résultats du couplage floculation (aquaclène et phosphatation) et micro/ultrafiltration

Afin de déterminer le seuil de coupure le plus approprié en terme de qualité et productivité de perméat, 4 membranes Kerasep ($0,2 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$, 300 kD et 15 kD) ont été envisagées pour micro/ultrafiltrer les refontes de sucre roux prétraitées par la combinaison aquaclène et phosphatation. Tous les essais ont été réalisés sur le pilote n°1 à partir de la refonte de sucre A, excepté l'Essai 15 où une autre qualité de sucre a été utilisée.

- *Effet de la floculation (aquaclène et phosphatation) sur le flux*

La Figure IV.13 illustre les variations du flux de perméat en fonction du temps, avec et sans floculation. On s'aperçoit que l'effet de la floculation dépend de la porosité de la membrane. Concernant la membrane $0,2 \mu\text{m}$, le flux est plus élevé avec floculation que sans, ce qui tendrait à confirmer les travaux réalisés par MIETTON-PEUCHOT et BEN AIM (1992). Par contre, le prétraitement entraîne une diminution du flux sur la membrane $0,1 \mu\text{m}$. Ce résultat surprenant a été confirmé par deux autres essais identiques en terme de conditions opératoires. Pour les membranes 300 et 15 kD d'ultrafiltration, la floculation n'affecte pas le flux de perméat.

Sur la Figure IV.14, sont représentées les variations du flux de perméat en fonction du FRV. Pour chaque essai, la même tendance est observée:

- une décroissance du flux en fonction du FRV pour $\text{FRV} < 2$,

Essai (n°)	Porosité de la membrane	Floculation	Echantillon	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	T _{COL} (%)	T _{TU} (%)
9	0,2 µm	non	Alimentation	3 760	1 700		
			Perméat	2 890	190	23,1	88,7
8	0,2 µm	oui	Alimentation	3 340	1 590		
			Perméat	1 495	140	55,2	90,9
6	0,1 µm	non	Alimentation	3 110	1 560		
			Perméat	2 390	140	23,1	93,4
5	0,1 µm	oui	Alimentation	3 000	1 270		
			Perméat	1 650	140	45,1	88,8
10	300 kD	non	Alimentation	3 270	1 605		
			Perméat	2 595	80	20,5	94,8
12	300 kD	oui	Alimentation	3 200	1 670		
			Perméat	1 590	130	50,2	92,2
13	15 kD	non	Alimentation	3 050	1 400		
			Perméat	1 850	90	39,2	93,3
15(*)	15 kD	oui	Alimentation	2 580	1 340		
			Perméat	1 090	70	57,6	94,6

Tableau IV.4: Effet de la floculation (aquaclène et phosphatation) et de la micro/ultrafiltration sur la qualité du perméat

Conditions opératoires: refonte A à 50 brix; Membrane Kerasep 7 canaux, de longueur 0,856 m; T=85°C, Vt=5 m/s et Ptm=2 bar

(*) L'essai 15 n'a pas été réalisé avec la refonte A.

- une stabilisation du flux au-delà de FRV 2 et cela jusqu'au FRV final.

Au démarrage de la micro/ultrafiltration, les effets du FRV et du temps sont liés si bien qu'il est difficile d'estimer l'incidence réelle du FRV sur le flux. Cependant, la stabilisation du flux à partir de FRV 2 jusqu'à FRV 10 avec et sans floculation signifie que l'ajout d'aquaclène, de chaux et d'acide phosphorique ne modifie pas les propriétés initiales de la solution sucrée.

Finalement, l'impact du prétraitement par floculation sur le flux est complexe puisqu'on observe successivement un effet positif (0,2 μm), négatif (0,1 μm), et insignifiant (300 kD et 15 kD). Il est probable que le colmatage des membranes de microfiltration est plus instable. A 50 brix et 85°C, les flux les plus élevés (65 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) sont finalement obtenus avec les membranes 0,2 μm et 300 kD précédées du traitement par floculation alors que la membrane 15 kD, la plus serrée donne logiquement le flux le plus faible (25 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

- *Effet de la floculation (aquaclène et phosphatation) sur la qualité du perméat*

Les essais préliminaires de floculation en laboratoire ont démontré que la combinaison de l'aquaclène et d'une phosphatation conduisait à une décoloration de 32% de la refonte A. Ce résultat laisse présager qu'après une filtration sur membrane de porosité inférieure à 0,2 μm , un taux de décoloration supérieur du perméat est envisageable.

Dans le Tableau IV.4, sont répertoriés les résultats qualitatifs du couplage floculation (aquaclène et phosphatation) et micro/ultrafiltration en terme d'élimination de la coloration et de la turbidité. La coloration de l'alimentation varie entre 3 000 et 3 760 UI pour la refonte de sucre A. En raison d'une rupture de stock, l'essai 15 a été conduit avec un sucre d'origine différente à 2 580 UI, légèrement moins coloré. Avec et sans floculation, le procédé de micro/ultrafiltration élimine plus de 90% de la turbidité, comme l'avait remarqué PUNIDADAS (1990). Il faut préciser que l'élimination de la turbidité est supérieure à 98% lorsque la turbidité est exprimé en UNT/brix. Sans floculation, le taux de décoloration des membranes 0,2 μm , 0,1 μm et 300 kD se situe à environ 20%. Ceci montre que le mécanisme de rétention des colorants sur ces membranes est contrôlé par un dépôt de particules retenues à la surface de la membrane plutôt que par la membrane elle-même. Le prétraitement par floculation améliore considérablement le taux de décoloration qui atteint en moyenne 50% quelle que soit la porosité de la membrane. Le couplage aquaclène et phosphatation entraîne une précipitation chimique des colorants qui ne sont pas retenus initialement par les membranes de micro/ultrafiltration. La combinaison de la floculation et de la micro/ultrafiltration améliore effectivement la qualité du perméat. Contrairement aux autres membranes utilisées, la membrane 15 kD qui est plus sélective, retient à elle seule 40% des molécules responsables de la coloration. Précédée de la floculation, l'ultrafiltration sur membrane 15 kD donne le meilleur taux de décoloration, à savoir 58%.

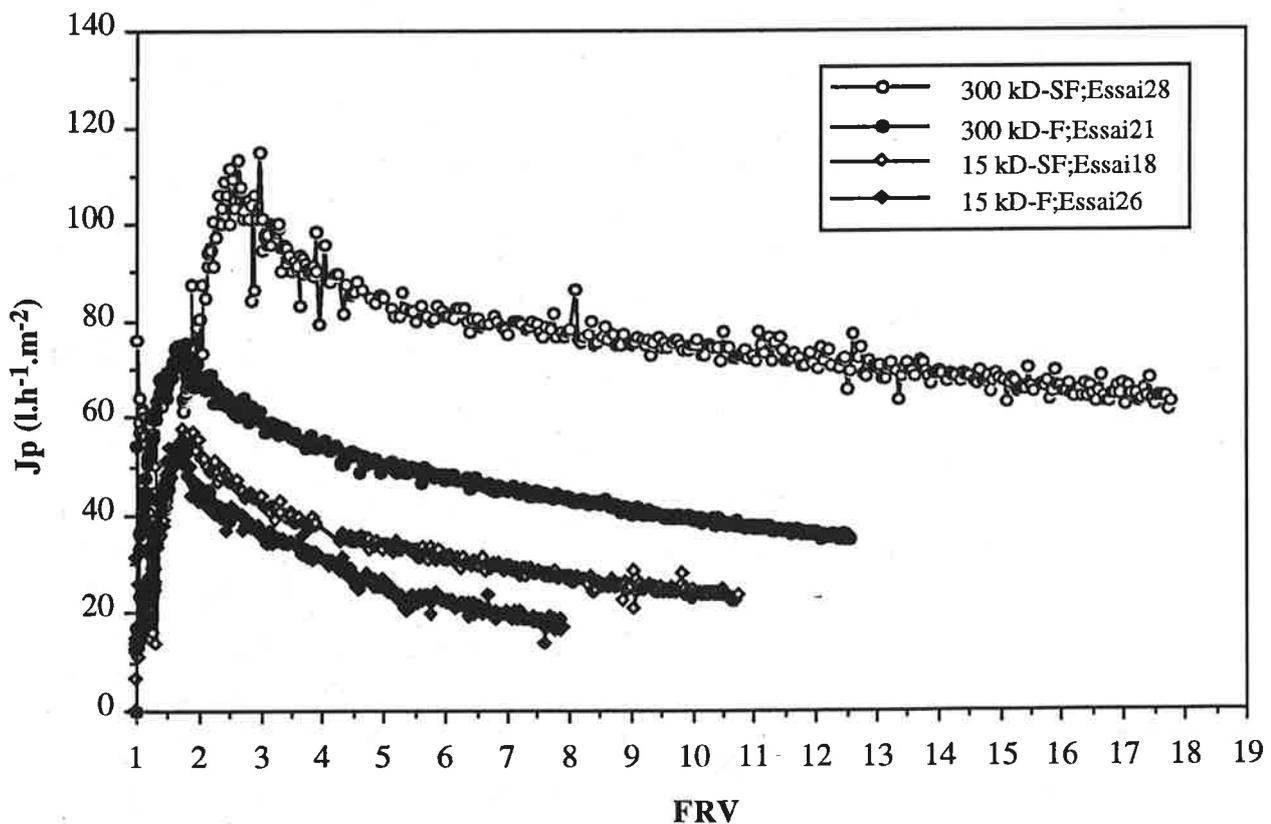
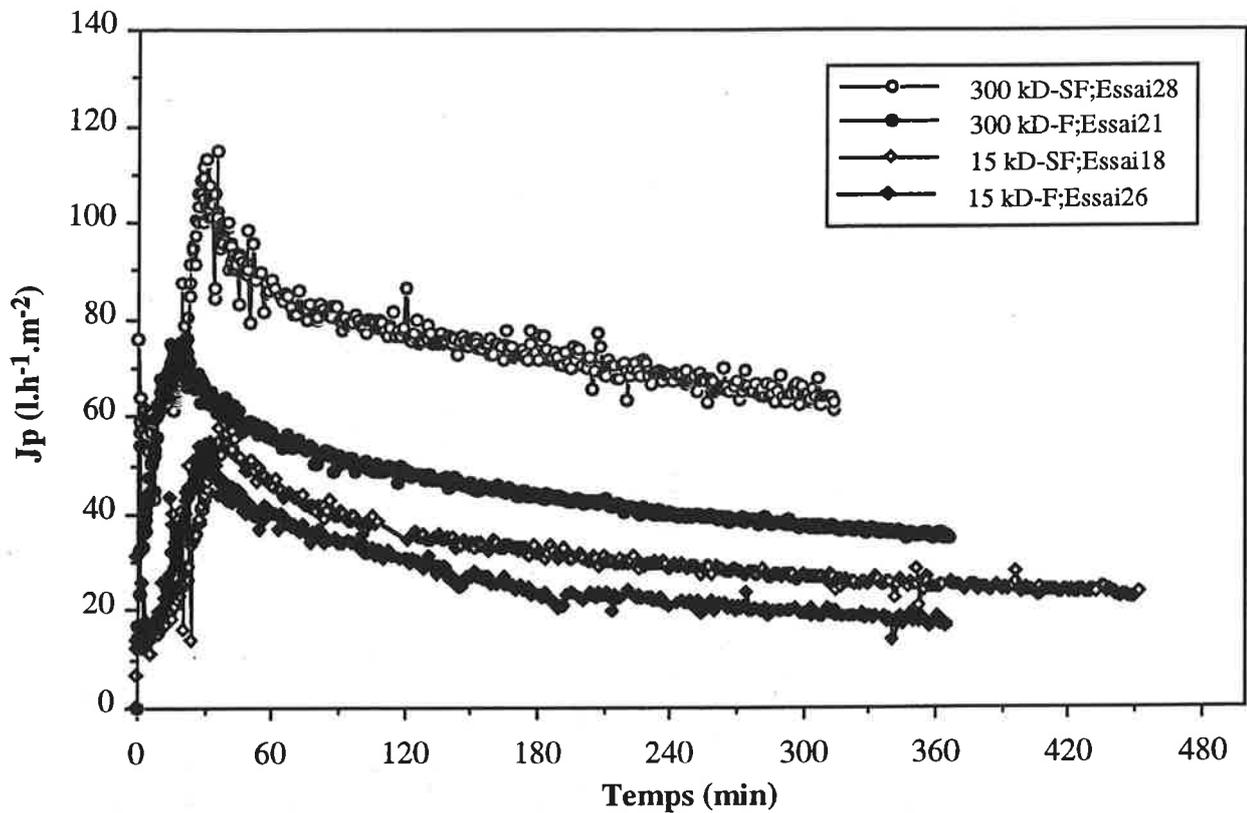


Figure IV.15: Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du temps et du FRV en mode discontinu en ultrafiltration sur membranes Kerasep avec et sans prétraitement par floculation (F et SF) au chitosane à 200 mg/kg MS

Conditions opératoires: Refonte de sucre B à 45 brix

$T=85^\circ\text{C}$; $V_t=5\text{ m/s}$; $P_{tm}=3\text{ bar}$ (300 kD) et 4 bar (15 kD)

- *Bilan*

Par rapport à une simple micro/ultrafiltration, l'association floculation (aquaclène/phosphatation) et micro/ultrafiltration augmente considérablement le taux de décoloration de 23 à 50% sur une refonte de sucre A à 3 000 UI. La membrane 15 kD conduit à la meilleure décoloration avec un taux de 58%. Au niveau quantitatif, on constate que la floculation n'améliore pas les flux en microfiltration, contrairement à ce que l'on pouvait supposer. Dans ce domaine, la membrane 300 kD est la plus performante en mode discontinu à FRV 10. Par rapport à la finalité du projet, c'est à dire la simplification du schéma de raffinage, on remarque que le taux de décoloration reste néanmoins inférieur à notre objectif de 75% généré par le procédé traditionnel avant l'unité de décoloration.

Finalement, comme les deux floculants conduisent à des taux de décoloration identiques, on retient, pour réduire le nombre d'essais de couplage au chitosane, les membranes d'ultrafiltration 300 et 15 kD puisque ces dernières correspondent respectivement aux meilleures performances quantitatives et qualitatives.

IV.1.5.3. Résultats du couplage floculation (chitosane) et ultrafiltration

Suite aux précédents résultats de couplage mettant en œuvre la floculation aquaclène/phosphatation et la micro/ultrafiltration, nous avons retenu les membranes d'ultrafiltration 300 et 15 kD. Les performances qualitatives et quantitatives du couplage chitosane/ultrafiltration ont été évaluées sur les refontes B à 3 000 UI et C à 7 000 UI. Tous les essais ont été réalisés à 45 brix et à 85°C sur le pilote automatisé de l'ENSIA, excepté l'Essai 20 mené sur le pilote n°1.

- *Performances quantitatives et qualitatives des essais en discontinu*

Sur les Figures IV.15 et 16, est représentée l'évolution du flux de perméat d'ultrafiltration en fonction du temps et du FRV en mode discontinu, pour les refontes B et C à 45 brix. On observe une décroissance du flux en fonction du temps et du FRV, toujours plus marquée au début de la filtration.

Dans le Tableau IV.5, apparaissent les performances quantitatives et qualitatives moyennes du couplage pour les refontes B et C. La membrane 300 kD donne logiquement les flux moyens les plus élevés :

- 76 l.h⁻¹.m⁻² (refonte B) et 84 l.h⁻¹.m⁻² (refonte C) sans floculation,
- 49 l.h⁻¹.m⁻² (refonte B) et 75 l.h⁻¹.m⁻² (refonte C) avec floculation à une dose de chitosane de 200 mg/kg MS.

Ces résultats sont surprenants car la refonte C, plus colorée et plus trouble que la refonte B, semble néanmoins plus facilement filtrable. La membrane 15 kD conduit à des flux moyens entre 30 et 40 l.h⁻¹.m⁻², excepté sur la refonte C floculée où le flux moyen se situe 64 l.h⁻¹.m⁻².

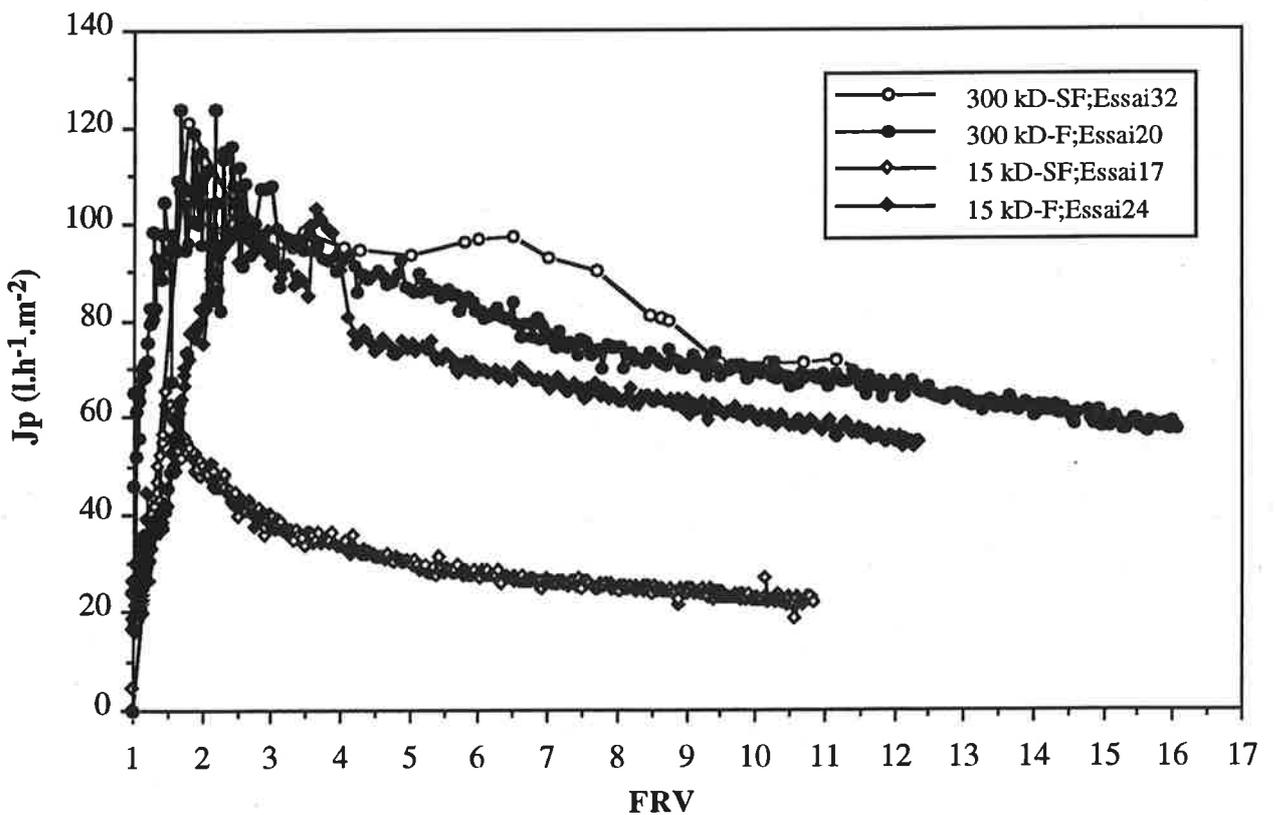
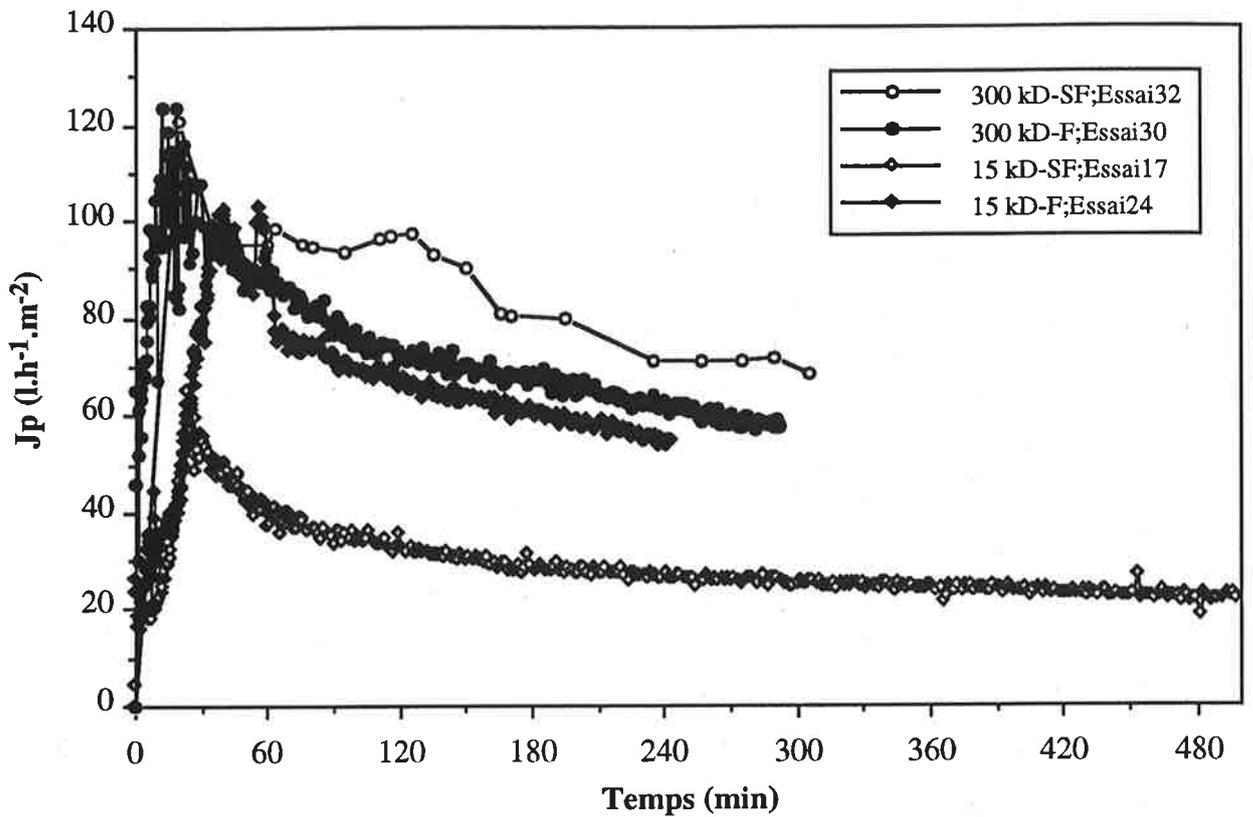


Figure IV.16 : Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du temps et du FRV en mode discontinu en ultrafiltration sur membranes Kerasep avec et sans prétraitement par floculation (F et SF) au chitosane à 200 mg/kg MS
Conditions opératoires: Refonte de sucre C à 45 brix
T=85°C; $V_t=5$ m/s; $P_{tm}=3$ bar (300 kD) et 4 bar (15 kD)

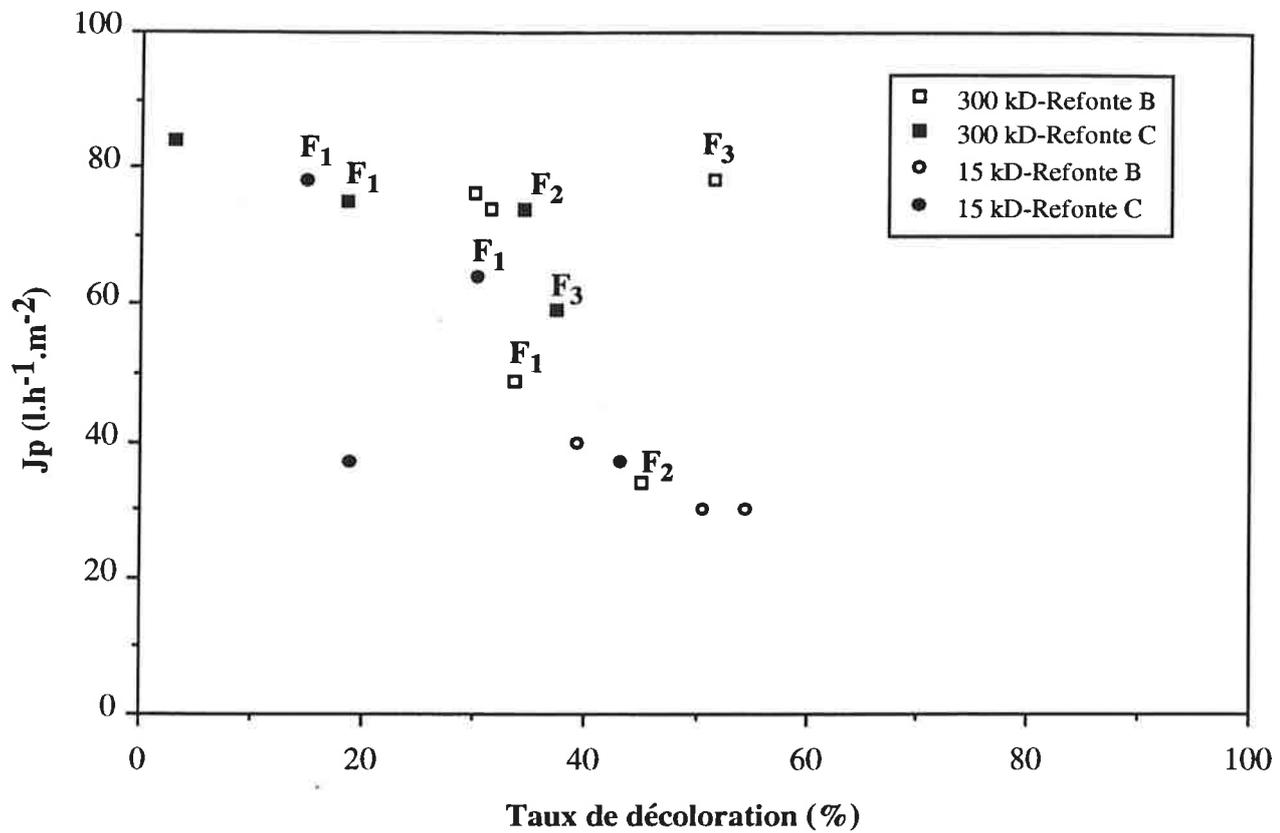


Figure IV.17 : Représentation du flux de perméat en fonction du taux de décoloration en ultrafiltration avec et sans floculation (F)

- F1: Floculation au chitosane à 200 mg/kg MS
- F2: Floculation au chitosane à 400 mg/kg MS
- F3: Floculation à l'aquaclène et phosphatation

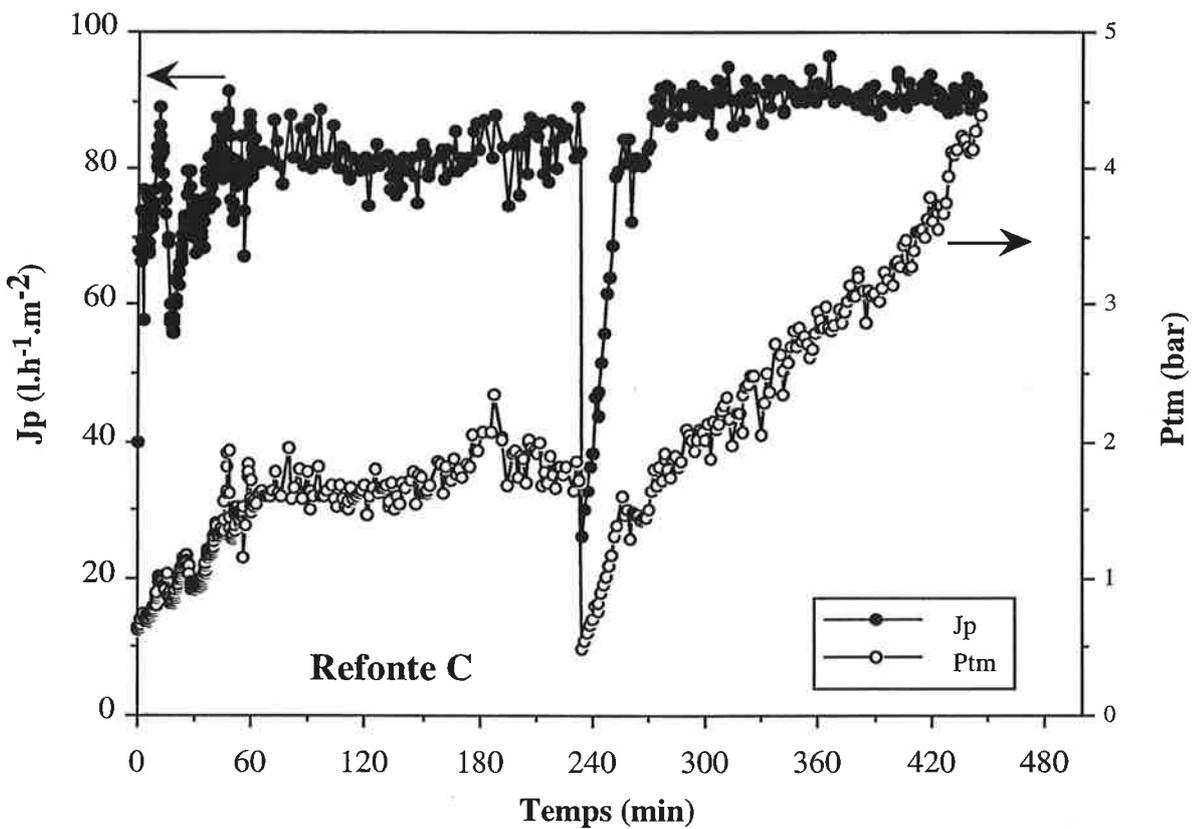
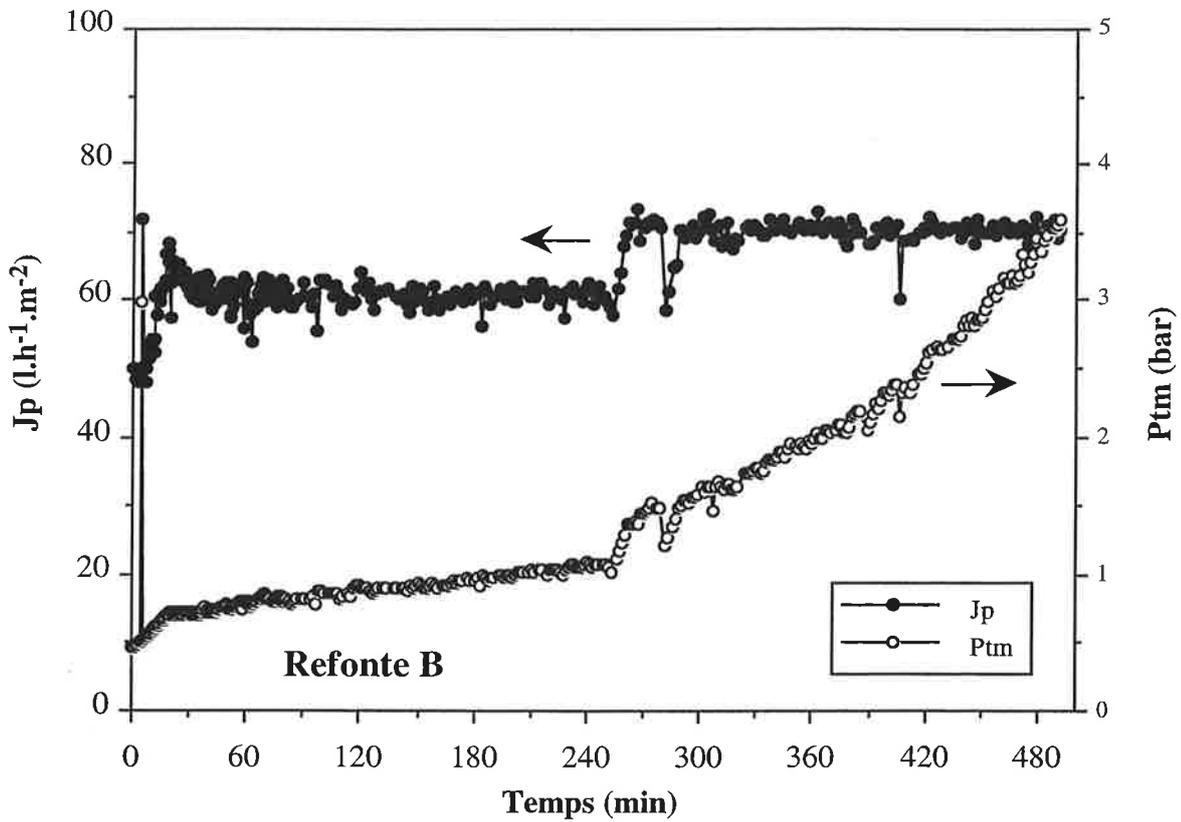


Figure IV.18 : Evolution du flux et de la pression transmembranaire en fonction du temps en mode continu à FRV 3 pour les refontes B et C à 45 brix prétraitées par floculation au chitosane à 200 mg/kgMS et ultrafiltrées sur membrane Kerasep 300 kD

Conditions opératoires: T=85°C, Vt=5 m/s

Ce résultat difficilement explicable est confirmé sur deux essais identiques. Au niveau qualitatif, la présence de chitosane permet une amélioration du taux de décoloration sur :

- la membrane 300 kD pour les refontes B et C. Entre 0 et 400 mg/kg MS, la décoloration augmente de 30 à 45% sur la refonte B et de 3 à 34% sur la refonte C.
- la membrane 15 kD avec la refonte B uniquement. Entre 0 à 200 mg/kg MS, le taux de décoloration passe de 51 à 54%.

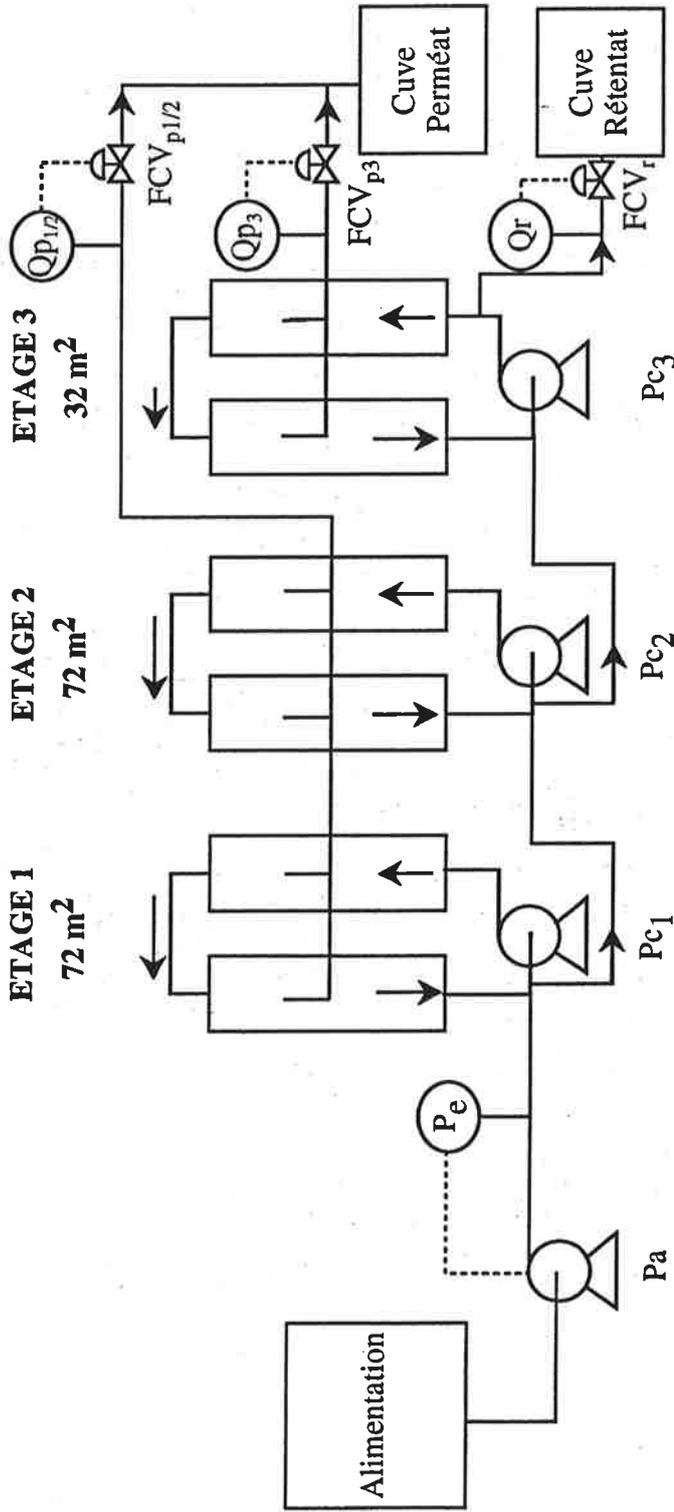
Ces résultats qualitatifs sont décevants par rapport aux tests de floculation en laboratoire. Il semblerait que le chitosane précipite des colorants déjà retenus par les membranes d'ultrafiltration ou que les floes formés soient partiellement détruits par la circulation à 5 m/s. La qualité du sucre roux conditionne les performances du couplage puisque les colorants du sucre de faible coloration sont éliminés plus facilement.

La Figure IV.17 montre qu'en ultrafiltration, le flux de perméat est inversement proportionnel au taux de décoloration. En fait, ces deux critères de performance sont difficilement conciliables, même en présence de floculant. Cela met en évidence les limites des performances membranaires en terme de productivité et de qualité. Les performances des deux types de couplage ont été comparées sur la membrane 300 kD. Le couplage aquaclène/phosphatation conduit à des taux de décoloration plus élevés alors que les flux sont comparables. Le meilleur compromis applicables aux deux refontes B à 3 000 UI et C à 7 000 UI est réalisé par le couplage floculation au chitosane et membrane 300 kD.

- *Essais en mode continu à FRV 3*

En vue du dimensionnement, il est nécessaire de vérifier le flux moyen obtenu en mode discontinu sur un essai en mode continu à FRV 3 simulant le fonctionnement industriel. La Figure IV.18 présente l'évolution du flux et de la pression transmembranaire en fonction du temps pour les refontes B et C lors de la combinaison la plus satisfaisante, c'est à dire la floculation au chitosane à 200 mg/kg MS et la membrane 300 kD. D'après les flux moyens obtenus en discontinu à FRV 10 ($49 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la refonte B et $75 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la refonte C), les consignes de flux initiales sont fixées à $60 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (refonte B) et $80 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (refonte C). En effet, en travaillant à FRV 3, le flux de perméat devrait être supérieur à celui obtenu en discontinu jusqu'à FRV 10. Cette hypothèse se vérifie puisque la dérive de pression résultant est inférieure à 0,2 bar sur une période de 4 h, soit une dérive de pression de 0,05 bar/h. Par contre, dès que les consignes sont augmentées de $10 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, la pression transmembranaire nécessaire pour maintenir le flux augmente très rapidement. On observe à nouveau que la refonte C se filtre plus facilement que la refonte B, induisant un écart de $20 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Les performances en mode continu à FRV 3 corroborent celles obtenues en discontinu.

Ces deux essais menés à flux de perméat constant rendent compte de l'importance de la valeur de consigne de flux. Une augmentation de consigne de $10 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ se traduit par une augmentation très importante de la dérive de pression. En vue d'un dimensionnement, ce type de conduite, très sensible à la valeur de consigne de flux, peut contraindre à réaliser un grand



Pa: pompe d'alimentation
 Pc_{1,2,3}: pompes de recirculation
 des étages 1,2 et3

Pe: pression d'entrée
 Qp_{1/2}: débit de perméat sur étages 1 et 2
 Qp₃: débit de perméat sur étage 3
 Qr: débit de rétentat

FCV_{p1/2}:vanne de régulation perméat étage1/2
 FCV_{p3}:vanne de régulation perméat étage3
 FCV_r: vanne de régulation rétentat

Figure IV.19: Représentation schématique de l'installation industrielle d'ultrafiltration de refonte de sucre roux à 3 étages avec prétraitement par floculation

nombre d'essais avant trouver la juste valeur de consigne, associée à une dérive de pression inférieure à 0,02 bar. Pour cette raison, un mode conduite où la dérive de pression est imposée est préférable.

- *Bilan*

Le couplage chitosane et ultrafiltration (membranes 300 et 15 kD) mené sur deux types de sucre révèle la complexité ainsi que les limites des deux procédés mis en jeu. Il est difficile de concilier les aspects qualitatifs et quantitatifs même avec un prétraitement par floculation au chitosane qui parvient à augmenter le taux de décoloration. La membrane 15 kD donne un perméat de faible coloration au détriment du flux alors que la membrane 300 kD ne retient pas suffisamment les colorants.

IV.1.5.4. Conclusion des couplages floculation et micro/ultrafiltration

La combinaison floculation et micro/ultrafiltration génère un taux de décoloration supérieur à une simple micro/ultrafiltration. Cependant, ce taux de décoloration reste insuffisant pour que ce couplage puisse concurrencer l'affinage et l'épuration traditionnels. Des points importants ont cependant été mis en évidence :

- La qualité du sucre roux constitue un paramètre essentiel tant qualitativement que quantitativement pour l'efficacité du couplage.
- Il est difficile de combiner les deux aspects qualitatif et quantitatif malgré l'apport de la floculation. La floculation aquaclène/phosphatation est plus efficace et semble plus stable niveau de la décoloration que le chitosane.

IV.1.6. Application industrielle du couplage floculation/ultrafiltration

L'étude portant sur le couplage floculation et micro/ultrafiltration s'est concrétisée par la réalisation d'une unité industrielle, représentée schématiquement sur la Figure IV.19. Cette unité industrielle multi-étagée a pour but d'éliminer la coloration et la turbidité des refontes de sucre roux. Le rétentat étant envoyé dans la mélasse vendue à usage alimentaire, le chitosane a été retenu comme agent flocculant bien que celui-ci soit moins efficace que la combinaison aquaclène et phosphatation.

IV.1.6.1. Dimensionnement de l'unité d'ultrafiltration

Le dimensionnement de l'installation a été réalisé à partir des résultats donnés par la membrane 300 kD qui s'est avérée la plus économique en terme de surface membranaire lors des essais pilote. Un programme développé par APPLEXION permet de calculer la surface membranaire en fonction du débit d'alimentation, du facteur de réduction volumique et du nombre d'étage, à partir de la loi expérimentale ($J_p = a - b \cdot \ln(FRV)$), explicitée dans le Chapitre I. Sachant que le débit d'alimentation est de 6 m³/h, la durée du cycle de production

de 22 h et le FRV de 50, la surface membranaire a été répartie sur 3 étages montés en série, comportant successivement 72 m² (étage 1), 72 m² (étage 2) et 32 m² (étage 3), soit une surface totale de 176 m². Les deux premiers étages sont équipés d'une manière identique par des membranes 300 kD à 19 canaux, de longueur 0,856 m alors que des membranes 300 kD à 7 canaux, de longueur 0,856 m ont été choisies pour le dernier étage. Cet étage est alimenté par du rétentat sortant de l'étage 2, où sont concentrés les floccs et toutes les impuretés risquant de boucher les canaux.

Lors du dimensionnement basé sur un débit total de perméat de 6 m³/h, nous avons supposé que les deux premiers étages fonctionneraient globalement à FRV 10 et que l'étage 3 serait alimenté donc par 0,61 m³/h de rétentat à FRV 10, devant être concentré 5 fois. Un essai laboratoire réalisé en mode discontinu jusqu'à FRV 50 a montré que le flux moyen atteignait 20 l.h⁻¹.m⁻², ce qui a permis de fixer la surface du dernier étage à 32 m².

Soulignons que le dimensionnement est soumis au principe d'agencement des modules TECH-SEP. En effet, une boucle de circulation Kerasep comprend deux modules identiques en série sur lesquels sont montées 99 membranes en parallèle, soit une surface par boucle d'environ 24 m² pour les membranes Kerasep 19 canaux de longueur 0,856 m. Cela signifie que le calcul de la surface est réalisé avec un degré de liberté de plus ou moins 24 m². Ces contraintes industrielles permettent de se rendre compte du décalage existant entre les performances des essais de micro/ultrafiltration réalisés en laboratoire utilisées pour le dimensionnement et le dimensionnement réel d'une unité industrielle. De plus, on recherche toujours un coefficient de sécurité de 20% sur la surface. Tous ces éléments limitent les possibilités d'optimisation de la surface membranaire qui représente pourtant le coût d'investissement principal d'une unité de micro/ultrafiltration.

IV.1.6.2. Fonctionnement de l'installation industrielle en production

La conduite de l'installation d'ultrafiltration en production est gérée automatiquement à partir de 4 actionneurs principaux, d'une manière similaire au pilote n°3 automatisé de micro/ultrafiltration (Figure IV.19) :

- le variateur de la pompe d'alimentation (SC_a) qui maintient la pression d'entrée (Pe) constante,
- les vannes de régulation FCV_{p1/2} et FCV_{p3} sur le circuit perméat maintenant les débit de perméat Q_{p1/2} et Q_{p3} constants,
- la vanne de régulation FCV_r sur le circuit de rétentat contrôlant le débit de rétentat (Q_r) de sorte que le FRV de 50, égal à $1+(Q_{p1/2}+Q_{p3})/Q_r$ soit respecté.

Seul le FRV du dernier étage est contrôlé alors que les FRV des étages 1 et 2 ne sont pas maîtrisés et s'équilibrent naturellement selon le colmatage de chaque étage. Dans la mesure où seul le FRV global est pris en compte, il n'est pas utile d'installer des vannes de régulation coûteuses sur chaque étage.

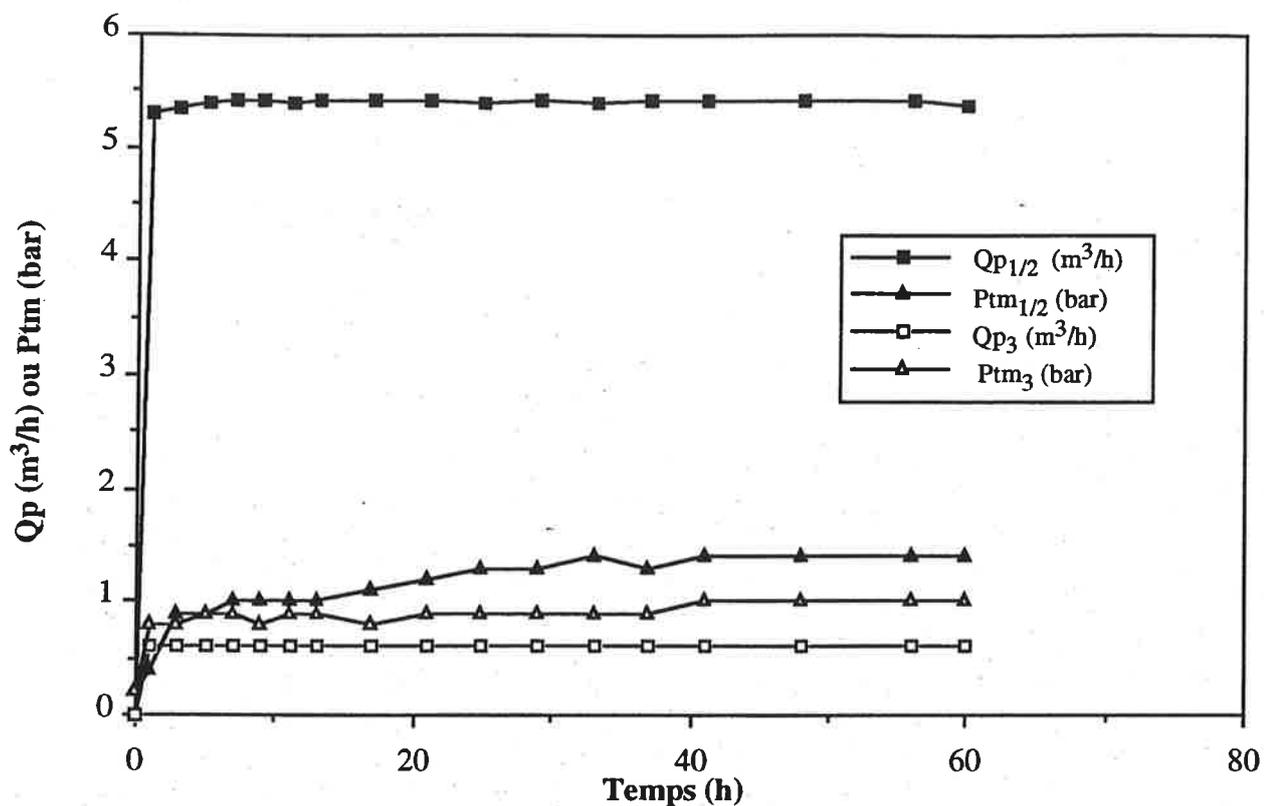


Figure IV.20: Evolution du débit de perméat (Qp) et de la pression transmembranaire (Ptm) sur les étages 1/2 et 3 sur un cycle de production de 60 h

Echantillon	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	T _{COL} (%)	T _{TU} (%)
Alimentation	2 990	1 580		
Perméat	2 010	40	32,8	97,5
Alimentation	2 630	1 680		
Perméat	2 180	20	17,1	98,8
Alimentation	2 670	1 730		
Perméat	2 090	70	21,7	95,9

Tableau IV.6: Caractéristiques analytiques de l'alimentation et du perméat moyen prélevés au cours d'un cycle de production de l'unité d'ultrafiltration de refonte B à 45 bris combinée à une floculation au chitosane à 200 mg/kg MS

L'ultrafiltration de la refonte floculée à 45 brix s'opère à 85°C grâce à un échangeur qui n'est pas représenté sur la Figure IV.19, situé entre la pompe d'alimentation et le premier étage.

IV.1.6.3. Performances à l'échelle industrielle

L'unité industrielle traite de la refonte B à 45 brix et 85°C, à un FRV de 50 et une vitesse tangentielle de 5 m/s.

- *Performances quantitatives*

On constate sur la Figure IV.20 que les dérives de pression nécessaires pour maintenir les débits constants à 5,4 m³/h sur les étages 1/2 et 0,6 m³/h sur l'étage 3 sont très faibles puisqu'elles se situent à 0,02 bar/h sur les étages 1 et 2 et à 0,003 bar/h sur l'étage 3. La durée du cycle de production se prolongeant pendant plus de 60 h est largement supérieure à celle prévue initialement, à savoir 22 h. La surface membranaire installée est ainsi capable d'assurer un débit de production supérieur à 6 m³/h. Il s'avère difficile de comparer les performances à l'échelle pilote et industrielle puisque la capacité maximale de l'unité industrielle n'a pas été atteinte. Néanmoins, un flux de 37,5 l.h⁻¹.m⁻² sur les étages 1/2 à un FRV d'environ 8,3 peut être maintenu durant plus de 60 h de fonctionnement. Par comparaison, l'essai 21 en batch a conduit à un flux moyen de 49 l.h⁻¹.m⁻² sur une durée de 6 h à FRV 13. Les performances semblent donc plus élevées à l'échelle industrielle. Toutefois, certains cycles de production sur la refonte C ont duré moins de 22 h alors que la refonte C avait démontré, à l'échelle pilote, une meilleure filtrabilité que la refonte B.

- *Performances qualitatives*

Cette unité industrielle d'ultrafiltration remplace l'affinage et l'épuration traditionnels de la raffinerie. Il s'agit, grâce au couplage des procédés de floculation au chitosane et d'ultrafiltration, d'éliminer les colorants et la turbidité des refontes de sucre roux. Dans le Tableau IV.6, sont présentées les caractéristiques de l'alimentation et du perméat moyen en terme de coloration et de turbidité. La coloration de la refonte B varie entre 2 630 et 2 990 UI et celle du perméat moyen entre 2 010 et 2 180 UI, générant une décoloration entre 17,1 et 32,8%. Le taux de décoloration est donc particulièrement variable et plus faible que celui enregistré en laboratoire qui était supérieur à 33%. Cela s'explique par la valeur du FRV de fonctionnement industriel. En effet, la coloration du perméat est d'autant plus élevée que le FRV augmente. Sur les étages 1, 2 et 3 ont été enregistrées des taux de décoloration respectifs de 44,6, 13,5 et -23,7%. Ces valeurs de coloration de perméat à 2 000 UI avant cristallisation ne sont envisageables que dans des cas particuliers. Une raffinerie conventionnelle ne peut se satisfaire de cette coloration avant cristallisation. Il suffirait cependant de mettre en place un système de décoloration permettant d'absorber toutes les fluctuations de coloration telles que les résines échangeuses d'ions.

IV.1.7. Conclusion

Nous avons mené une étude détaillée sur le couplage de la floculation et de la micro/ultrafiltration tangentielle de refonte de sucre roux qui s'est achevée par la mise en place d'une installation industrielle combinant la floculation au chitosane et l'ultrafiltration sur membrane 300 kD. Compte tenu des nombreux paramètres impliqués dans ce couplage de procédés, à savoir le type de floculant (chitosane ou aquaclène et phosphatation), la porosité de la membrane (0,2 μm , 0,1 μm , 300 kD et 15 kD) et la qualité du sucre roux (refonte A, B ou C), un travail expérimental important a tout d'abord été accompli à l'échelle laboratoire. Celui-ci a mis en évidence la complexité d'un couplage de procédés centré autour de la micro/ultrafiltration tangentielle, et a permis de cerner les conditions de fonctionnement optimales en vue d'une future installation industrielle. En effet, les incertitudes liées à la micro/ultrafiltration tangentielle ont été amplifiées par le prétraitement par floculation.

Le dimensionnement d'une installation industrielle de micro/ultrafiltration de refonte de sucre roux dérive des essais pilote particulièrement lourds à mettre en œuvre en laboratoire, dont les résultats sont largement relativisés puisqu'ils sont finalement pondérés à la fois par un coefficient de sécurité et par les contraintes d'agencement des membranes dans les modules industriels, en dépit des coûts d'investissement des membranes. Malgré toutes les précautions prises à l'échelle pilote en terme de fiabilité, subsistent des craintes légitimes lorsqu'on passe à la réalisation industrielle. Ainsi, les incertitudes des résultats du couplage perçues à l'échelle pilote au niveau qualitatif et quantitatif apparaissent également à l'échelle industrielle. Finalement, nous pouvons nous rendre compte des difficultés rencontrées en micro/ultrafiltration tangentielle et comprendre les raisons du développement très restreint des procédés à membranes en raffinerie.

IV.2. ETUDE DE FAISABILITE DE LA DECOLORATION DES REFONTES DE SUCRE ROUX PAR NANOFILTRATION

IV.2.1. Objectifs des essais de faisabilité de nanofiltration

La séparation par micro/ultrafiltration n'est pas suffisamment sélective pour retenir complètement les impuretés et en particulier les colorants des refontes de sucre roux. Les membranes de nanofiltration caractérisées par des seuils de coupure inférieurs à 1 000 Daltons pourraient être capable de retenir toutes ces impuretés indésirables tout en laissant passer les molécules de saccharose de 342 Daltons. Il serait alors possible de réaliser une simplification ultime du schéma de raffinage avec une simple membrane de nanofiltration.

Ces essais de faisabilité de nanofiltration sur les refontes de sucre roux visent à évaluer sommairement le potentiel de la nanofiltration pour la purification des refontes de sucre.

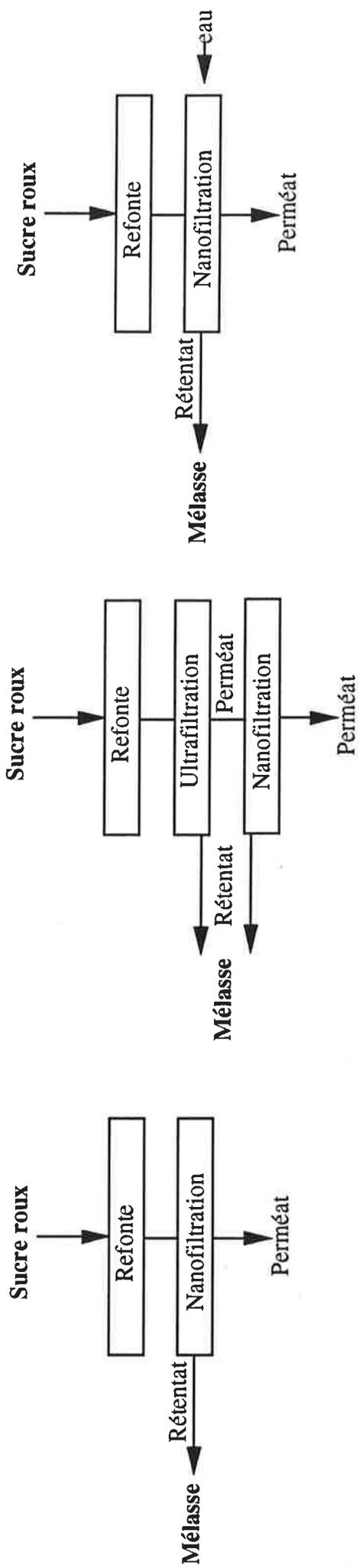


Figure IV.21 : Voies d'utilisation potentielles de la nanofiltration pour purifier les refontes de sucre roux

Plusieurs points importants sont à aborder prioritairement, à savoir la rétention en saccharose, la rétention en colorants, le flux de perméat et éventuellement le facteur de réduction volumique ou massique (FRM). Il s'agit de vérifier que la rétention en saccharose par la membrane de nanofiltration est faible et que les colorants sont bien retenus par cette membrane. Parallèlement, le flux de perméat en nanofiltration doit être suffisamment élevé pour ne pas nécessiter une surface membranaire rédhibitoire. Dans la mesure où la nanofiltration est finalement supposée précédée la cristallisation, nous sommes tentés de choisir un brix d'alimentation élevé afin de limiter les coûts évaporatoires en aval. Nous avons donc opté pour des membranes de nanofiltration minérales qui permettent de travailler à des températures élevées, et donc à des brix élevés.

Dans ce contexte, 3 membranes Kerasep de nanofiltration (Membrane Nano1, 2 et 3) actuellement en cours de développement chez TECH-SEP ont été testées afin de déterminer celles qui pourraient satisfaire les différents points que nous avons exposés précédemment. Ces membranes qui sont en réalité des membranes 15 kD sur lesquelles ont été ajoutées diverses couches de filtration supplémentaires, ont déjà été utilisées pour retenir les colorants contenus dans les éluats des résines de décoloration (CUEILLE, 1994; LIOU *et al.*, 1997). Ces auteurs annoncent que les taux de décoloration sont très satisfaisants alors que le taux de rétention en saccharose de 35% mentionné semble problématique pour notre application de purification des refontes de sucre roux.

Dépourvus d'expérience dans le domaine de la nanofiltration des refontes de sucre roux, nous avons recherché dans un premier temps les conditions opératoires optimales en terme de pression et de vitesse de circulation à partir de solutions pures de saccharose. Les 3 membranes de nanofiltration ont été ensuite caractérisées par rapport à leur rétention en saccharose et leur perméabilité. A partir d'essais de courte durée, nous avons finalement exploré rapidement trois possibilités d'utilisation de la nanofiltration menant à une simplification du schéma de raffinerie (Figure IV.21) :

- le traitement de la refonte de sucre roux directement par nanofiltration, très simple à mettre en œuvre,
- le prétraitement par ultrafiltration afin d'éliminer les espèces les plus colmatantes par ultrafiltration et d'améliorer par conséquent le flux de nanofiltration en aval,
- la nanofiltration combinée à la diafiltration ce qui permettrait de récupérer le saccharose retenu par la membrane dans le rétentat et de réduire les pertes en saccharose.

Ces essais de laboratoire ont été réalisés en collaboration avec TECH-SEP sur le pilote n°2 sur lequel a été monté un monolithe à 19 canaux de longueur 0,856 m. Le sucre D provenant de la Réunion et caractérisé par une coloration de 3 000 UI et une turbidité de 1 340 UI a été utilisé lors de ces essais.

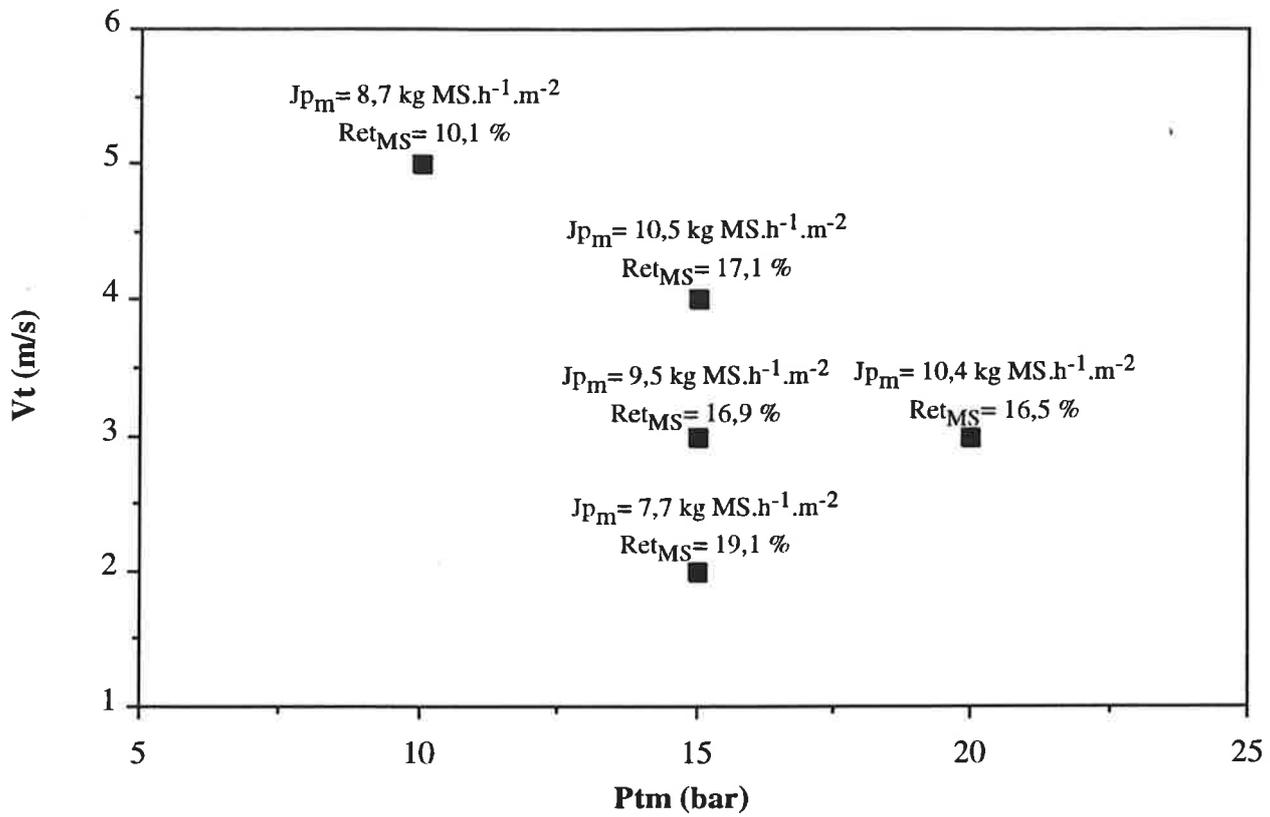


Figure IV.22: Etude paramétrique sur la membrane Nano1 en recyclage total
Conditions opératoires: Solution de sucre blanc à 30 brix et 85°C

IV.2.2. Recherche des conditions opératoires optimales en nanofiltration

Nous avons mené une étude paramétrique visant à déterminer les conditions opératoires optimales de la nanofiltration en terme de flux sur la première membrane dont nous avons pu disposer, la membrane Nano1. Cette étude consiste à faire varier les paramètres critiques de fonctionnement que sont la vitesse de circulation et la pression transmembranaire, dans une plage jugée raisonnable pour le procédé de nanofiltration, à savoir V_t comprise entre 2 et 5 m/s et P_{tm} entre 10 et 20 bar, de manière à optimiser le flux massique (J_{p_m} en $\text{kgMS}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

Une solution de saccharose à 30 brix et 85°C a été utilisée en recyclage total pour minimiser les effets du colmatage susceptible de modifier la sélectivité et la perméabilité de la membrane de nanofiltration. Ce taux de matières sèches a été choisi suite à des travaux réalisés par KISHIHARA *et al.* (1989), puis DECLoux (1996) ayant montré que l'évolution du flux massique en fonction du taux de matières sèches d'une solution sucrée présentait un maximum à 30 brix sur des membranes céramiques 0,05 μm et 15 kD.

La Figure IV.22 indique le flux massique (J_{p_m}) et le taux de rétention en saccharose (Ret_{MS}) associé à chaque couple V_t et P_{tm} testé. En faisant varier ces paramètres, on parvient à une augmentation conséquente du flux massique de 27%, passant de 7,7 à 10,5 $\text{kgMS}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Finalement, les conditions expérimentales optimales que l'on peut appliquer pour les essais de nanofiltration sont les suivantes: $P_{tm}=15$ bar et $V_t=4$ m/s. Ces conditions de fonctionnement sont probablement optimales pour les autres membranes de nanofiltration disponibles (Nano1, Nano2 et Nano3). Le taux de rétention en saccharose, égal au taux de rétention de matières sèches puisqu'il s'agit d'une solution pure de saccharose, se situe à environ 17%, excepté à $P_{tm}=10$ bar et $V_t=5$ m/s, où le taux de rétention n'est que de 10%, ce qui s'explique difficilement.

IV.2.3. Caractérisation des membranes minérales de nanofiltration

La membrane de nanofiltration est choisie selon trois critères, présentés ci-après dans un ordre de priorité décroissant :

- la rétention en saccharose qui doit être minimale pour réduire les pertes en saccharose dans le rétentat,
- la perméabilité de la membrane, la plus élevée, afin de minimiser la surface membranaire,
- la rétention en colorants, devant être maximale pour produire un perméat de faible coloration.

On se retrouve confrontés au problème déjà évoqué lors de la micro/ultrafiltration des refontes de sucre roux, à savoir la prise en compte de plusieurs critères divergents. A nouveau, il convient de s'orienter vers un compromis entre la rétention en saccharose, la rétention en colorants et la perméabilité.

Les 3 membranes ont été caractérisées en traitant des solutions de sucre blanc à environ 30 brix et 85°C à partir des conditions opératoires optimales déduites précédemment ($P_{tm}=15$ bar et $V_t=4$ m/s). Cette caractérisation ne permet pas de déterminer la rétention en

Membrane	Perméabilité à l'eau ($l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) ($P_{tm}=5$ bar et $T=25^{\circ}C$)	Brix alimentation (g MS/100g)	J_{p_m} ($kgMS \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)	Ret_{MS} (%)
Nano1	110	28,8	10,5	17,1
Nano2	90	35,7	7,5	10,2
Nano3	250	30,6	49,1	7,6

Tableau IV.7: Caractérisation des 3 membranes de nanofiltration (Nano1, Nano2 et Nano3) avec une solution de sucre blanc

Conditions opératoires: $T=85^{\circ}C$, $V_t=4$ m/s et $P_{tm}=15$ bar

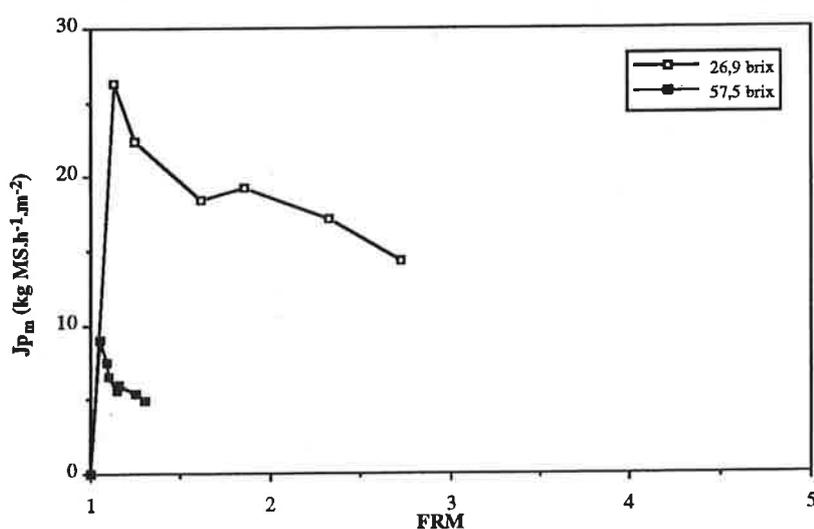
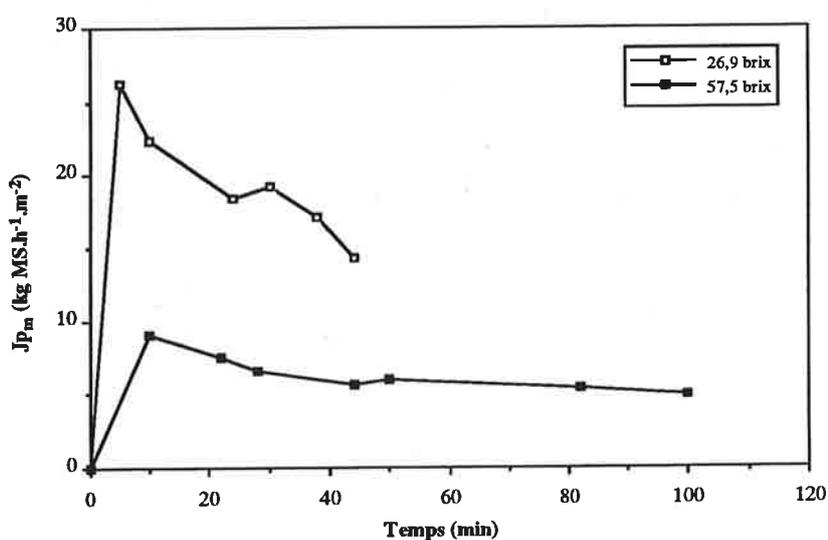


Figure IV.23: Evolution du flux massique en fonction du temps et du FRM en mode discontinu sur la refonte D à 26,9 et 57,5 brix en nanofiltration
Conditions opératoires: Membrane Nano3; $T=80^{\circ}C$, $V_t=4$ m/s et $P_{tm}=15$ bar

colorants mais présente l'avantage de diminuer les effets du colmatage et d'avoir une base de comparaison plus fiable entre les 3 membranes. Il est préférable de se baser sur des flux massiques de matières sèches avec ces solutions de sucre blanc puisque les essais n'ont pas pu être réalisés exactement au même brix.

A 30 brix et 85°C, les trois membranes présentent des caractéristiques différentes au niveau de la perméabilité à l'eau, de la rétention en sucre et du flux massique de matières sèches (Tableau IV.7). La capacité de la membrane Nano2 est légèrement sous estimée puisqu'elle a travaillé à un brix plus élevé, et donc une viscosité plus élevée. Compte tenu des objectifs initiaux (perméabilité élevée et faible rétention en sucre), la membrane Nano3 semble la mieux adaptée. Il reste à évaluer sa capacité à retenir les colorants. La membrane Nano1 qui présente une forte rétention en sucre de 17,1% et certainement une bonne rétention en colorants pourrait éventuellement convenir en procédant à une diafiltration.

IV.2.4. Nanofiltration de refonte de sucre roux

Les essais de nanofiltration ont été menés directement sur la refonte D en utilisant la membrane Nano3 qui a fourni les performances les plus intéressantes lors des essais de caractérisation. Nous avons signalé précédemment qu'en ultrafiltration, le flux massique de matières sèches était maximal à 30 brix (KISHIHARA, 1989; DECLoux, 1996). Cependant, l'objectif est de traiter les refontes de sucre roux à un brix le plus élevé possible pour diminuer les coûts d'évaporation. Pour ces deux raisons, nous avons décidé de travailler à la fois à 30 brix et à 60 brix. Ces deux essais ont été menés en mode discontinu, en prélevant régulièrement des échantillons de perméat et de rétentat instantanés pour en mesurer le brix et la coloration. Le taux de rétention en saccharose est raisonnablement assimilé au taux de rétention de matières sèches puisque la pureté du sucre roux est supérieure à 98. Nous avons jugé préférable d'utiliser le facteur de réduction massique plutôt que volumique car des brix variables et par conséquent des masses volumiques différentes d'alimentation ont été considérés.

IV.2.4.1. Performances quantitatives de la nanofiltration

La Figure IV.23 montre l'évolution du flux massique de matières sèches à 26,9 et 57,5 brix en fonction du temps et du FRM. Comme en ultrafiltration, il est plus intéressant quantitativement de travailler à 26,9 brix. A 26,9 brix, on observe cependant un colmatage important de la membrane Nano3 non stabilisé après 45 minutes de filtration. Les flux massiques enregistrés à 26,9 brix et 57,5 brix en nanofiltration sont nettement plus faibles que ceux obtenus à 30 et 55 brix à 80°C sur une membrane Kerasep 15 kD par DECLoux (1996) se situant respectivement à 67 kgMS.h⁻¹.m⁻² et à 30 kgMS.h⁻¹.m⁻². De plus, les deux essais de 50 et 100 min sont de courte durée. On peut donc craindre une nette diminution de la capacité sur des plus longues durées de filtration.

FRM	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Ret _{MS} (%)	Coloration (UI)	Ret _{COL} (%)	T _{COL} (%)
1,0	Alimentation	26,9	-	3 000	-	-
1,1	Rétentat	28,9	14,2	3 260	74,8	72,7
	Perméat	24,8		820		
1,2	Rétentat	29,2	15,1	3 600	75,4	70,5
	Perméat	24,8		885		
1,6	Rétentat	30,6	14,7	3 820	78,3	72,3
	Perméat	26,1		830		
1,9	Rétentat	31,2	14,4	4 200	79,5	71,3
	Perméat	26,7		860		
2,3	Rétentat	33,4	18,9	4 290	77,6	68,0
	Perméat	27,1		960		
2,7	Rétentat	34,2	19,6	5 200	78,7	63,2
	Perméat	27,5		1 100		

Tableau IV.8: Résultats analytiques de la nanofiltration sur la refonte D à 26,9 brix en mode discontinu avec la membrane Nano3
Conditions opératoires: T=80°C, Vt=4 m/s et Ptm=15 bar

FRM	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Ret _{MS} (%)	Coloration (UI)	Ret _{COL} (%)	T _{COL} (%)
1,0	Alimentation	57,5	-	3 050	-	-
1,0	Rétentat	56,2	5,0	3 090	43,7	42,9
	Perméat	53,4		1 740		
1,1	Rétentat	59,6	9,2	2 340	53,0	63,9
	Perméat	54,1		1 100		
1,2	Rétentat	60,0	7,8	2 650	58,9	64,3
	Perméat	55,3		1 090		
1,3	Rétentat	57,6	1,7	3 250	67,7	65,6
	Perméat	56,6		1 050		

Tableau IV.9: Résultats analytiques de la nanofiltration sur la refonte D à 57,5 brix en mode discontinu avec la membrane Nano3
Conditions opératoires: T=80°C, Vt=4 m/s et Ptm=15 bar

IV.2.4.2. Performances qualitatives de la nanofiltration

Les Tableaux IV.8 et IV.9 rassemblent les résultats analytiques de la nanofiltration à partir d'une refonte de sucre roux à 3 000 UI. Le fait d'opérer à un brix élevé entraîne une diminution intéressante pour notre application car la rétention en saccharose passe de 15% à 30 brix à 8% à 60 brix. Cette différence de rétention de la matière sèche s'explique probablement par une augmentation du transport par diffusion du saccharose à travers la membrane de nanofiltration à plus forte concentration de saccharose, et donc à brix plus élevé (MAUREL, 1992). Le procédé de nanofiltration qui se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration fait intervenir des phénomènes de transport à la fois de type capillaire et diffusif. Cependant, la dernière valeur du taux de rétention de 1,7% à 60 brix est certainement erronée. La rétention en colorants diminue lorsque le brix de la refonte augmente, s'accompagnant d'une augmentation de la concentration en colorants. La décoloration est donc sensiblement plus importante à 30 brix (68%) qu'à 60 brix (63%). La rétention en colorants se comporte comme la rétention en saccharose vis à vis du brix. Le taux de décoloration de la refonte D d'environ 65% est plus élevé que celui obtenu en ultrafiltration avec la refonte B à 3 000 UI sur la membrane 15 kD qui se situait à 50%. La coloration du perméat reste relativement stable en mode discontinu aux alentours de 1 100 UI. Seule la coloration du premier échantillon de perméat à 60 brix est plus élevée (1 740 UI) car l'équilibre n'a pas encore été atteint, ou alors il y a eu un problème d'ordre analytique.

IV.2.5. Prétraitement par ultrafiltration et nanofiltration

Les essais de faisabilité où la nanofiltration est directement appliquée sur la refonte de sucre roux ne sont pas satisfaisants au niveau quantitatif. Comme l'ultrafiltration retient 98% des impuretés responsables de la turbidité des refontes de sucre roux, celle-ci peut être envisagée comme prétraitement à la nanofiltration en permettant d'améliorer les flux de la nanofiltration.

La refonte D à 30 brix a été ultrafiltrée avec une membrane Kerasep 300 kD et le perméat résultant nanofiltré sur la membrane Nano3. Ces 2 essais successifs ont été réalisés en mode discontinu.

IV.2.5.1. Performances de l'enchaînement ultrafiltration et nanofiltration

En comparant les Figures IV.23 et IV.24, on constate que l'étape d'ultrafiltration génère une amélioration du flux massique de matières sèches de 40% en nanofiltration. De plus, la chute de flux de matières sèches est beaucoup plus progressive et tend à se stabiliser après 30 min de fonctionnement alors que dans le cas de la nanofiltration en direct, le flux continue de décliner après 40 min de fonctionnement.

D'un point de vue analytique, le prétraitement par ultrafiltration engendre une rétention moyenne de 3,1% qui semble un peu élevée par rapport aux résultats habituels d'ultrafiltration

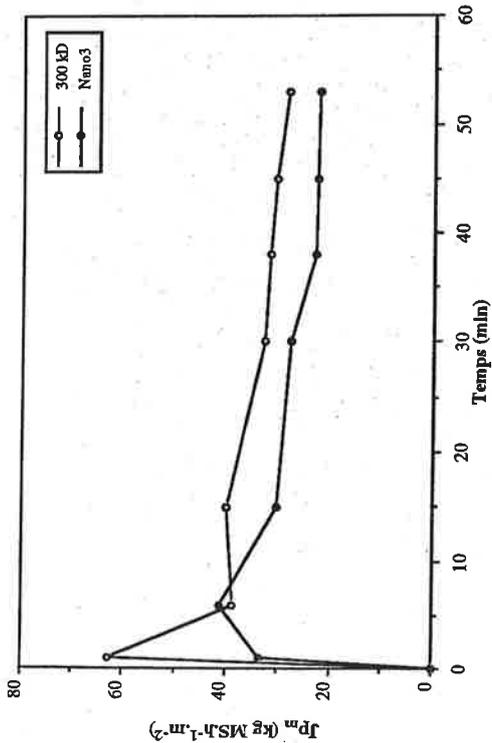


Figure IV.24: Evolution du flux massique en fonction du temps et du FRM en mode discontinu sur la refonte D à 30 brx traité successivement par ultrafiltration et nanofiltration
Conditions opératoires: $T=80^{\circ}C$, $V_t=4$ m/s et $P_{tm}=2,7$ bar (ultrafiltration) ou $P_{tm}=15$ bar (nanofiltration)

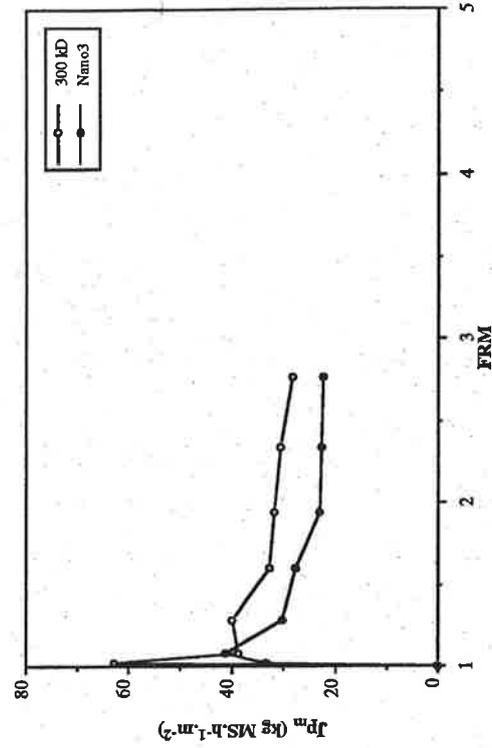


Tableau IV.11: Résultats analytiques de la nanofiltration sur le perméat moyen d'ultrafiltration de la refonte D à 29,1 brx en mode batch avec la membrane Nano3
Conditions opératoires: $T=80^{\circ}C$, $V_t=4$ m/s et $P_{tm}=15$ bar

FRM	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Ret _{ns} (%)	Coloration (UI)	Ret _{col} (%)	T _{col} (%)
1,0	Alimentation	30,6	-	2 900	-	-
1,1	Réténiat	31,4	3,2	3 200	39,2	32,1
	Perméat	30,4		1 970		
1,3	Réténiat	31,0	0,6	3 310	37,2	28,3
	Perméat	30,8		2 080		
1,6	Réténiat	32,6	5,8	3 460	31,5	18,3
	Perméat	30,7		2 370		
2,3	Réténiat	32,3	2,8	3 530	22,4	5,5
	Perméat	31,4		2 740		

Tableau IV.10: Résultats analytiques de l'ultrafiltration sur la refonte D à 30,6 brx en mode batch avec la membrane Kerasep 300 kD
Conditions opératoires: $T=80^{\circ}C$, $V_t=4$ m/s et $P_{tm}=2,7$ bar

FRM	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Ret _{ns} (%)	Coloration (UI)	Ret _{col} (%)	T _{col} (%)
1,0	Alimentation	29,1	-	2 110	-	-
1,2	Réténiat	30,1	10,5	2 270	46,7	42,6
	Perméat	27,3		1 210		
1,5	Réténiat	31,3	8,9	2 820	62,4	49,8
	Perméat	28,5		1 060		
2,3	Réténiat	32,5	11,7	3 450	65,5	43,6
	Perméat	28,7		1 190		
2,5	Réténiat	34,7	14,4	3 520	66,5	44,1
	Perméat	29,7		1 180		
3,2	Réténiat	34,1	10,0	3 920	71,4	46,9
	Perméat	30,7		1 120		

puisque la membrane Kerasep 300 kD ne retient pas la matière sèche (Tableau IV.10). Cette rétention est certainement due à une légère évaporation dans le bac d'alimentation. Le taux de décoloration de la nanofiltration calculé par rapport à la coloration du perméat d'ultrafiltration est plus faible que celui d'une simple nanofiltration (Tableau IV.11). Cependant, les colorations des perméats de nanofiltration sont comparables, aux alentours de 1 000 UI. Le prétraitement par ultrafiltration ne modifie donc pas la qualité du perméat de nanofiltration.

IV.2.5.2. Comparaison entre l'ultrafiltration et la nanofiltration

Ce prétraitement par ultrafiltration permet également de comparer directement les performances à 30 brix de la nanofiltration à celles de l'ultrafiltration sur membrane 300 kD. Après 45 min de filtration, on constate que le flux massique de matières sèches d'ultrafiltration est deux fois plus élevé que celui de nanofiltration (Figure IV.23 et IV.24). L'écart des performances quantitatives serait encore plus important si celles-ci étaient exprimées en $l.h^{-1}.m^{-2}$. De plus, le flux de nanofiltration décroît fortement après 45 min alors que celui d'ultrafiltration est complètement stabilisé. Face à ce colmatage de la membrane, il paraît difficile de travailler à des FRM élevés en nanofiltration, à moins de diminuer le brix d'alimentation. Cependant, les pertes en saccharose dans le rétentat subsistent. Par contre au niveau qualitatif, à FRM 2,3, la coloration du perméat de nanofiltration est pratiquement 3 fois plus faible qu'en ultrafiltration (Tableaux IV.8 et IV.10).

IV.2.6. Nanofiltration avec diafiltration

Afin de récupérer le maximum de sucre dans le rétentat tout en maintenant des flux de nanofiltration élevés, il paraît judicieux de procéder à une diafiltration, c'est à dire de remplacer le volume de perméat extrait lors de la nanofiltration par un volume d'eau identique d'une manière continue. En effet, en mode discontinu, au fur et à mesure que le rétentat se concentre en impuretés et en colorants, le flux de matières sèches diminue de sorte qu'il est de plus en plus difficile de récupérer le saccharose partiellement retenu par la membrane de nanofiltration. Dans le cadre de notre étude, il s'agit d'évaluer la quantité de sucre récupérable dans le perméat en fonction du volume d'eau ajouté par rapport au volume de rétentat et de suivre parallèlement l'évolution du flux en $l.h^{-1}.m^{-2}$ et du flux massique de matières sèches en $kgMS.h^{-1}.m^{-2}$.

L'essai de nanofiltration avec diafiltration a été réalisé avec la membrane nano1 qui d'après les essais de caractérisation, est particulièrement sélective par rapport aux colorants et également au saccharose mais présente une faible perméabilité. Cependant, le fait de travailler en diafiltration devrait améliorer le flux. La Figure IV.25 montre que, au cours de la diafiltration, le flux en $l.h^{-1}.m^{-2}$ augmente en fonction du temps alors que le flux massique de matières sèches ($kgMS.h^{-1}.m^{-2}$) diminue. Comme prévu, le flux de matières sèches initial est plus faible qu'avec la membrane Nano3. De plus, celui-ci est logiquement inférieur à celui obtenu avec une refonte de sucre blanc (Figure IV.23).

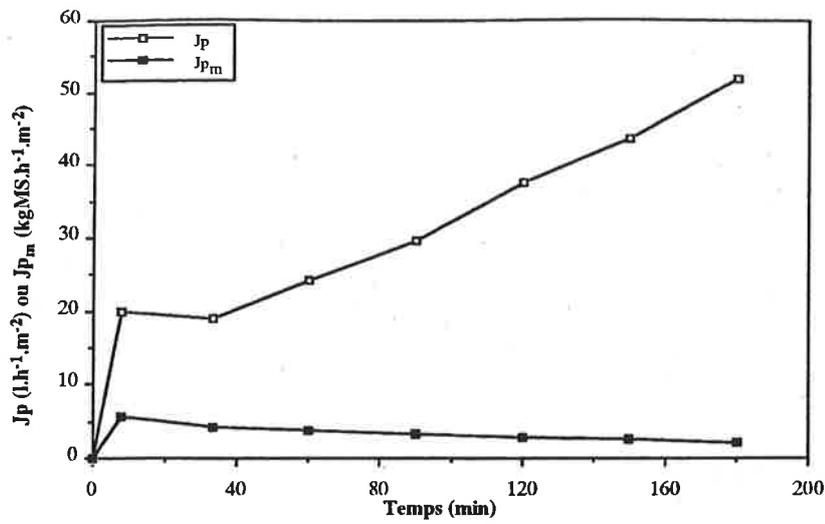


Figure IV.25: Evolution des flux en fonction du temps en nanofiltration avec diafiltration sur la refonte D initialement à 31,7 brix
Conditions opératoires: Membrane Nano1; T=80°C, Vt=4 m/s et Ptm=15 bar

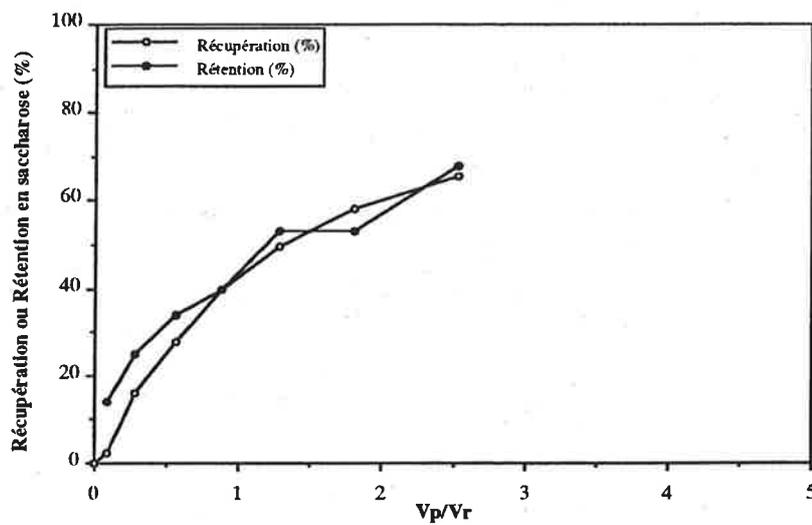


Figure IV.26: Récupération en saccharose dans le perméat et rétention en saccharose dans le rétentat par rapport au taux de diafiltration (Vp/Vr) en nanofiltration avec diafiltration sur la refonte D
Conditions opératoires: Membrane Nano1; T=80°C, Vt=4 m/s et Ptm=15 bar

Vp/Vr	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Ret _{MS} (%)	Coloration (Uf)	Ret _{COL} (%)	T _{COL} (%)
0,00	Alimentation	31,7	-	3 180	-	-
0,08	Rétentat	29,9	14,4	3 270	81,9	81,4
	Perméat	25,6		590		
0,28	Rétentat	26,7	24,7	4 185	83,3	78,0
	Perméat	20,1		700		
0,55	Rétentat	22,8	33,8	4 870	85,2	77,3
	Perméat	15,1		720		
0,88	Rétentat	18,2	39,6	5 990	90,1	81,4
	Perméat	11,0		590		
1,28	Rétentat	15,0	52,7	5 990	89,5	80,2
	Perméat	7,1		630		
1,80	Rétentat	12,0	53,3	6 590	91,0	81,4
	Perméat	5,6		590		
2,53	Rétentat	10,6	63,2	7 260	90,8	78,9
	Perméat	3,9		670		

Tableau IV.12: Résultats analytiques de la nanofiltration avec diafiltration sur la refonte D avec la membrane Nano1
Conditions opératoires: T=80°C, Vt=4 m/s et Ptm=15 bar

En ajoutant un volume d'eau égal à 2,5 fois le volume initial de refonte, on parvient à récupérer 66% du sucre initial, ce qui implique une forte perte en saccharose dans le rétentat qui doit se retrouver dans la mélasse. La récupération de saccharose devient de plus en plus difficile lors de la diafiltration car la dilution entraîne une augmentation de la rétention en saccharose par la membrane de nanofiltration, comme le montre la Figure IV.26. Cela confirme la différence de rétention observée précédemment à 30 et 60 brix qui avait été expliquée par la diminution du transport par diffusion des molécules de saccharose du rétentat vers le perméat à faible concentration.

Les résultats analytiques de la nanofiltration avec diafiltration sont présentés dans le Tableau IV.12. Durant la diafiltration, la teneur en matières sèches du rétentat diminue, entraînant une augmentation de la coloration du rétentat puisque la coloration est ramenée à la matière sèche. Le taux de décoloration se situant à 80% conduit à une faible coloration du perméat qui reste globalement constante vers 650 UI.

La combinaison de la nanofiltration et de la diafiltration est particulièrement défavorable puisque la dilution s'accompagne d'une augmentation de la rétention en saccharose auquel s'ajoutent des coûts évaporatoires supplémentaires importants.

IV.2.7. Conclusion des essais de faisabilité de nanofiltration

Ces essais de faisabilité ont montré que le procédé de nanofiltration était capable d'éliminer la majorité des colorants du sucre roux avec un taux de décoloration supérieur à 65%. Néanmoins, cette décoloration s'accompagne d'une rétention en saccharose rédhibitoire et d'un faible flux. On ne peut envisager de travailler à des brix faibles puisque la rétention en saccharose de la membrane augmente lorsque le brix diminue.

Parmi les combinaisons proposées, à savoir la nanofiltration en direct, le prétraitement par ultrafiltration et la nanofiltration avec diafiltration, on retient que l'enchaînement ultrafiltration et nanofiltration est le plus satisfaisant au niveau qualitatif et quantitatif. Le prétraitement par ultrafiltration améliore significativement le flux massique de matières sèches de nanofiltration.

Cette première approche suffit à montrer que le procédé de nanofiltration à lui seul peut difficilement remplacer l'affinage, l'épuration et la décoloration traditionnels de la raffinerie. En effet, en nanofiltration, il paraît impossible de réunir à la fois un perméat de faible coloration et une capacité membranaire élevée qui est d'ailleurs au moins 2 fois plus faible qu'en ultrafiltration, tout en récupérant 90% du saccharose dans le perméat, c'est à dire à FRV 10.

IV.3. CONCLUSION

Dans ce troisième chapitre, nous avons étudié l'intégration de la filtration tangentielle sur la chaîne haut-produit de la raffinerie dans le but de simplifier le schéma de raffinage, soit en combinant la floculation et la micro/ultrafiltration, soit en appliquant la nanofiltration sur des refontes de sucre roux.

Une approche expérimentale différente a été proposée pour ces deux voies :

- Un travail expérimental systématique comparant l'efficacité des flocculants et des différentes porosités membranaires à partir d'essais de couplage de longue durée a été mis en place pour le couplage floculation et micro/ultrafiltration.
- Nous avons étudié rapidement le potentiel de la nanofiltration pour la purification des refontes.

L'ensemble de cette étude expérimentale a mis en évidence plusieurs points importants :

- Quelle que soit la porosité de la membrane (micro/ultra/nanofiltration), la filtration tangentielle ne peut atteindre le critère qualitatif du procédé conventionnel, à savoir un taux de décoloration de 75% avant l'unité de décoloration.
- Un taux de décoloration élevé en filtration tangentielle s'accompagne généralement d'un faible flux et inversement, même en présence de flocculant, ce qui compromet l'intérêt de la filtration tangentielle en raffinerie pour décolorer le sucre roux, compte tenu du coût d'investissement des membranes. Ainsi, la nanofiltration n'est pas envisageable pour décolorer les refontes de sucre roux. On se rend compte qu'il faut conserver le système de décoloration traditionnel pour achever la décoloration de la refonte.
- Le couplage de la floculation et de l'ultrafiltration assure finalement le meilleur compromis entre l'aspect qualitatif et quantitatif.

L'application industrielle révèle toutes les difficultés rencontrées lors du dimensionnement et du fonctionnement d'un procédé de filtration tangentielle à l'échelle industrielle. Les essais pilote sont indispensables compte tenu de la variabilité de la qualité du sucre roux qui se répercute directement sur les performances membranaires.

CHAPITRE V: TRAITEMENT DES BAS-PRODUITS DE LA RAFFINERIE PAR MICRO/ULTRAFILTRATION

V.1. TRAITEMENT DE L'EGOUT D'AFFINAGE.....	94
V.1.1. Objectifs.....	94
V.1.2. Procédure expérimentale.....	94
V.1.2.1. Micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage.....	94
V.1.2.2. Cristallisation de l'égout d'affinage et des perméat de micro/ultrafiltration.....	95
V.1.3. Caractéristiques analytiques de l'égout d'affinage.....	95
V.1.4. Performances membranaires.....	96
V.1.4.1. Performances quantitatives.....	96
V.1.4.2. Performances qualitatives.....	97
V.1.4.3. Bilan des performances membranaires.....	97
V.1.5. Impact de la micro/ultrafiltration sur la cristallisation.....	98
IV.1.5.1. Influence de la micro/ultrafiltration sur la qualité du sucre.....	98
IV.1.5.2. Influence de la micro/ultrafiltration sur la qualité de l'eau mère.....	99
IV.1.5.3. Bilan des tests de cristallisation.....	100
V.1.6. Conclusion du traitement de l'égout d'affinage par micro/ultrafiltration.....	100
V.2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION DES EGOUTS DE BASSE PURETE DE LA RAFFINERIE.....	101
V.2.1. Objectifs.....	101
V.2.2. Choix des produits de basse pureté purifiables par ultrafiltration.....	101
V.2.3. Procédure expérimentale.....	102
V.2.3.1. Matériels.....	102
V.2.3.2. Modes de conduite des essais de filtration.....	102
V.2.3.3. Suivi analytique des essais.....	103
V.2.4. Reproductibilité des essais d'ultrafiltration en raffinerie.....	103
V.2.4.1. Variabilité de la qualité des bas-produits de la raffinerie.....	103
V.2.4.2. Reproductibilité des essais en discontinu sur l'Egout III.....	105
V.2.5. Filtrabilité des égouts de basse pureté.....	105
V.2.5.1. Essais en mode discontinu.....	105
V.2.5.2. Essais en mode continu.....	106
V.2.6. Conclusion de la filtrabilité des égouts de basse pureté.....	107
V.3. CONCLUSION.....	107

Le raffinage conventionnel comprend deux chaînes principales, à savoir les haut-produits de pureté élevée que nous avons traités par filtration tangentielle dans le chapitre précédent et les bas-produits. Dans la ligne bas-produit de la raffinerie, sont concentrées la majorité des impuretés du sucre roux non éliminées par le procédé conventionnel. L'égout d'affinage qui représente environ 15% de la matière sèche traitée par la raffinerie, résulte généralement du dernier égout de cristallisation des haut-produits auquel sont ajoutées les impuretés du sucre roux éliminées lors de l'opération d'affinage (Figure I.2). L'égout d'affinage subit parfois une nouvelle épuration telle que la carbonatation avant la cristallisation (CHEN et CHOU, 1993). La cristallisation en 3 jets successifs de produits de faible pureté s'avère fastidieuse à cause de la circulation et de la concentration des impuretés au fur et à mesure des cristallisations. Le sucre issu de cette chaîne bas-produit est généralement recyclé au niveau de l'affinage de la chaîne haut-produit. Les impuretés que l'on ne parvient pas à séparer du saccharose, se répartissent à nouveau entre les chaînes haut- et bas-produit.

Nous avons montré dans le Chapitre III que le traitement par micro/ultrafiltration du jus de canne éliminait les impuretés responsables de la turbidité et permettait d'améliorer considérablement les opérations de cristallisation en aval. Nous avons constaté une réduction de la coloration et des cendres au niveau du cristal et une amélioration de la qualité du clairçage. Par conséquent, le traitement par micro/ultrafiltration tangentielle des bas-produits pourrait être approprié pour éliminer les impuretés gênantes lors de la cristallisation. Compte tenu des faibles flux donnés par la nanofiltration sur les refontes de sucre roux, cette technique ne semble pas envisageable sur des produits de faible pureté, tels que l'égout d'affinage. L'objectif de la micro/ultrafiltration tangentielle sur la chaîne bas-produit est de réduire dans le schéma de raffinage la recirculation des impuretés telles que les polysaccharides et les colorants et d'améliorer la cristallisation de la chaîne bas-produit. Ainsi, le perméat parfaitement clarifié serait cristallisé et le rétentat contenant la majorité des impuretés serait directement envoyé vers la mélasse.

Le traitement des égouts de basse pureté de la raffinerie par micro/ultrafiltration a déjà intéressé plusieurs auteurs (KISHIHARA *et al.*, 1983; PATEL, 1991; SASKA, 1995; JUSCZAK, 1996). Cependant, peu d'informations concernent la filtrabilité effective des égouts par micro/ultrafiltration. JUSCZAK (1996) cite rapidement l'apport qualitatif de la filtration sur membrane en rapportant une réduction des matières en suspension, des polysaccharides, de la coloration et de la viscosité. KISHIHARA *et al.* (1983) mentionnent que le flux à travers une membrane 10 kD est 4 fois plus faible qu'avec des refontes de sucre roux, ce qui s'explique par la forte concentration en impuretés particulièrement colmatantes dans l'égout d'affinage. Néanmoins, l'ultrafiltration améliore la capacité des résines échangeuses d'ions en aval. Face à ces problèmes de filtrabilité, il est donc important de choisir la porosité de la membrane la plus appropriée en terme de productivité. De plus, nous suggérons de vérifier et quantifier l'impact de la micro/ultrafiltration sur la cristallisation des bas-produits de la raffinerie, comme cela a été fait sur le jus clarifié dans le Chapitre III. Les membranes Kerasep 0,1 µm, 300 kD et 15 kD

ont été sélectionnées pour éliminer la turbidité et éventuellement certains colorants de l'égout d'affinage. Cette première étude comportant des essais de micro/ultrafiltration et de cristallisation a été réalisée dans le laboratoire de l'ENSIA à partir de l'égout d'affinage de la raffinerie de la RAR de Porto, au Portugal. Ce travail a été ensuite poursuivi sur site industriel, dans une raffinerie Américaine, où nous avons examiné la filtrabilité de divers égouts de basse pureté de la chaîne bas-produit afin de déterminer lesquels sont techniquement et économiquement purifiables par micro/ultrafiltration.

V.1. TRAITEMENT DE L'EGOUT D'AFFINAGE

V.1.1. Objectifs

Méconnu par rapport au sucre roux, l'égout d'affinage d'une pureté d'environ 85 représente néanmoins 15% de la matière sèche entrant dans la raffinerie. Par conséquent, l'égout d'affinage contient une quantité importante de saccharose qu'il est coûteux d'extraire par cristallisation (CHEN et CHOU, 1993).

Notre premier travail a été de s'assurer que la micro/ultrafiltration était envisageable sur un produit de basse pureté contenant de nombreuses espèces colmatantes selon KISHIHARA (1983) et d'identifier la membrane de micro/ultrafiltration la plus performante parmi les membranes Kerasep disponibles. Pour cela, nous avons testé différentes membranes (0,1 μm , 300 kD et 15 kD) sur le pilote n°1 en mode batch jusqu'à FRV 10 dans le but de réduire la perte de saccharose dans le rétentat qui devrait être envoyé vers la mélasse.

Afin d'évaluer l'impact du traitement par micro/ultrafiltration sur la cristallisation de l'égout d'affinage, les différents perméats ainsi que l'égout d'affinage servant de référence ont été cristallisés, à partir de la même procédure expérimentale. L'effet de la micro/ultrafiltration a été évalué par rapport à la coloration et au taux de cendres du sucre, et également à la viscosité des eaux mères. En effet, la coloration et le taux de cendres sont représentatifs de la qualité du cristal tandis que la viscosité de l'eau mère conditionne la vitesse de grossissement des cristaux ainsi que l'épuisement de l'eau mère, comme cela a été exposé dans l'étude bibliographique.

V.1.2. Procédure expérimentale

Les différents essais ont été menés en laboratoire à partir de l'égout d'affinage fourni par la RAR.

V.1.2.1. Micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage

L'égout d'affinage disponible à 70 brix a été dilué jusqu'à 45 brix. Par cette dilution, nous avons tenu d'une part à réduire la viscosité du produit et d'autre part à comparer les

Produit	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	Pureté (g saccharose/100g MS)
Refonte de sucre roux	2 200 ^(*)	-	98,8 ^(*)
Egout d'affinage	24 200	7 700	86,7

^(*) Analyses effectuées par la RAR

Tableau V.1 : Caractéristiques analytiques de la refonte de sucre roux et de l'égout d'affinage résultant fournis par la RAR

performances obtenues sur l'égout d'affinage et celles sur les refontes de sucres roux en micro/ultrafiltration. Il s'agit à terme d'être capable d'évaluer la position stratégique de la séparation membranaire par rapport à l'enchaînement des opérations unitaires de la raffinerie.

Les membranes 0,1 μm et 300 kD ont été successivement testées en mode batch sur le pilote n°1 de laboratoire alors que le pilote de l'ENSIA décrit par PUNIDADAS (1991) a été préféré pour la membrane 15 kD puisque celui-ci permet de travailler à une pression transmembranaire plus élevée. En mode batch, les conditions opératoires ont été maintenues constantes avec une température de 85°C, une vitesse de circulation de 5 m/s et une pression transmembranaire de 2 bar (0,1 μm et 300 kD) et de 5 bar (15 kD). Nous avons comparé les performances quantitatives des différentes membranes en calculant le flux moyen en mode batch sur la durée totale de la filtration se poursuivant pendant plus de 5 h. La reproductibilité des essais de filtration a été évaluée en répétant deux essais identiques sur la membrane 300 kD.

Des mesures de coloration (UI), de turbidité (UI) et de pureté par chromatographie ont été effectuées sur l'alimentation, le perméat moyen et le rétentat final.

V.1.2.2. Cristallisation de l'égout d'affinage et des perméats de micro/ultrafiltration

Les tests de cristallisation ont été réalisés sur l'égout d'affinage, les perméats 0,1 μm , 300 kD et 15 kD, en respectant la procédure de cristallisation définie dans le Chapitre II. Pour comparer correctement les différents sucres, des conditions opératoires identiques ont été appliquées sur chaque essai en imposant une température de 78°C, une durée de cristallisation de 120 min, une taille initiale de cristaux de 150 μm et un brix de serrage de 92. Sur chaque type de produit, nous avons mené 3 tests de cristallisation afin de vérifier la reproductibilité des essais, excepté sur le perméat 15 kD par manque de produit.

Des analyses de coloration (UI), de turbidité (UI) et de taux de cendres par conductimétrie ont été effectuées sur les différents sucres. Nous avons également mesuré la pureté par chromatographie et la viscosité à 20°C et 65 brix des eaux mères issues des différents tests de cristallisation, avec un viscosimètre de type Searle.

V.1.3. Caractéristiques analytiques de l'égout d'affinage

L'égout d'affinage fourni par la RAR à 70 brix a une coloration de 24 200 UI, une turbidité de 7 700 UI et une pureté de 86,7. C'est un produit 11 fois plus coloré que la refonte de sucre roux dont il est issu (Tableau V.1). En effet, les colorants générés par le procédé de fabrication de la sucrerie et de la raffinerie convergent vers l'égout d'affinage (BENTO, 1995). Suite à la précédente étude sur le couplage de la floculation et de la micro/ultrafiltration de refonte de sucre roux, il est probable que la micro/ultrafiltration n'élimine que partiellement les colorants de l'égout d'affinage. Un traitement par floculation n'est pas envisageable dans la mesure où celui-ci nécessiterait des doses très importantes d'agent floculant. En effet, le travail sur la floculation présenté dans le Chapitre IV a révélé que la dose

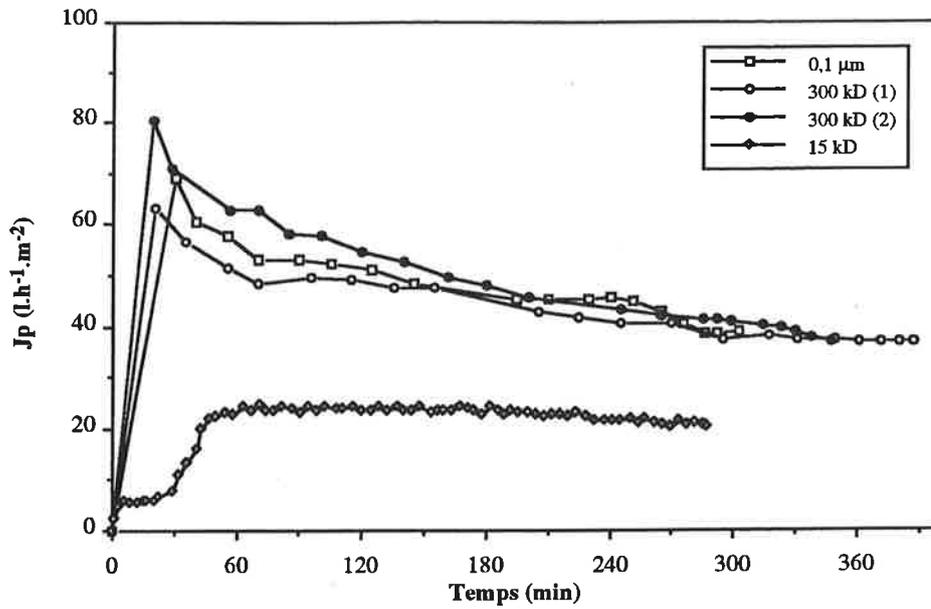


Figure V.1: Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du temps en mode discontinu pour différentes membranes

Conditions opératoires: Egout d'affinage à 45 brux

$T=85^{\circ}\text{C}$, $V_t=5\text{ m/s}$ et $P_{tm}=2\text{ bar}$ ($0,1\ \mu\text{m}$ et 300 kD) et 5 bar (15 kD)

Membranes Kerasep 19 canaux de longueur $0,856\text{ m}$ ($S=0,12\text{ m}^2$)

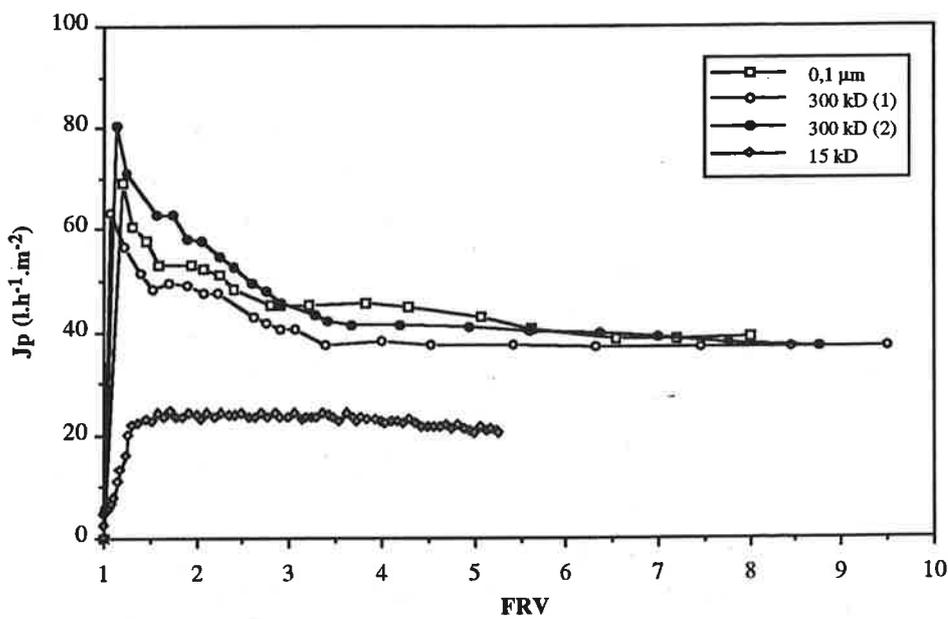


Figure V.2: Variation du flux de perméat (J_p) en fonction du FRV en mode discontinu pour différentes membranes

Conditions opératoires: Egout d'affinage à 45 brux

$T=85^{\circ}\text{C}$, $V_t=5\text{ m/s}$ et $P_{tm}=2\text{ bar}$ ($0,1\ \mu\text{m}$ et 300 kD) et 5 bar (15 kD)

Membranes Kerasep 19 canaux de longueur $0,856\text{ m}$ ($S=0,12\text{ m}^2$)

adéquate de flocculant est d'autant plus importante que le produit est coloré. La pureté passe de 98,8 à 86,7 entre la refonte de sucre roux et l'égout d'affinage. Les non-sucre présents dans l'égout d'affinage correspondent aux impuretés qui ne peuvent être éliminées par le procédé conventionnel de la raffinerie et qui sont recyclées dans la chaîne de fabrication.

L'égout d'affinage a finalement des caractéristiques analytiques comparables au jus de canne clarifié traité par micro/ultrafiltration dans le Chapitre III. Cependant, l'égout d'affinage renferme des impuretés qui n'ont pu être éliminées par le procédé de fabrication de la sucrerie.

V.1.4. Performances membranaires

A partir de l'égout d'affinage de la RAR, 4 essais de micro/ultrafiltration en mode batch ont été menés en laboratoire. Les résultats quantitatifs et qualitatifs sont présentés et commentés ci-dessous.

V.1.4.1. Performances quantitatives

Les variations du flux de perméat en fonction du temps pour les membranes 0,1 μm , 300 kD et 15 kD en mode batch sont représentées sur la Figure V.1. On note une nette différence entre les membranes 0,1 μm et 300 kD, et la membrane 15 kD. Les membranes 0,1 μm et 300 kD donnent des flux comparables qui diminuent initialement jusqu'à une pseudo-stabilisation à $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ après 4 h de filtration. Par contre, le flux à travers la membrane 15 kD reste constant à $23 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Sur la Figure V.2, nous avons montré l'évolution du flux de perméat en fonction du FRV. On observe logiquement un comportement identique pour les membranes 0,1 μm et 300 kD. Le flux de perméat diminue jusqu'à FRV 3 et stabilise jusqu'au FRV final de 10. Par contre, le flux de perméat à travers la membrane 15 kD est indépendant du FRV entre 1 et 5, correspondant à la valeur de FRV final. Compte tenu de la faible valeur de flux de la membrane 15 kD, nous n'avons pas jugé nécessaire de poursuivre la filtration au-delà de FRV 5. La stabilisation du flux de perméat révèle qu'une micro/ultrafiltration à FRV 10 sur les membranes 0,1 μm et 300 kD est envisageable, ce qui permet de récupérer au moins 90% de l'alimentation dans le perméat.

Lorsqu'on effectue une simple micro/ultrafiltration en laboratoire sur un même produit, les essais de filtration tangentielle deviennent plus reproductibles que ceux réalisés sur site industriel ou lors du couplage de la floculation et de la micro/ultrafiltration en laboratoire. Bien que les flux initiaux de 62 et $80 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur la membrane 300 kD soient différents, les deux flux se stabilisent vers $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, prouvant la bonne reproductibilité des essais.

Dans le Tableau V.2, sont répertoriés les flux moyens des 3 membranes calculés lors des essais batch. Les performances quantitatives moyennes des membranes 0,1 μm et 300 kD sont très similaires alors que la membrane 15 kD est deux fois moins performante avec un flux moyen de $21 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Notons que les flux moyens enregistrés sur la membrane 300 kD de 44

Membrane	FRV	Brix (gMS/100g)		Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
		Alimentation	Perméat	
0,1 µm	5,4	46,9	45,5	47
300 kD (1)	9,5	46,1	44,8	44
300 kD (2)	10,5	45,5	44,3	50
15 kD	8,0	46,4	44,6	21

Tableau V.2: Performances quantitatives moyennes de la micro/ultrafiltration sur l'égout d'affinage en mode discontinu

**Conditions opératoires: Membranes Kerasep 19 canaux de longueur 0,856 m
T=85°C, Vt=5 m/s et Ptm=2 bar (0,1 µm et 300 kD) et Ptm=5 bar (15 kD)**

Membrane	Echantillon	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	Pureté (g saccharose/100gMS)
0,1 µm	Alimentation	23 610	7 890	86,7
	Perméat moyen	22 200	300	87,2
	Rétentat final	35 660	43 770	-
300 kD (2)	Alimentation	25 730	7 490	86,7
	Perméat moyen	21 490	400	87,2
	Rétentat final	38 570	51 370	-
15 kD	Alimentation	23 730	7 720	86,7
	Perméat moyen	14 250	280	87,8
	Rétentat final	-	-	-

Tableau V.3: Résultats analytiques de la micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage à 45 brix en mode discontinu

**Conditions opératoires: Membranes Kerasep 19 canaux de longueur 0,856 m
T=85°C, Vt=5 m/s et Ptm=2 bar (0,1 µm et 300 kD) et Ptm=5 bar (15 kD)**

Membrane	T _{COL} (%)	T _{TU} (%)	T _{PU} (%)
0,1 µm	6,0	96,2	0,6
300 kD (2)	16,5	94,7	0,6
15 kD	39,9	96,4	1,2

Tableau V.4: Performances qualitatives moyennes de la micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage à 45 brix en mode discontinu

**Conditions opératoires: Membranes Kerasep 19 canaux de longueur 0,856 m
T=85°C, Vt=5 m/s et Ptm=2 bar (0,1 µm et 300 kD) et Ptm=5 bar (15 kD)**

et $50 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sont sensiblement différents, à cause de la variation sur les brix d'alimentation. Le premier essai donne un flux moins élevé puisque le brix de perméat est plus important, conformément à la loi de Darcy.

Dans les mêmes conditions de brix et de température, l'ultrafiltration de la refonte B étudiée dans le chapitre IV, dont la qualité se rapproche le plus de celle dont est issue l'égout d'affinage, conduit en mode discontinu à un flux moyen de $76 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur la membrane 300 kD et de $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur la membrane 15 kD. L'égout d'affinage est donc beaucoup plus colmatant que la refonte de sucre roux, ce qui s'explique par une concentration plus importante d'impuretés, comme KISHIHARA (1983) l'a annoncé.

V.1.4.2. Performances qualitatives

A partir d'une alimentation dont la coloration et la turbidité varient respectivement entre 23 610 et 25 730 UI et entre 7 490 et 7 890 UI, la meilleure qualité de perméat est donnée par la membrane 15 kD, avec une coloration de 14 250 UI et une turbidité de 280 UI (Tableau V.3). Les perméats 0,1 μm et 300 kD présentent des caractéristiques analytiques globalement similaires, ce qui corroborent les résultats analytiques obtenus sur les refontes de sucre roux avec ces deux membranes. La majeure partie des espèces induisant du trouble et une partie des colorants se retrouvent concentrées en mode discontinu dans le rétentat final.

Les performances qualitatives moyennes apparaissant dans le Tableau V.4 confirment la rétention supérieure de la membrane 15 kD vis à vis des colorants par rapport aux membranes 0,1 μm et 300 kD puisque le taux de décoloration est proche de 40%. L'écart entre les taux de décoloration des membranes 0,1 μm et 300 kD est dû à la différence de coloration initiale de l'égout d'affinage. L'élimination de la turbidité est supérieure à 95,2%, indiquant que les impuretés responsables du trouble de l'égout d'affinage sont bien retenues par la micro/ultrafiltration, ce qui s'accompagne par ailleurs d'un gain de pureté entre 0,6 et 1,2% dans le perméat.

V.1.4.3. Bilan des performances membranaires

Compte tenu de leurs reproductibilités validées sur la membrane 300 kD, les 4 essais réalisés en discontinu sur l'égout d'affinage permettent de tirer les enseignements suivants :

- Les performances quantitatives et qualitatives des membranes 0,1 μm et 300 kD sont les plus intéressantes et tout à fait comparables jusqu'à FRV 10. La membrane 300 kD de plus faible porosité est la plus appropriée.
- La membrane 15 kD conduit à un perméat de meilleure qualité que les 2 autres membranes tandis que le flux moyen est 2 fois plus faible.
- L'égout d'affinage est un produit qui est traité plus difficilement par micro/ultrafiltration que la refonte de sucre roux.

Produit	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	Brix (g/100g MS)	Pureté (g sacchrose/100g MS)
Egout d'affinage	24 200	7 700	70,0	86,7
Perméat 0,1 µm	22 200	310	45,5	87,2
Perméat 300 kD	18 975	240	44,5	87,2
Perméat 15 kD	14 250	310	44,6	87,8

Tableau V.5: Caractéristiques analytiques des sirops utilisés lors des tests de cristallisation sur l'égout d'affinage

Origine du sucre	Essai (n°)	Coloration (UI)	Turbidité (UI)	Taux de cendres (mg/100g MS)
Egout d'affinage	4	1 100	780	65
	7	1 050	470	65
	8	1 130	1 010	70
Perméat 0,1 µm	1	680	400	60
	2	990	-	40
	3	490	410	25
Perméat 300 kD	9	390	670	25
	10	390	350	30
	11	410	550	30
Perméat 15 kD	12	330	720	30

Tableau V.6: Caractéristiques des sucres cristallisés à partir de l'égout d'affinage et des perméats de micro/ultrafiltration

EAU MERE	Test (n°)	Pureté eau mère (g saccharose/100gMS)	Brix masse cuite (gMS/100g)	% de cristal dans masse cuite (calculé)
Egout d'affinage	4	77,0	88,1	37,0
	7	74,6	86,7	43,8
	8	69,5	93,7	52,8
Perméat 0,1 µm	1	77,2	86,7	38,3
	2	74,7	87,4	42,8
	3	75,8	90,4	42,6
Perméat 300 kD	9	71,7	91,9	50,3
	10	75,5	92,7	44,3
	11	76,0	90,8	42,4
Perméat 15 kD	12	71,0	92,5	53,6

Tableau V.7: Calcul des rendements des tests de cristallisation concernant l'égout d'affinage

$$\% \text{ de cristal dans la masse cuite} = \frac{Pu_{MC} - Pu_{EM}}{100 - Pu_{EM}} * Brix_{MC} * 100$$

Origine du Sucre	Coloration			Taux de cendres	
	Moyenne (UI)	Ecart type	Transfert de coloration	Moyenne (mg/100gMS)	Ecart type
Egout d'affinage	1 090	30	4,5	70	5
Perméat 0.1 µm	720	210	3,2	40	10
Perméat 300 kD	400	10	2,1	30	5
Perméat 15 kD	330	-	2,3	30	-

Tableau V.8: Coloration, transfert de coloration et taux de cendres moyens des sucres cristallisés à partir de l'égout d'affinage et des perméats de micro/ultrafiltration

$$\text{Transfert de coloration} = \left(1 - \frac{X_{SUCRE}}{X_{SIROP}}\right) * 100 \text{ où } X = \text{Coloration (UI)}$$

V.1.5. Impact de la micro/ultrafiltration sur la cristallisation

La micro/ultrafiltration élimine les impuretés responsables du trouble et une partie des colorants de l'égout d'affinage dont la cristallisation est particulièrement fastidieuse dans le processus de traditionnel de la raffinerie. Les essais comparatifs de cristallisation menés sur les perméats de micro/ultrafiltration et sur l'égout d'affinage visent à mettre en évidence l'apport éventuel de la filtration tangentielle sur la qualité de la cristallisation des bas-produits en raffinerie. Les caractéristiques analytiques des sirops à cristalliser sont répertoriées dans le Tableau V.5. Le perméat 300 kD a une coloration plus faible que celle donnée précédemment car celui-ci résulte du mélange des perméats moyens obtenus sur deux essais avec la membrane 300 kD.

Les 10 tests de cristallisation ont été menés d'une manière identique, en suivant la procédure de cristallisation exposée dans le Chapitre II, en terme de température ($T=78^{\circ}\text{C}$), de durée de cristallisation (120 min) et de taille de cristaux initiale (150 μm).

IV.1.5.1. Influence de la micro/ultrafiltration sur la qualité du sucre

Sur chaque type de produit, 3 essais de cristallisation ont été menés, excepté sur le perméat 15 kD pour lequel un seul essai a été réalisé par manque de sirop. Ceci permet de nous rendre compte de la reproductibilité des essais de cristallisation sur l'égout d'affinage. Le Tableau V.6 indique les caractéristiques analytiques des différents sucres produits. Il s'avère que les essais sont reproductibles au niveau de la coloration et du taux de cendres, excepté sur le perméat 0,1 μm . Cela s'explique par le fait que le perméat 0,1 μm a été cristallisé en premier et que les paramètres de la cristallisation n'étaient pas parfaitement maîtrisés. A nouveau, la mesure de turbidité en UI n'apparaît pas fiable, ce qui a déjà été mentionné lors des essais de cristallisation sur le jus clarifié dans le Chapitre III. On n'a donc pas fait référence aux mesures de turbidité.

La qualité des sucres issus d'un prétraitement par micro/ultrafiltration est nettement supérieure à celle provenant de l'égout d'affinage conventionnel puisqu'on constate une réduction à la fois de la coloration et du taux de cendres (Tableau V.6). Cependant, ces résultats ne peuvent être validés sans faire référence aux rendements de cristallisation calculés à partir de la pureté de l'eau mère et de la masse cuite, et du brix de la masse cuite, dans le Tableau V.7. Rappelons qu'un faible rendement permet d'obtenir un cristal de meilleure qualité. Les rendements sont satisfaisants puisqu'ils se situent entre 37,0 et 53,6%. Les tests de cristallisation sont donc effectivement comparables.

A partir des tests de cristallisation sur chaque produit, nous avons calculé les moyennes de la coloration et du taux de cendres pour évaluer l'impact de la porosité de la membrane sur la qualité du cristal (Tableau V.8). On observe que la coloration et le taux de cendres sont d'autant plus faibles que la porosité de la membrane est faible. Ainsi par rapport au sucre traditionnel résultant de la cristallisation de l'égout d'affinage, les réductions de coloration et de

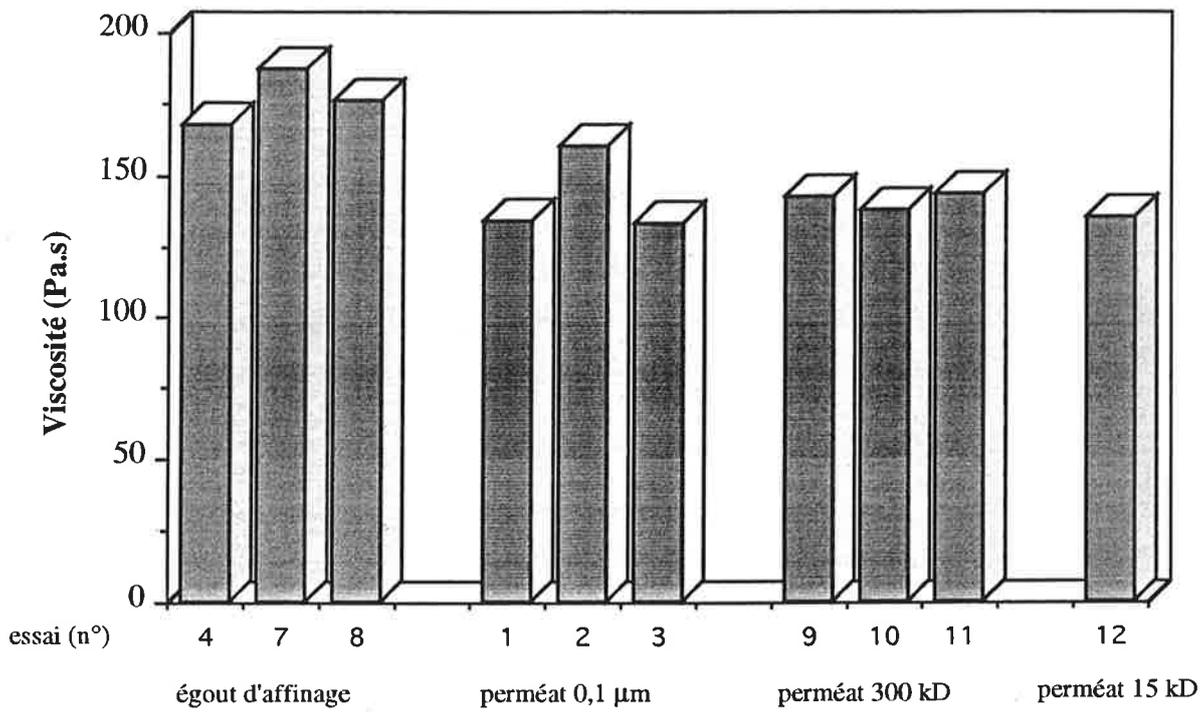


Figure V.3 : Viscosité des eaux mères résultant des essais de cristallisation
Conditions opératoires: Eau mère à 65 brix et 20°C

taux de cendres du sucre atteignent respectivement 34 et 43% sur la membrane 0,1 μm , 63 et 57% sur la membrane 300 kD et finalement 70 et 57% sur la membrane 15 kD. Le calcul du transfert de coloration du sirop au sucre met en évidence l'effet indirect de la micro/ultrafiltration sur la cristallisation, comme sur le jus clarifié. La micro/ultrafiltration élimine les colorants de masse molaire élevée ou les précurseurs de colorants qui se retrouvent normalement à l'intérieur du cristal (VACCARI, 1996). Il a été précédemment montré sur le jus clarifié que la micro/ultrafiltration ne retenait pas les matières minérales. Cette diminution du taux de cendres provient certainement de la qualité du clairçage qui est plus efficace avec un prétraitement par micro/ultrafiltration tangentielle.

IV.1.5.2. Influence de la micro/ultrafiltration sur la qualité de l'eau mère

La viscosité de l'eau mère est un paramètre important de la cristallisation que nous avons souligné dans notre étude bibliographique. Une forte viscosité tend à diminuer la migration des molécules de saccharose vers le cristal. A cette diminution de la vitesse de grossissement des cristaux, s'ajoutent des problèmes d'épuisement de l'eau mère et par conséquent, de perte en saccharose dans l'égout de cristallisation. Nous avons observé durant les essais de cristallisation que la masse cuite conventionnelle (sans prétraitement par micro/ultrafiltration) était plus difficilement agitée que les masses cuites provenant de perméat. KISHIHARA *et al.* (1993) l'ont également remarqué sur la cristallisation du jus de canne clarifié. Nous avons tenté de vérifier ces observations en mesurant les viscosités des eaux mères recueillies après chaque essai de cristallisation, préalablement diluées à 65 brix et 20°C. Les conditions dans lesquelles sont mesurées les viscosités ne sont pas représentatives de la viscosité réelle de l'eau mère durant la cristallisation, qui elle, n'est pas mesurable. Il faut aussi souligner que la viscosité d'une solution sucrée est sensiblement liée à sa pureté bien que la pureté des eaux mères concernées ne soit pas constante, variant entre 69,5 et 77,2 (GENOTELLE, 1978). Ne cherchant pas à déterminer des valeurs de viscosité, ces mesures sont simplement réalisées à des fins comparatives.

Les différentes mesures de viscosité ont révélé que les eaux mères avaient un comportement Newtonien. D'après la Figure V.3, les viscosités des eaux mères issues des perméats sont plus faibles que celles provenant de l'égout d'affinage, ce qui confirme nos observations. Il est probable que cette diminution de la viscosité réduise la durée de cristallisation ce qui n'a pu être vérifiée ici, la durée de cristallisation ayant été maintenue constante. Ceci devrait se répercuter également sur les cristallisations suivantes au niveau de la vitesse de cristallisation et de l'agitation qui empêche un bon appauvrissement de l'eau mère.

IV.1.5.3. Bilan des tests de cristallisation

Les tests de cristallisation sur l'égout d'affinage affichent une meilleure reproductibilité que ceux menés précédemment sur le jus clarifié. L'intérêt du traitement par micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage sur la qualité de la cristallisation a été mis en évidence :

- La qualité intrinsèque du cristal est améliorée puisque la coloration et le taux de cendres diminuent respectivement au minimum de 34 et 43%. Cette amélioration est d'autant plus nette que la porosité de la membrane est faible.
- La viscosité de l'eau mère est réduite ce qui devrait se traduire par des durées de cristallisation plus faibles et un meilleur appauvrissement des eaux mères dans les cristallisations suivantes.

A partir de ces tests comparatifs de cristallisation en laboratoire, nous avons donc montré que certaines impuretés présentes à l'intérieur du cristal, à savoir les colorants de masse molaire élevée et les précurseurs de colorants, ainsi que les espèces responsables de la viscosité de l'eau mère étaient bien retenues par micro/ultrafiltration.

V.1.6. Conclusion du traitement de l'égout d'affinage par micro/ultrafiltration

Parmi les 3 membranes Kerasep testées (0,1 μm , 300 kD et 15 kD), nous retenons que la membrane 300 kD assure le meilleur compromis quantitatif et qualitatif. L'égout d'affinage conduit à des flux d'ultrafiltration 30% plus faibles que la refonte de sucre roux. Néanmoins, dans la mesure où la quantité de matières sèches à traiter par micro/ultrafiltration est 9 fois plus faible que sur la chaîne haut-produit, l'intégration des membranes sur la ligne bas-produit est concevable. Le traitement de l'égout d'affinage par micro/ultrafiltration permet d'éliminer le trouble et une partie des colorants qui circulent dans la chaîne bas-produit et sont recyclés dans la chaîne haut-produit. D'après les essais de micro/ultrafiltration et de cristallisation menés en laboratoire, il est donc pertinent de cristalliser 90% de l'égout d'affinage dans lequel toutes les espèces responsables de la turbidité sont éliminées et d'obtenir un cristal de meilleure qualité et un égout de plus faible viscosité, et qui est donc, à son tour, plus facilement cristallisable dans les jets suivants.

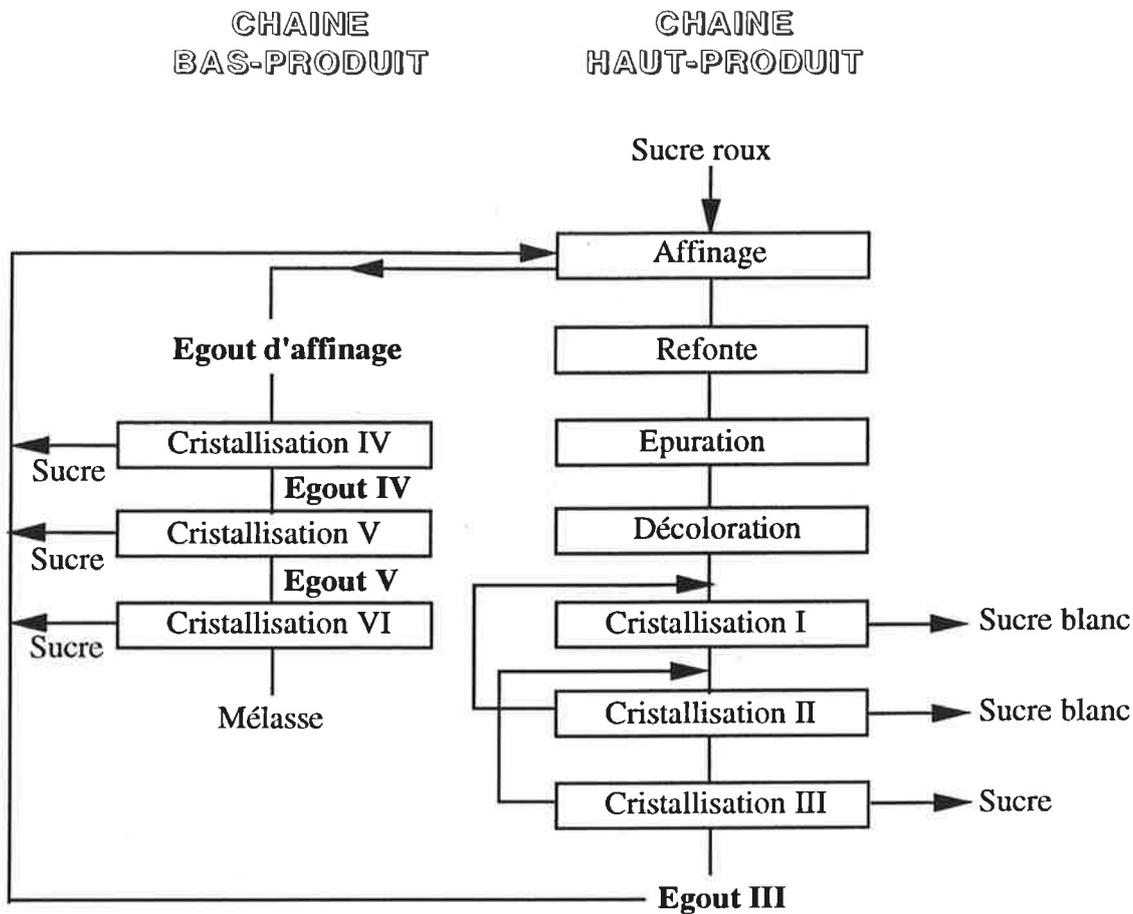


Figure V.4: Origine des égouts de basse pureté traités par ultrafiltration dans le procédé de raffinerie

Produit	Coloration (UJ)	Turbidité (UNT/brix)	Pureté (g saccharose /100gMS)
Egout III	10 000-20 000	3-10	70-80
Egout IV	30 000-60 000	20-50	40-70
Egout V	40 000-70 000	30-60	40-60

Tableau V.9: Caractéristiques analytiques des 3 égouts de basse pureté traités par ultrafiltration (valeurs fournies par la raffinerie)

V.2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION DES EGOUTS DE BASSE PURETE DE LA RAFFINERIE

V.2.1. Objectifs

Après avoir examiné la filtrabilité de l'égout d'affinage et montré son intérêt sur la cristallisation en aval, nous avons poursuivi cette étude sur d'autres bas-produits de la raffinerie, de plus faible pureté, puisqu'il s'agit d'égouts résultant de la dernière cristallisation des hauts-produits ou des cristallisations successives de l'égout d'affinage. L'objectif de ce travail est de cibler les bas-produits de la raffinerie que l'on peut purifier techniquement et économiquement par filtration tangentielle, dans le but d'améliorer les opérations de cristallisation de la chaîne bas-produit. Suite aux résultats obtenus en laboratoire sur l'égout d'affinage, nous avons choisi d'utiliser sur site industriel la membrane Kerasep 300 kD. A partir d'essais conduits en mode batch et en mode continu, il s'agit d'évaluer les performances membranaires liées à chaque produit en tenant compte du FRV et de la durée de filtration.

V.2.2. Choix des produits de basse pureté purifiables par ultrafiltration

Les positions dans le schéma de raffinage des égouts de basse pureté susceptibles d'être traités par ultrafiltration sont définies sur la Figure V.4 :

- L'Egout III représente l'égout du dernier jet de cristallisation de la chaîne haut-produit. Cet égout fait partie de la chaîne haut-produit mais il rejoint la chaîne bas-produit pour former l'égout d'affinage après l'opération d'affinage. L'ultrafiltration éliminerait la majorité des impuretés responsables du trouble de ce produit et permettrait d'améliorer considérablement la qualité de l'égout d'affinage.
- Les Egouts IV et V sont issus de la cristallisation des bas-produits. La quantité de matières sèches à traiter sur les Egouts IV et V est de plus en plus faible puisque la cristallisation élimine environ 50% du saccharose après chaque jet. Même si ces produits contiennent plus d'impuretés, l'ultrafiltration pourrait nécessiter moins de surface membranaire.

L'enchaînement des cristallisations provoque un appauvrissement progressif des égouts en saccharose, comme le montre le Tableau V.9. Cette diminution de pureté s'accompagne d'une augmentation de la coloration et de la turbidité, exprimée en UNT/brix. Les puretés sont beaucoup plus faibles que celles des produits que nous avons traités précédemment par filtration tangentielle. Les caractéristiques analytiques fournies par la raffinerie révèlent la forte variabilité de la qualité des Egouts III, IV et V en terme de coloration, turbidité et pureté. On peut craindre par conséquent d'importantes variations des performances membranaires sur site industriel.

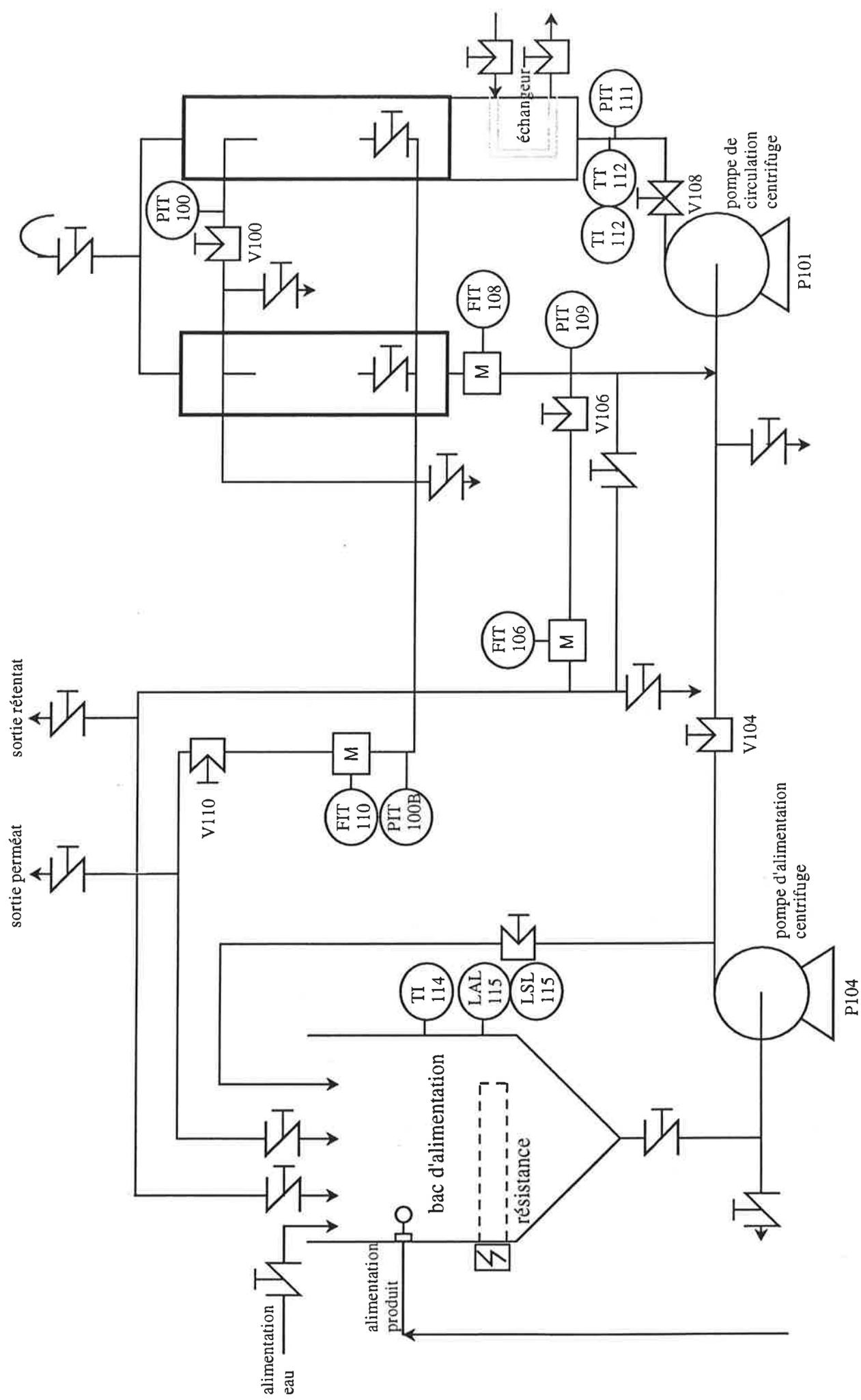


Figure V.5 : Représentation schématique du pilote de micro/ultrafiltration (pilote n°3) utilisé sur site industriel pour les égouts de basse pureté (Figure II.4)

Soulignons enfin que de tels produits ne permettent pas de faire des analyses précises car ils nécessitent de fortes dilutions pour les mesures de coloration, turbidité et pureté.

V.2.3. Procédure expérimentale

Les tests de filtrabilité des Egouts III, IV et V réalisés sur site industriel comportent des essais en mode discontinu et mode continu sur le pilote n°3.

V.2.3.1. Matériels

Disponibles dans la raffinerie à 72 brix, les Egouts III, IV et V ont été dilués jusqu'à environ 38 brix pour diminuer leur viscosité. Ceci correspond à la dilution tolérable maximale qui a été imposée avant l'évaporation par la raffinerie. Avant chaque essai, un bac de produit à 38 brix a donc été préparé par dilution en utilisant les condensats d'évaporation. L'alimentation est donc complètement stable sur un même essai, contrairement aux essais sur le jus de canne clarifié qui était approvisionné en continu par la ligne de fabrication de la sucrerie et soumis à de nombreuses variations. Cela nous assure ici un meilleur contrôle de l'alimentation sur toute la durée de l'essai.

Suite à l'étude conduite sur l'égout d'affinage, la membrane Kerasep 300 kD de longueur 0,856 m à 19 canaux a été retenue pour traiter les produits de basse pureté.

Le pilote n°3 de micro/ultrafiltration non automatisé, représenté sur la Figure V.5, a été utilisé pour ces essais sur site industriel. Ce pilote permet d'installer deux carters en série contenant chacun 9 membranes Kerasep de longueur 0,856 m en parallèle, pour une surface totale de filtration de 2,3 m², lorsque des membranes 19 canaux sont choisies.

V.2.3.2. Modes de conduite des essais de filtration

Face à des produits dont nous ignorons la filtrabilité, la procédure expérimentale repose sur deux types d'essais :

- des essais en mode discontinu menés jusqu'à FRV 10, à conditions opératoires constantes, c'est à dire à une température de 85°C, une vitesse tangentielle de 5 m/s et une pression transmembranaire de 3 bar,
- des essais en mode continu à FRV 1,8 et 3 avec les mêmes conditions de température et de vitesse tangentielle qu'en mode discontinu, mais où la P_{tm} est augmentée régulièrement de 1 à 4,5 bar, à raison de 0,2 bar/h, sur une durée de 17 h environ. Nous nous basons à nouveau sur des cycles de production de 22 h.

Nous avons choisi d'arrêter l'essai d'ultrafiltration lorsque le flux est inférieur à 20 l.h⁻¹.m⁻² ou que la durée de filtration est supérieure à 17 h. Il n'était pas faisable d'envisager des durées de filtration supérieures sur un pilote fonctionnant manuellement.

En mode discontinu, la pression transmembranaire de 3 bar est atteinte après environ 30 min de fonctionnement.

Produit	Coloration (UI)			Turbidité (UNT/brix)			Pureté (g saccharose/100gMS)		
	Nombre d'analyses	Moyenne	Ecart type	Nombre d'analyses	Moyenne	Ecart type	Nombre d'analyses	Moyenne	Ecart type
Egout III	6	18 610	1 040	12	7,1	2,4	11	71,2	3,4
Egout IV	2	49 910	10 510	8	38,8	12,0	7	53,0	11,3
Egout V	4	50 380	12 480	8	43,2	6,9	7	50,6	3,3

Tableau V.10 : Variabilités analytiques relevées sur site industriel des Egouts III, IV et V ultrafiltrés sur membrane Kerasep 300 kD

Le mode de conduite adopté en mode continu simulant le fonctionnement industriel est globalement similaire à celui appliqué à l'ultrafiltration du jus clarifié sur la membrane 300 kD, où la dérive de P_{tm} était maintenue constante en augmentant progressivement la P_{tm} de 2 à 5 bar. Il s'agit simplement ici d'une régulation manuelle de la P_{tm} et du FRV puisque ce pilote n'est pas automatisé. Nous avons opté pour les FRV de fonctionnement de 1,8 et 3, se répartissant entre 1 et 10. Les essais en mode continu à FRV 10 n'ont pu être conduits car la vanne de rétentat V106 ne permet pas de maintenir en continu les faibles débits de rétentat générés par le FRV 10. Les flux obtenus en batch à FRV 10 sont susceptibles d'apporter les informations nécessaires au dimensionnement de l'installation industrielle, lorsque les essais batch sont d'une durée comparable aux essais en mode continu.

V.2.3.3. Suivi analytique des essais

Des échantillons de l'alimentation préparée par dilution et du perméat moyen ont été prélevés pour effectuer des analyses de brix (mg/100g MS), de coloration (UI), de turbidité (UNT/brix) et de pureté (g saccharose/100g MS) par polarimétrie. Les mesures de coloration sur ces échantillons n'ont pas été faites systématiquement, compte tenu de la forte dilution occasionnée par la concentration élevée en colorants dans les Egouts III, IV et V, ce qui entraîne une forte incertitude sur les mesures de coloration. D'ailleurs, le traitement par ultrafiltration sur les produits de basse pureté vise principalement à éliminer les impuretés responsables du trouble.

V.2.4. Reproductibilité des essais d'ultrafiltration en raffinerie

Les essais sur site industriel présentent l'avantage de prendre réellement en compte la qualité du produit au détriment de la reproductibilité. Pour interpréter pertinemment les résultats de ces essais, il est souhaitable d'évaluer la variabilité des produits à traiter et la reproductibilité des essais en découlant.

V.2.4.1. Variabilité de la qualité des bas-produits de la raffinerie

Dans le Chapitre III, nous avons insisté sur les problèmes de variabilité de la qualité du produit à filtrer rencontrés sur site industriel. Ces problèmes de variabilité nuisent considérablement à la reproductibilité des essais de micro/ultrafiltration tangentielle et incitent à prendre d'importants coefficients de sécurité lors du dimensionnement de l'installation industrielle. Cette forte variabilité des produits industriels a également été confirmée sur cette campagne d'essais (Tableau V.10). Les valeurs analytiques des Egouts III, IV et V mesurées durant cette campagne qui figurent dans le Tableau V.10 correspondent tout de même aux larges plages données par la raffinerie. On relève des variations en terme de coloration, turbidité et pureté. La turbidité et la pureté associées à l'Egout IV semblent particulièrement instables.

Essai (n°)	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Coloration (UI)	Turbidité (UNT/brix)	Pureté (g saccharose/100g MS)
1	Alimentation	37,8	16 170	6,0	71,8
	Perméat	36,9	16 160	0,8	71,4
2	Alimentation	35,7	20 250	6,0	66,7
	Perméat	35,0	18 980	0,1	66,4
3	Alimentation	32,3	18 170	6,2	68,3
	Perméat	31,5	16 790	0,1	68,6

Tableau V.11: Résultats analytiques de 3 essais d'ultrafiltration sur membrane Kerasep 300 kD réalisés en mode discontinu à FRV 10 à partir de l'Egout III
Conditions opératoires: Membrane Kerasep 19 canaux de longueur 0,856 m
T=85°C, Vt=5 m/s et Ptm=3 bar

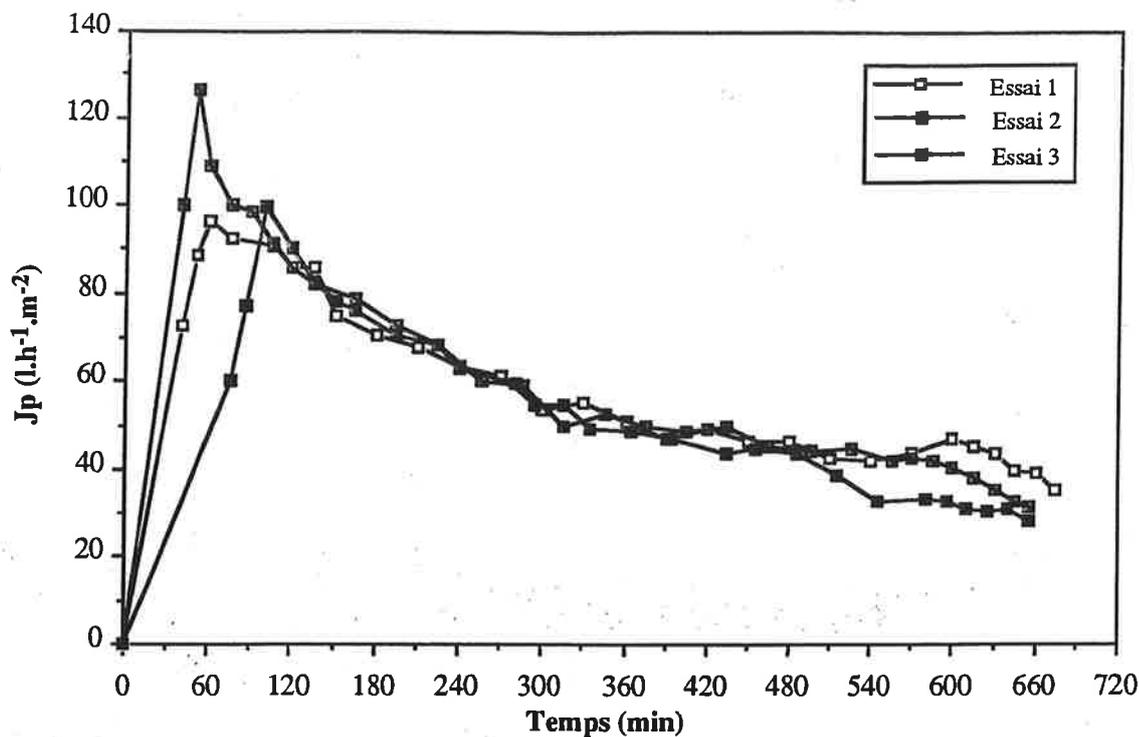


Figure V.6: Evolution du flux en fonction du temps en mode discontinu sur 3 essais de reproductibilité à partir de l'Egout III

Conditions opératoires : Membrane 300 kD ; T=85°C et $V_t=5$ m/s

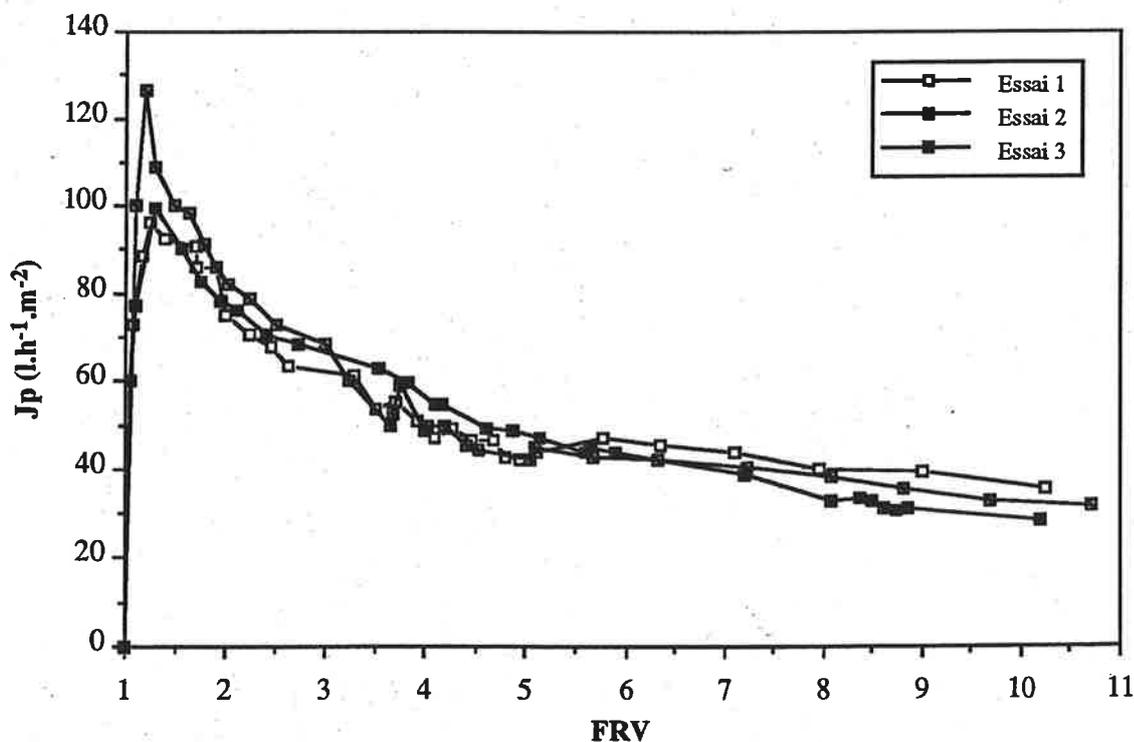


Figure V.7: Evolution du flux en fonction du FRV en mode discontinu sur 3 essais de reproductibilité à partir de l'Egout III

Conditions opératoires : Membrane 300 kD ; T=85°C et $V_t=5$ m/s

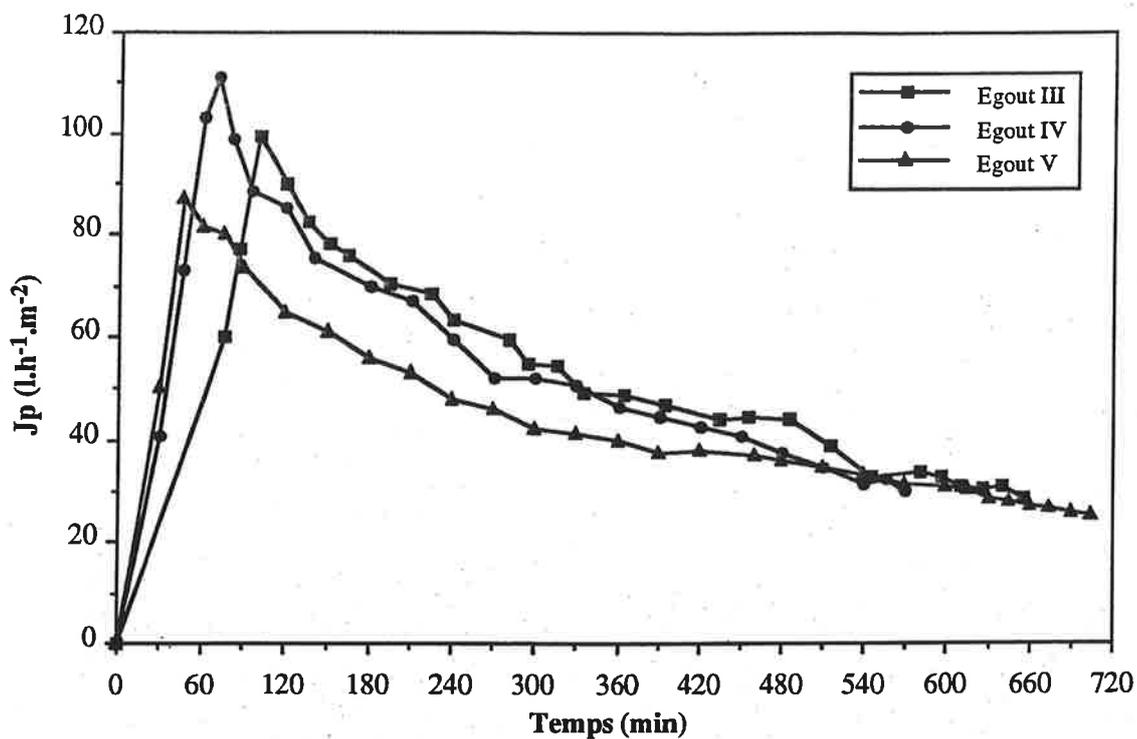


Figure V.8: Evolution du flux en fonction du temps en mode discontinu
Conditions opératoires : Membrane 300 kD ; T=85°C et Vt=5 m/s

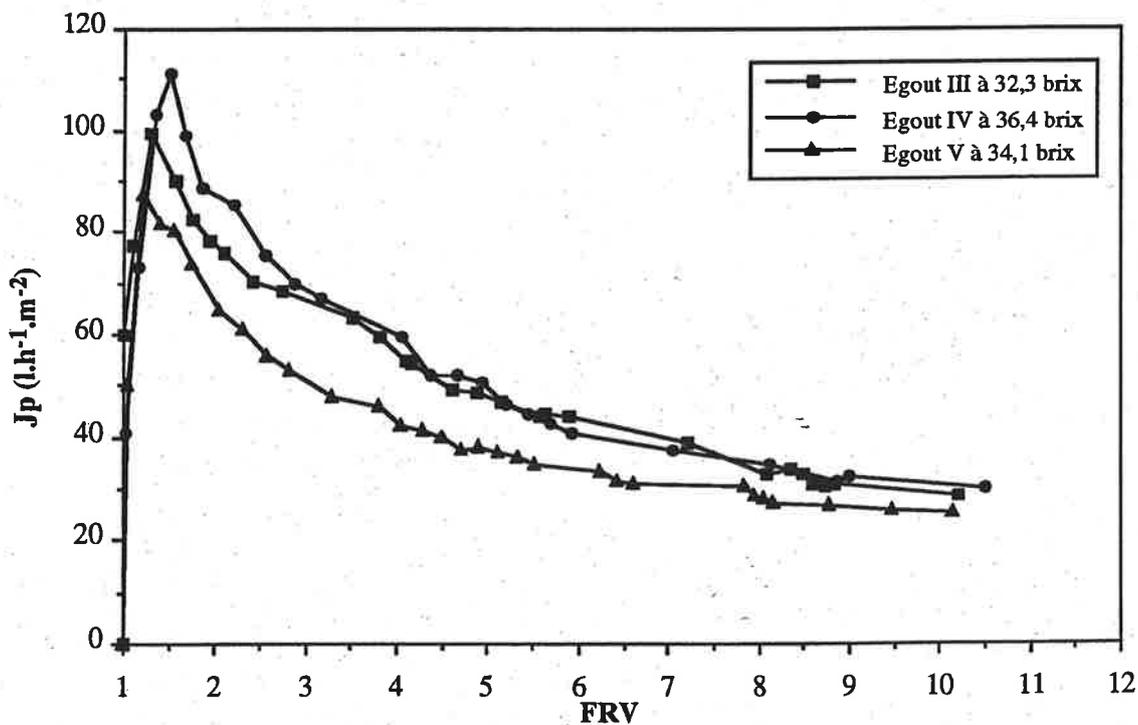


Figure V.9: Evolution du flux en fonction du FRV en mode discontinu
Conditions opératoires : Membrane 300 kD ; T=85°C et Vt=5 m/s

V.2.4.2.Reproductibilité des essais en discontinu sur l'Egout III

Compte tenu de la variabilité de la qualité du produit enregistré sur site industriel, nous avons tenté d'évaluer la reproductibilité des essais d'ultrafiltration. Pour limiter le nombre d'essais, nous avons décidé de nous concentrer sur l'ultrafiltration de l'Egout III en mode discontinu, plus facile à mettre en œuvre que le mode continu lorsque le pilote fonctionne manuellement. Ainsi, 3 essais identiques en mode discontinu ont été réalisés sur l'Egout III (Figures V.6 et V.7). Les résultats analytiques associés présentés dans le Tableau V.11 indiquent que les alimentations des essais 1, 2 et 3 sont globalement identiques en terme de coloration, turbidité et pureté par rapport à la plage annoncée par la raffinerie dans le Tableau V.9. Se dispersant entre 32,3 et 37,8, les brix de l'alimentation ne sont pas rigoureusement identiques du fait de la difficulté d'ajuster précisément le brix sur un volume de produit de 2 m^3 . Néanmoins, les courbes représentant l'évolution du flux en fonction du temps et du FRV en mode discontinu se juxtaposent car la viscosité des produits sucrés évolue peu dans ces conditions de brix et de température. En fin d'essais, les flux se stabilisent entre 35 et $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. On peut raisonnablement en déduire que les essais en discontinu sur l'Egout III sont reproductibles. Nous sommes conscients que ces essais de reproductibilité ont été menés sur le produit certainement le plus stable et qu'il faut rester vigilant quant à la qualité des Egouts III, IV et V qui sont ultrafiltrés.

V.2.5. Filtrabilité des égouts de basse pureté

Les essais en mode discontinu et en mode continu menés sur les Egouts III, IV et V de la chaîne bas-produit de la raffinerie sont présentés et interprétés ci-dessous.

V.2.5.1.Essais en mode discontinu

Un essai en mode discontinu par égout, à environ 38 brix, a été mené à conditions opératoires constantes ($T=85^\circ\text{C}$, $V_t=5 \text{ m/s}$ et $P_{tm}=3 \text{ bar}$). Les brix d'alimentation des Egouts III, IV et V sont respectivement de 32,3, 36,4 et 34,1. D'après la Figure V.8 où l'on a représenté le flux de perméat en fonction du temps, il semble que l'ultrafiltration des Egouts III, IV et V conduit à première vue, à des flux équivalents. L'Egout V qui contient le plus d'impuretés aurait tendance à être initialement plus colmatant que les Egouts III et IV. Cela se confirme sur la Figure V.9 qui montre l'évolution du flux de perméat en fonction du FRV. Néanmoins, en fin d'essai à FRV 10, les 3 flux montrent une pseudo-stabilisation vers $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Comparativement à l'égout d'affinage ultrafiltré sur une membrane 300 kD, les flux en mode discontinu sur des égouts de plus basse pureté sont plus faibles puisque le flux de l'égout d'affinage à 85°C et 45 brix se stabilisait à $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à FRV 10. Toutefois, malgré les faibles valeurs de puretés des 3 égouts, il paraît techniquement faisable d'ultrafiltrer ces produits à FRV 10.

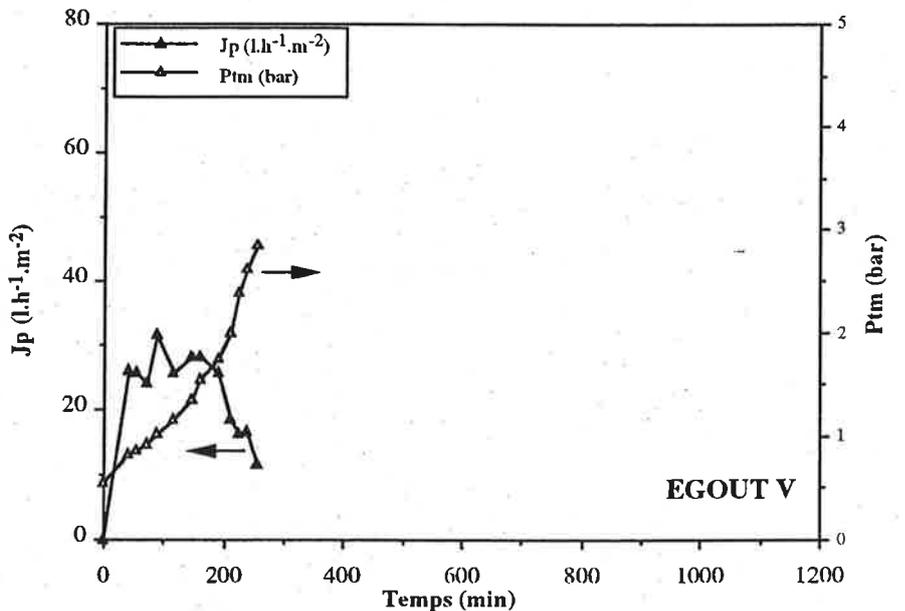
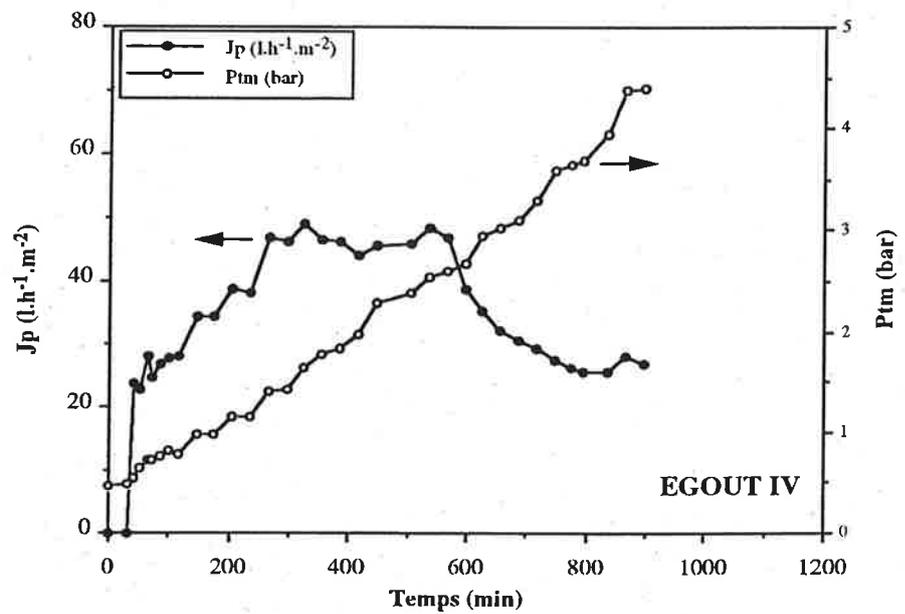
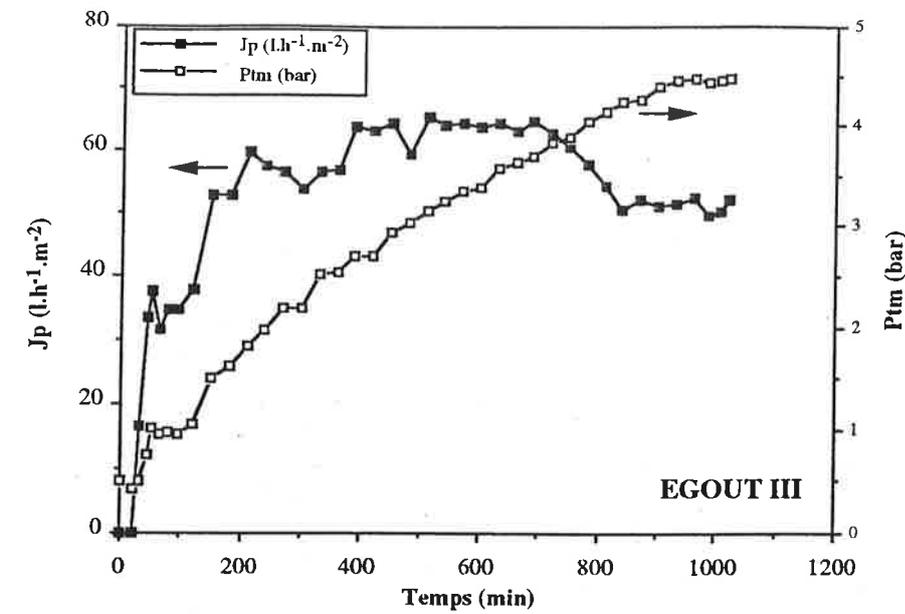


Figure V.10: Evolution du flux de perméat (J_p) et de la pression transmembranaire en fonction du temps en mode continu à FRV 1,8 sur les égouts III, IV et V

Conditions opératoires: Membrane Kerasep 300 kD de longueur 0,856 m à 19 canaux
 $T=85^\circ C$ et $V_t=5$ m/s

V.2.5.2. Essais en mode continu

Les essais en mode continu à FRV 1,8 et 3 sur les Egouts III, IV et V sont présentés successivement sur les Figures V.10 et V.11. A FRV 1,8, l'évolution du flux en fonction du temps associée à une augmentation progressive de la Ptm de 1 à 4,5 bar, basée sur un cycle de production de 22 h, est radicalement différente sur les 3 égouts :

- Concernant l'Egout III, le flux augmente progressivement jusqu'à $60 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, se stabilise durant 12 h, décroît brusquement et reste constant à $50 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.
- Le flux sur l'Egout IV s'accroît et se stabilise à $50 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et finalement diminue après de 6 h de fonctionnement pour atteindre $25 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.
- L'ultrafiltration de l'Egout V conduit à un flux inférieur à $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur la totalité de l'essai qui a duré moins de 5 h. Nous avons en vain tenté d'améliorer ce flux en imposant une dérive de pression de 0,5 bar/h, supérieure à celle de 0,2 bar/h prévue initialement. La dérive de pression de 0,5 bar/h ne parvient pas à vaincre le colmatage de la membrane provoqué par l'Egout V.

A FRV 3, les flux sont beaucoup plus stables sur les Egouts III et IV. L'augmentation régulière de la Ptm génère un flux constant à environ $40 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur l'Egout III et $35 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur l'Egout IV. Par contre, en ce qui concerne l'Egout V, on ne parvient pas à stabiliser le flux qui décroît de 60 à $15 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Il faut cependant souligner que la performance de la membrane 300 kD à FRV 3 est anormalement supérieure à celle obtenue à FRV 1,8 puisque la filtration a duré plus de 15 h. Les analyses des échantillons regroupés dans le Tableau V.12 peuvent éventuellement nous permettre de comprendre ce phénomène. En effet, on s'aperçoit qu'à FRV 3, le brix de l'alimentation est plus faible alors que la pureté est augmentée d'environ 7 points par rapport à l'essai à FRV 1,8. Cependant, il ne nous est pas possible de quantifier l'incidence de ces variations sur le flux. Dans tous les cas, ces variations persisteront au stade industriel et il faut en tenir compte au niveau du dimensionnement industriel. Sur l'Egout IV, des écarts encore plus importants sont enregistrés entre FRV 1,8 et 3 au niveau de la turbidité qui varie entre 29,1 et 40,0 et de la pureté qui passe de 41,3 à 66.

Le Tableau V.13 souligne les performances inégales de l'ultrafiltration sur les Egouts III, IV et V. Un cycle de production de 22 h à FRV 10 est envisageable sur l'Egout III et éventuellement sur l'Egout IV qui nécessiterait une surface membranaire plus importante. Les Egouts III et IV donnent des flux moyens cohérents à FRV 1,8 et 3 alors que l'ultrafiltration de l'Egout V semble plus qu'incertaine puisque la durée de filtration oscille entre 4 et 15 h. L'importance des essais en mode continu en vue du dimensionnement est clairement démontrée. En effet, le mode discontinu de durée insuffisante surestime le flux de l'Egout V.

La turbidité est éliminée d'une manière satisfaisante à plus de 90% et on observe un faible gain de pureté dans le perméat (Tableau V.14).

Ces essais en mode continu mettent en évidence les problèmes que pose l'ultrafiltration sur des produits de basse pureté dont la qualité est très variable. Cela souligne les limites de la

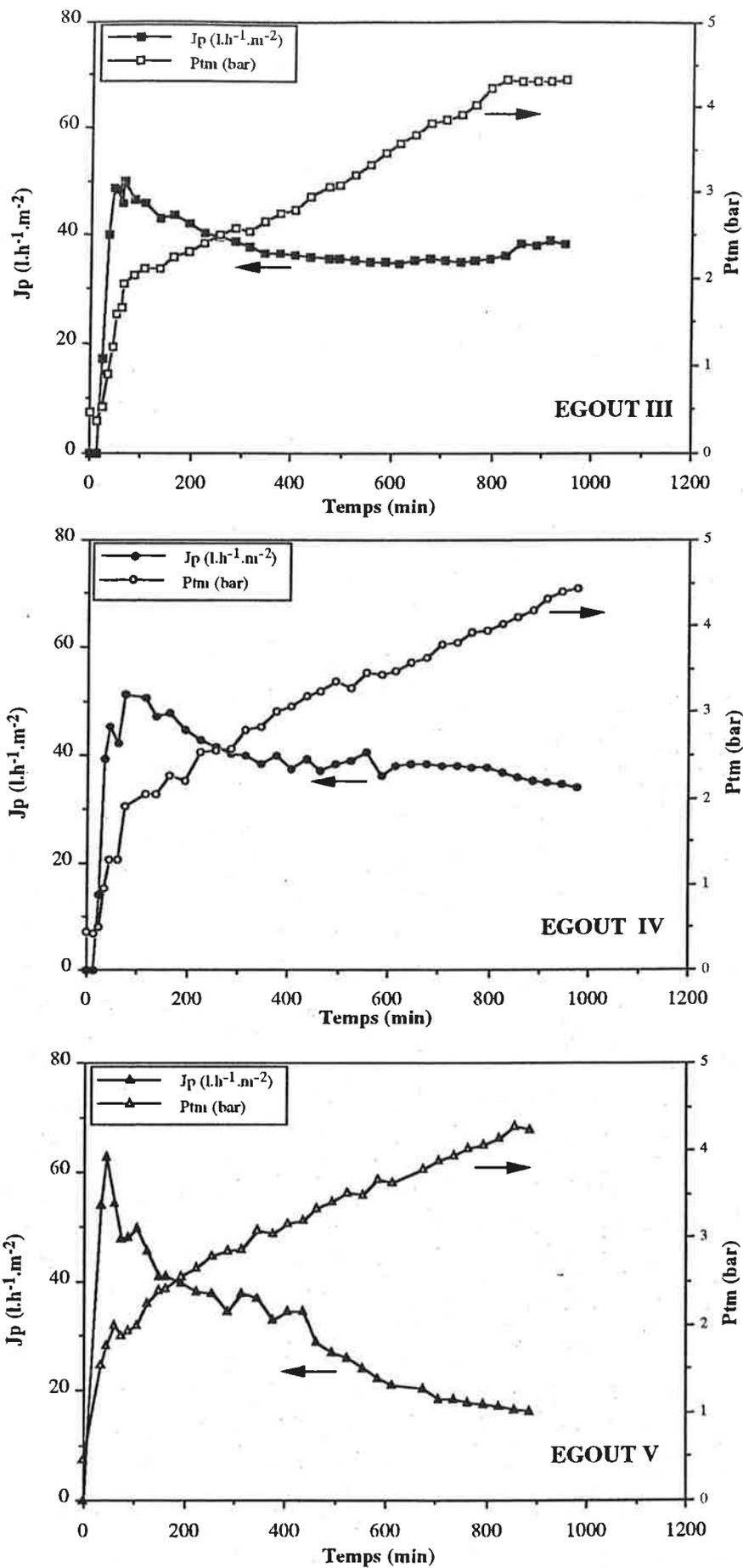


Figure V.11 : Evolution du flux de perméat (J_p) et de la pression transmembranaire en fonction du temps en mode continu à FRV 3 sur les égouts III, IV et V

Conditions opératoires: Membrane Kerasep 300 kD de longueur 0,856 m à 19 canaux
 $T=85^\circ\text{C}$ et $V_t=5$ m/s

filtration tangentielle par rapport à la qualité du produit de la raffinerie. De toute évidence, il est plus judicieux de traiter par ultrafiltration l'Egout III et éventuellement l'Egout IV car les performances enregistrées sur l'Egout V sont trop aléatoires pour être capable de dimensionner une installation industrielle d'ultrafiltration. Il est donc conseillé d'éliminer les impuretés le plus rapidement possible dans le schéma de fabrication de la raffinerie. Dans tous les cas, les Egouts IV et V bénéficieraient pleinement de l'ultrafiltration de l'Egout III ou de l'égout d'affinage.

V.2.6. Conclusion de la filtrabilité des égouts de basse pureté

Nous avons envisagé l'ultrafiltration sur membrane 300 kD de 3 égouts de basse pureté appartenant à la chaîne bas-produit de la raffinerie. Cette étude a pu mettre en évidence les limites technologiques de la filtration tangentielle lorsque l'on souhaite traiter des produits sucrés particulièrement impurs: l'Egout III et IV sont raisonnablement purifiables par ultrafiltration alors que l'Egout V de la chaîne bas-produit ne l'est pas car il est particulièrement colmatant. De plus, la qualité de ces produits fortement variable conduit à des flux d'ultrafiltration imprévisibles. L'ultrafiltration permet néanmoins d'éliminer la majeure partie des impuretés induisant du trouble.

V.3. CONCLUSION

Face à notre ambition de cerner les applications potentielles des procédés membranaires en raffinerie, nous nous sommes concentrés, dans ce chapitre, sur la micro/ultrafiltration des produits de basse pureté générés par la chaîne bas-produit dans laquelle sont concentrés les non-sucres que l'on ne parvient pas à éliminer par les chaînages traditionnels de la sucrerie et de la raffinerie.

Il apparait clairement que la micro/ultrafiltration de l'égout d'affinage permet, comme en sucrerie sur le jus de canne clarifié, d'améliorer considérablement la qualité du sucre et de faciliter les opérations de cristallisation de la chaîne bas-produit qui sont généralement fastidieuses. En effet, la micro/ultrafiltration élimine les colorants de haut poids moléculaire, les précurseurs de colorants ainsi que les espèces responsables de la viscosité de l'eau mère.

Cependant, les travaux réalisés en laboratoire et sur site industriel révèlent les limites de la micro/ultrafiltration pour traiter les produits de pureté inférieure à 70 qui colmatent rapidement les membranes, conduisant à des cycles de production largement inférieurs à 22 h. L'étude en laboratoire sur l'égout d'affinage a permis de définir la membrane la plus performante, à savoir la membrane 300 kD utilisée par la suite sur site industriel pour ultrafiltrer les Egouts III, IV et V. En combinant des essais en mode discontinu et en mode continu, nous avons identifié que seule l'ultrafiltration sur les Egout III et IV était envisageable pour améliorer le procédé classique de la raffinerie.

Produit	FRV	Echantillon	Brix (mg/100g MS)	Turbidité (UNT/brix)	Pureté (g saccharose/100g MS)
EGOUT III	1,8	Alimentation	34,4	7,1	74,2
		Perméat	34,0	0,2	75,7
	3	Alimentation	39,7	7,3	70,8
		Perméat	38,7	0,3	71,2
EGOUT IV	1,8	Alimentation	36,6	40,0	41,3
		Perméat	33,6	1,4	41,3
	3	Alimentation	37,0	29,1	66,0
		Perméat	36,6	1,0	66,2
EGOUT V	1,8	Alimentation	38,0	43,3	50,0
		Perméat	-	4,5	50,9
	3	Alimentation	36,5	45,8	56,8
		Perméat	33,8	0,6	-

Tableau V.12 : Résultats analytiques des essais d'ultrafiltration à FRV 1,8 et 3 sur les Egouts III, IV et V

Conditions opératoires : Membranes Kerasep 300 kD 19 canaux de longueur 0,856 m ($S=2,3 \text{ m}^2$); $T=85^\circ\text{C}$ et $V_t=5 \text{ m/s}$

Produit	FRV	Durée de l'essai (h)	Flux moyen ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
EGOUT III	1,8	17,0	56
	3	16,0	38
EGOUT IV	1,8	15,0	37
	3	16,3	39
EGOUT V	1,8	4,3	24
	3	15,0	30

Tableau V.13 : Performances quantitatives moyennes d'ultrafiltration à FRV 1,8 et 3 sur les Egouts III, IV et V

Conditions opératoires : Membranes Kerasep 300 kD 19 canaux de longueur 0,856 m ($S=2,3 \text{ m}^2$); $T=85^\circ\text{C}$ et $V_t=5 \text{ m/s}$

Produit	FRV	T_{TU} (%)	\bar{T}_{PU} (%)
EGOUT III	1,8	97,2	2,0
	3	95,9	0,6
EGOUT IV	1,8	96,5	0,0
	3	96,6	0,3
EGOUT V	1,8	89,6	1,8
	3	98,7	-

Tableau V.14 : Performances qualitatives d'ultrafiltration à FRV 1,8 et 3 sur les Egouts III, IV et V

Conditions opératoires : Membrane Kerasep 300 kD 19 canaux de longueur 0,856 m ($S=2,3 \text{ m}^2$); $T=85^\circ\text{C}$ et $V_t=5 \text{ m/s}$

Enfin, la stratégie suggérée en raffinerie consiste à appliquer l'ultrafiltration sur membrane 300 kD sur des produits de haute pureté tels que la refonte de sucre roux et éventuellement l'égout d'affinage ou l'égout du dernier jet de cristallisation de la chaîne haut-produit. Il est pertinent de placer l'ultrafiltration qui parvient à éliminer les impuretés que le procédé traditionnel tend à faire recirculer, le plus rapidement possible dans le schéma de raffinerie afin que les opérations unitaires situées en aval puissent en bénéficier.

CHAPITRE VI: TRAITEMENT DES ELUATS DE REGENERATION DE RESINES DE DECOLORATION PAR NANOFILTRATION

VI.1. CARACTERISATION DES EFFLUENTS DE REGENERATION.....	110
VI.1.1. Profil de régénération basique	110
VI.1.2. Fractionnement des éluats par rapport au traitement par nanofiltration.....	111
VI.1.3. Discontinuité de la disponibilité des éluats de régénération.....	112
VI.2. RECUPERATION DE LA SAUMURE PAR NANOFILTRATION.....	112
VI.2.1. Objectifs des essais de nanofiltration.....	112
VI.2.2. Procédure expérimentale.....	113
VI.2.2.1. Préparation des éluats à filtrer.....	113
VI.2.2.2. Conduite des essais de nanofiltration	113
VI.2.2.3. Suivi analytique.....	113
VI.2.3. Reproductibilité du traitement par nanofiltration.....	114
VI.2.3.1. Variabilité de la qualité des éluats à filtrer	114
VI.2.3.2. Reproductibilité des performances quantitatives en essai discontinu.....	114
VI.2.4. Performances du traitement des éluats par nanofiltration	114
VI.2.4.1. Evolution du flux en mode discontinu	114
VI.2.4.2. Récupération en sel et élimination des colorants dans le perméat.....	117
VI.2.4.3. Bilan des performances et choix des conditions de fonctionnement de l'installation	117
VI.2.5. Conclusion	118
VI.3. TRAITEMENT DU RETENTAT DE NANOFILTRATION.....	118
VI.3.1. Objectif	118
VI.3.2. Procédure expérimentale de la nanofiltration avec diafiltration.....	119
VI.3.2.1. Principe de l'opération.....	119
VI.3.2.2. Mise en œuvre expérimentale	119
VI.3.2.3. Suivi analytique.....	119
VI.3.3. Performances de la nanofiltration du rétentat avec diafiltration	120
VI.3.3.1. Performances quantitatives.....	120
VI.3.3.2. Qualité du perméat et du rétentat final.....	120
VI.3.3.3. Choix des conditions de fonctionnement de l'installation complète.....	121
VI.4. CONCLUSION.....	121

Dans la raffinerie, l'élimination des colorants du sucre roux s'appuie principalement sur l'unité de décoloration de noir animal, charbon actif ou résines adsorbantes. APPLEXION se consacre depuis une vingtaine d'années au développement de la technologie de décoloration sur résines qui s'avère particulièrement performantes en terme de décoloration (CELLE et HERVE, 1980). Mais celle-ci pose maintenant de graves problèmes de rejets d'effluents nocifs à l'environnement. Ces effluents riches en chlorure de sodium (NaCl) et en matières organiques possèdent une demande chimique en oxygène (DCO) élevée.

Les deux précédents chapitres se rapportant successivement au traitement des refontes de sucre roux par micro/ultra/nanofiltration avec éventuellement un couplage par floculation et au traitement des bas-produits de la raffinerie par micro/ultrafiltration ont montré l'incapacité de la filtration tangentielle à éliminer les colorants aussi efficacement que les systèmes d'adsorption traditionnels. La décoloration sur résines est considérée comme performante tant que la refonte de sucre roux est clarifiée. Pour cette raison, la micro/ultrafiltration capable d'éliminer plus de 90% de la turbidité se positionne judicieusement en amont des résines de décoloration (DECLoux *et al.*, 1992). Celles-ci peuvent adsorber toutes les catégories de colorants, y compris ceux de faible masse molaire, à partir du moment où le volume de résines est suffisant. Le mécanisme d'adsorption n'est pas uniquement basé sur la taille des molécules comme peut l'être la séparation membranaire. Cependant, depuis la mise en place des nouvelles réglementations pour la protection de l'environnement, le problème des effluents de régénération limite la taille et donc l'utilisation d'unités de résines adsorbantes. Certaines raffineries utilisant des résines de décoloration ont d'ailleurs installé une station de traitement spécifique pour ces effluents (RAMM-SCHMIDT *et al.*, 1988).

Afin de solutionner les problèmes d'environnement que posent les effluents de régénération et à terme combiner l'ultrafiltration tangentielle et la décoloration sur résines pour simplifier le schéma de la raffinerie, nous proposons de récupérer et recycler les éluats comme régénérateur en utilisant le procédé de nanofiltration. Ces éluats de régénération sont beaucoup moins visqueux que les refontes de sucre roux et donc plus adaptés au traitement par nanofiltration qui s'est révélée inappropriée sur les produits sucrés précédemment. Pour limiter le coût d'investissement, nous avons choisi des membranes spirale organiques. Des membranes organiques de nanofiltration, disponibles commercialement avec un seuil de coupure de 400 Dalton, sont censées retenir efficacement les molécules organiques telles que les colorants du sucre roux et laisser passer le chlorure de sodium. Ce système de nanofiltration pourrait réduire à la fois les coûts de fonctionnement de l'unité de décoloration en réduisant la consommation de sel et d'eau, et le volume de rejet d'effluents polluants. Celui-ci a d'ailleurs été proposé par plusieurs auteurs sans pour autant aboutir à une application industrielle de traitement des éluats de décoloration (WADLEY *et al.*, 1995; JUSCZAK, 1996). La nanofiltration permettrait de diviser l'effluent coloré et riche en NaCl en deux fractions :

- un perméat parfaitement décoloré à la même concentration en sel que la saumure, réutilisable comme régénérateur,

- un rétentat où sont concentrés tous les colorants et la DCO dans un faible volume que l'on peut traiter plus aisément en station d'épuration.

Nous avons entrepris une première étude générale de faisabilité sur le traitement par nanofiltration des éluats de décoloration qui a permis de déterminer (CARTIER, 1995) :

- la membrane organique adéquate retenant les colorants à plus de 95% tout en laissant passer le chlorure de sodium,
- les conditions opératoires de fonctionnement optimales en terme de pression transmembranaire et de débit de recirculation,
- le FRV envisageable.

Nous avons également vérifié la capacité du perméat par rapport à la saumure fraîche à régénérer les résines chargées en colorants. Une voie de traitement du rétentat par phosphatation a été étudiée. Bien qu'éliminant 30% de la DCO du rétentat, la phosphatation s'avère difficile à mettre en œuvre et cette solution n'a par conséquent pas été retenue.

A partir des résultats de cette étude préliminaire et la réalisation d'essais supplémentaires sur un premier site industriel, il s'agit, dans ce chapitre, d'approfondir les points critiques de la nanofiltration des éluats de régénération, à savoir le flux de perméat et le FRV de fonctionnement, ainsi que le traitement du rétentat en aval, en vue d'appliquer industriellement ce procédé à des raffineries équipées de résines de décoloration.

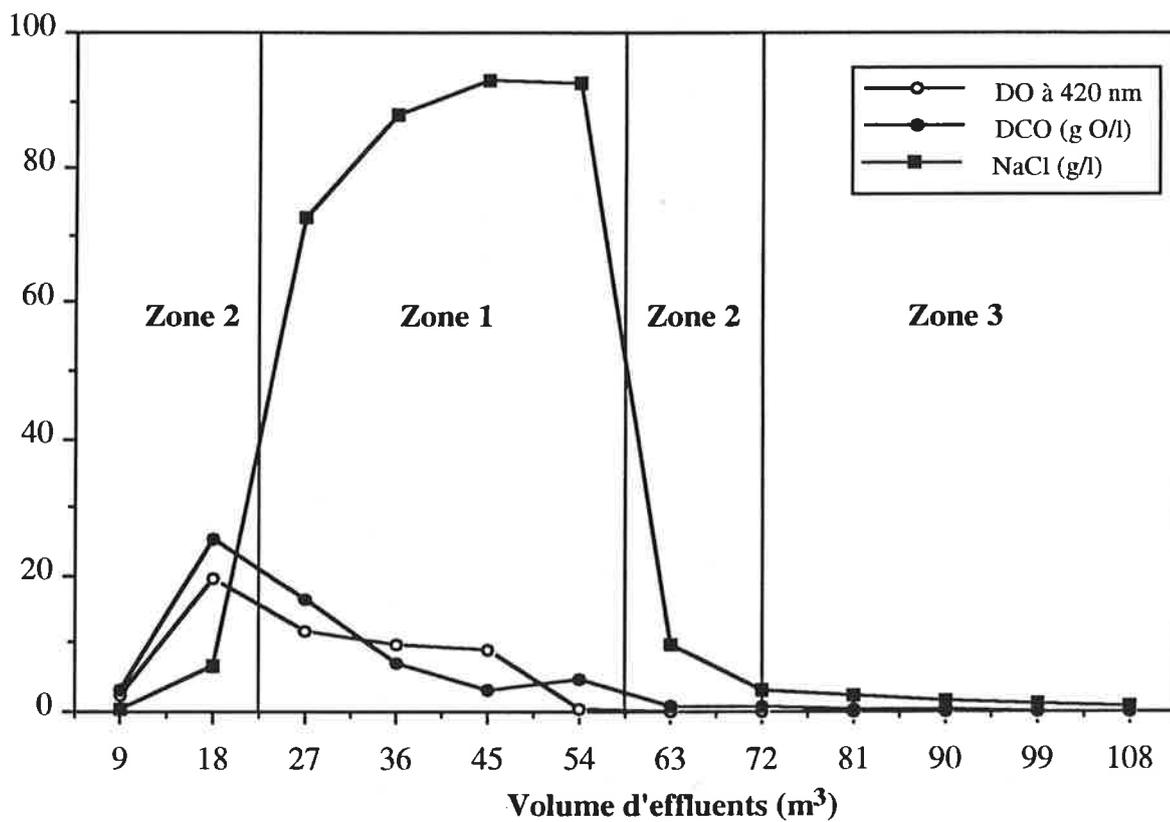
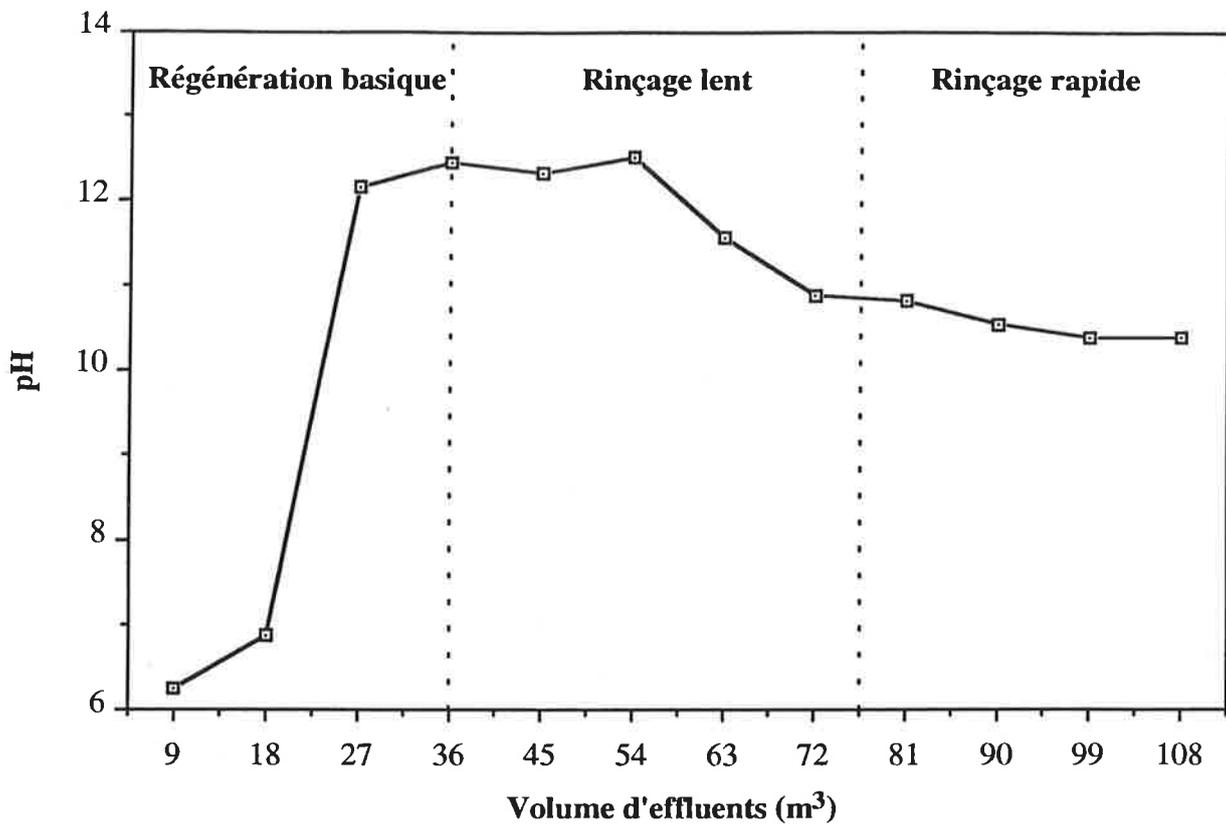
Après avoir caractérisé les effluents de régénération, nous avons fixé, à partir du mode de fonctionnement de l'unité de décoloration et des résultats des essais de nanofiltration, les conditions optimales de fonctionnement du procédé. Enfin, nous avons envisagé une nouvelle voie de traitement du rétentat plus appropriée que la phosphatation, c'est à dire la combinaison de la nanofiltration et de la diafiltration qui permet de réduire la concentration en NaCl du rétentat.

VI.1. CARACTERISATION DES EFFLUENTS DE REGENERATION

VI.1.1. Profil de régénération basique

Lorsque la résine est saturée en colorants, celle-ci est régénérée à contre-courant par une solution alcaline de chlorure de sodium. Celle-ci est composée à 10% massique de NaCl, soit une concentration de 110 g/l et 1% massique de NaOH, ce qui permet de désorber les colorants. Cette régénération est suivie d'un rinçage lent et d'un rinçage rapide afin de progressivement dessaler les résines avant le retour à la production, c'est à dire la percolation de la refonte de sucre roux à 68 brix et 80°C. Le cycle spécifique de la régénération provoquant le rejet d'effluents à l'égout est finalement composé de 3 séquences :

- La régénération utilisant 1,3 BV (Bed Volume) de régénérant dure 60 min.
- Le rinçage lent utilise 1,3 BV d'eau pendant 60 min.



0 0,8 2,1 2,6 3,9 **BV**

Figure VI.1 : Profil de régénération suivant le pH, la concentration en sel (NaCl), la densité optique (DO) et la demande chimique en oxygène (DCO) des effluents, construit à partir d'échantillons prélevés tous les 9 m³ à la sortie des colonnes de régénération

- Le rinçage rapide achève en 40 min le dessalement des résines en passant 5,7 BV d'eau dont 3 BV sont recyclés pour le dessucrage qui suit.

L'ensemble de ces rejets constitue finalement un volume de 5,3 BV, soit environ 150 m³ si l'on considère un volume de résines de 28 m³. Il faut ajouter que l'unité de décoloration est équipée de 3 lignes comportant chacune deux colonnes de décoloration en série de 14 m³. Deux lignes sont en production alors que la dernière est en régénération. Ceci correspond finalement à 2,5 régénérations par jour, soit 375 m³ de rejet journalier.

Nous avons déterminé le profil des éluats provenant de l'unité de décoloration de la raffinerie en procédant à un échantillonnage systématique des effluents à la sortie des colonnes, représentant un volume de 28 m³. Les échantillons prélevés tous les 9 m³ au cours d'un cycle de régénération ont été caractérisés en mesurant le pH, la concentration en NaCl, la densité optique et la DCO qui représente l'indice de pollution, comme nous l'avons exposé dans le Chapitre II. La collecte des échantillons a été arrêtée lorsque l'éluat était clair et ne contenait plus de sel. Cette caractérisation réalisée sur 3 cycles de régénération a donné des courbes d'élution comparables.

Le profil de régénération classique représenté sur la Figure VI.1, montre que, dans un premier temps, la saumure basique désorbe les colorants ce qui crée un effluent à forte DO, très coloré et peu salé. Dans un deuxième temps, la concentration de l'effluent en NaCl augmente alors que sa coloration diminue. Finalement, la concentration en sel diminue à partir du milieu du rinçage lent pour atteindre une valeur négligeable pendant le rinçage rapide.

VI.1.2. Fractionnement des éluats par rapport au traitement par nanofiltration

La courbe d'élution de la Figure VI.1 distingue 3 différentes fractions :

- La Zone 1 comprise entre 22,5 et 58,5 m³ située dans la zone correspondant à la fin de la régénération basique et au début du rinçage lent, présente une forte concentration en sel. Cette fraction est également relativement chargée en colorants.
- Les fractions entre 0 et 22,5 m³, et entre 58,5 et 72 m³ (Zone 2) sont relativement colorées avec un taux de DCO important mais peu chargées en sel.
- La fraction englobant les effluents prélevés entre 72 et 108 m³ (Zone 3) est très faiblement chargée en sel et en colorants.

Le Tableau VI.1 présente la répartition de la DCO et du sel entre les 3 fractions :

- La Zone 1 d'un volume de 36 m³ (soit 1,3 BV) contient en moyenne 93% du sel nécessaire à la fabrication de la saumure, à une concentration de 88,2 g/l, et 50% de la DCO de l'ensemble des effluents. La Zone 1 est parfaitement adaptée au traitement par nanofiltration car une membrane de nanofiltration est censée retenir les molécules organiques et laisser passer les sels.
- Dans la Zone 2 (1,3 BV), sont présents 47% de la DCO totale et 5% du sel initial à une concentration de 5,6 g/l. Malgré la quantité importante de DCO, cette concentration en sel est insuffisante pour traiter la Zone 2 par nanofiltration qui produirait une saumure trop diluée.

Zone	Volume (m ³)	DCO			NaCl		
		Concentration (g O/l)*	Masse (kg)	Contribution (%)	Concentration (g/l)	Masse (kg)	Contribution (%)
1	36	7,8	281	50	88,2	3175	93
2	27	9,8	265	47	5,6	151	5
3	45	0,4	18	3	1,8	81	2

(*) Cette unité est explicitée dans le Chapitre II.

Tableau VI.1 : Composition et répartition de la DCO et du sel entre les différentes zones du cycle de régénération pour un volume de résines de 28 m³

Cette fraction pourrait être traitée par nanofiltration simplement dans le but de réduire le volume de cette fraction.

- Avec 2% du sel et 3% de la DCO, la Zone 3 (1,3 BV) contribue peu à la pollution.

Compte tenu de la conception des systèmes de décoloration sur résines, 1,3 BV à raison de 2,5 fois par jour, soit 3,25 BV sont à traiter par nanofiltration, ce qui correspond à 90 m³ pour chacune des 3 chaînes lorsqu'on considère un volume de résines de 28 m³.

VI.1.3. Discontinuité de la disponibilité des éluats de régénération

Contrairement aux précédents produits sucrés traités en continu par filtration tangentielle, les éluats de régénération présentent des caractéristiques variables, en terme de [NaCl] et de DCO au cours du cycle de régénération. Par ailleurs, le rejet des effluents polluants à l'égout n'est pas continu puisqu'il s'interrompt entre deux régénérations, par exemple au moment du dessucrage, du rinçage rapide ou de l'ensucrage des résines. Nous avons donc opté pour des essais pilote en mode discontinu. Ce mode assurerait une meilleure homogénéité du produit et une meilleure répartition de la durée de filtration à l'échelle industrielle. Comme cela a été expliqué dans notre étude bibliographique, le mode discontinu présente l'avantage de réduire la surface membranaire par rapport au mode continu. De plus, un traitement par nanofiltration en mode continu générerait des changements de débit de perméat à travers les membranes de nanofiltration.

VI.2. RECUPERATION DE LA SAUMURE PAR NANOFILTRATION

VI.2.1. Objectifs des essais de nanofiltration

La première étude réalisée sur site industriel a montré la faisabilité de la membrane spirale organique Desal 5 à retenir la plupart des colorants (97%) dans le rétentat final à FRV 9 et à laisser passer le chlorure de sodium (CARTIER, 1995). A partir des différents éléments de cette étude, il s'agit maintenant de finaliser ce projet en optimisant le procédé de nanofiltration en terme de durée de filtration, de flux de perméat, de récupération en sel dans le perméat et de réduction du volume de rétentat, en vue de futures applications industrielles. Pour ce faire, il faut déterminer les paramètres critiques régissant le flux de perméat de nanofiltration en mode discontinu ainsi que le meilleur compromis entre la productivité et le FRV à atteindre.

VI.2.2. Procédure expérimentale

VI.2.2.1. Préparation des éluats à filtrer

Le traitement des effluents a été effectué selon le découpage défini précédemment, en récupérant 1 m³ d'éluats répartis dans la Zone 1, à partir de 4 prélèvements de 0,25 m³ successivement à 27, 36, 45 et 54 m³ lors du cycle de régénération. Compte tenu de l'évolution de la DCO et de la concentration en NaCl des éluats, il est nécessaire de porter une attention particulière à la prise d'échantillons afin d'éviter des variabilités trop importantes du produit à traiter. Le stockage du mélange durant quelques heures permet de réduire sa température de 80°C à 30°C. Il faut rappeler que la membrane organique Desal 5 ne peut supporter des températures supérieures à 50°C. Le pH de la Zone 1 étant fortement basique (pH 12), l'ajout d'acide chlorhydrique permet de ramener le pH dans le domaine d'utilisation de la membrane Desal 5, c'est à dire à pH 11.

VI.2.2.2. Conduite des essais de nanofiltration

Sur site industriel, les essais de nanofiltration ont été réalisés en mode discontinu en utilisant le pilote n°4 équipé d'une membrane spirale organique Desal 5 comportant une surface de filtration de 2,15 m². Sur deux essais, nous avons installé deux membranes Desal 5 en parallèle.

Durant les 20 premières minutes de l'essai, le système de nanofiltration fonctionne en recyclage total au cours duquel le perméat et le rétentat sont recyclés sur le bac de stockage qui contient les éluats. Cette phase permet d'atteindre progressivement l'état d'équilibre lié aux conditions opératoires de température, de débit de recirculation et de pression transmembranaire. La température est maintenue à 30°C, le débit de recirculation à 600 l/h et la pression transmembranaire à 20 bar. Cette phase de recyclage est alors suivie d'un fonctionnement discontinu d'une durée minimale de 6 h durant lequel le rétentat est recyclé dans le bac d'alimentation alors que le perméat est évacué.

Le flux de perméat, le débit de recirculation, la pression et la température sont périodiquement relevés.

VI.2.2.3. Suivi analytique

Des échantillons d'alimentation, de perméat moyen reconstitué à partir 5 échantillons régulièrement prélevés et de rétentat final ont été récupérés afin d'en mesurer la conductivité et la densité optique. La relation entre la conductivité (mS/cm) et la concentration en NaCl (g/l) exposée dans le Chapitre II permet de déterminer [NaCl]. A partir de ces mesures, sont calculées la récupération en sel dans le perméat et l'élimination des colorants de l'alimentation.

Parallèlement, des mesures de DCO ont également été effectuées afin d'évaluer la charge de pollution.

Essai (n°)	[NaCl] (g/l)	DO à 420 nm	DCO (g O/l)
6	52,6	4,7	-
9	80,1	11,1	-
12	75,7	10,7	-
14	83,3	19,1	-
22	93,1	24,1	12,9
23	93,1	24,1	12,9
24	70,5	7,3	3,6
25	63,6	14,3	-
26	98,1	8,2	-

Tableau VI.2: Variabilité de la qualité de l'éluat à traiter par nanofiltration

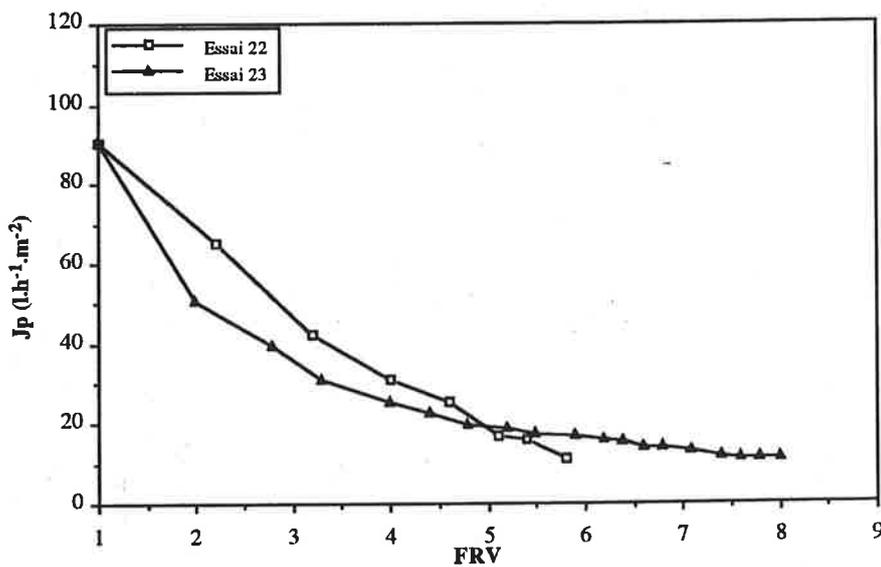
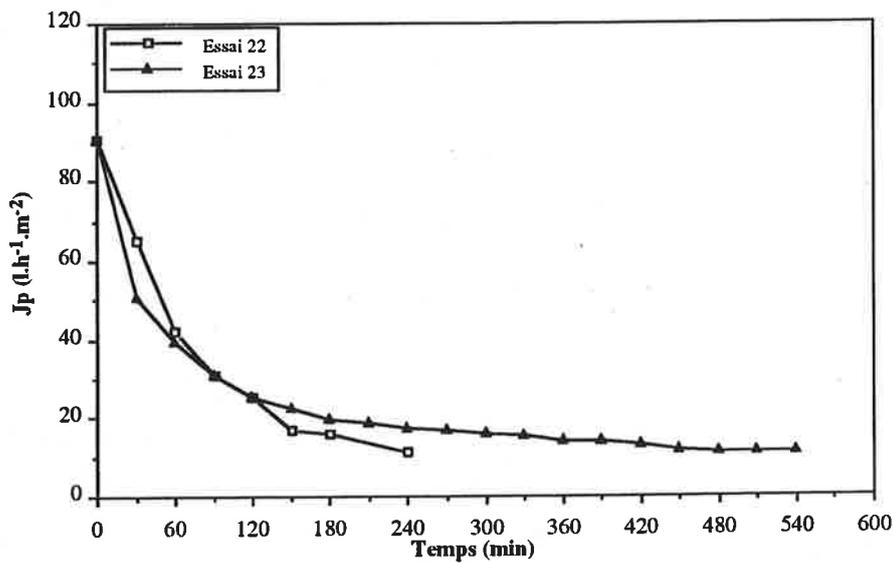


Figure VI.2: Reproductibilité des essais 22 et 23 en mode discontinu à partir de la même alimentation

Conditions opératoires: Membrane Desal 5; T=30°C, Qc=600 l/h et Ptm=20 bar

VI.2.3. Reproductibilité du traitement par nanofiltration

La reproductibilité du traitement par nanofiltration a été appréciée en tenant compte de la variabilité de la fraction des éluats à filtrer et des performances quantitatives à l'échelle pilote.

VI.2.3.1. Variabilité de la qualité des éluats à filtrer

La variabilité des éluats à traiter par nanofiltration en terme de [NaCl], DO et DCO est mise en évidence dans le Tableau VI.2. La concentration en sel varie entre 52,6 et 98,1 g/l alors que la DO oscille entre 4,7 et 24,1. Peu de mesures de DCO ont été réalisées compte tenu du temps nécessaire aux analyses de DCO qui ne sont pas fiables à cause de la forte concentration en sel. Ces variations de [NaCl] et DO peuvent être provoquées par:

- un mauvais échantillonnage : les éluats ont été recueillis en dehors de la Zone 1. En déplaçant le découpage à gauche ou à droite de la Zone 1, on modifie à la fois la concentration en sel et en colorants.
- une durée de production plus longue ou une refonte plus colorée qui génèrent des éluats plus colorés,
- une modification de la préparation de la saumure.

Il est donc nécessaire d'être particulièrement vigilant quant à la qualité de l'alimentation lors de l'interprétation des résultats.

VI.2.3.2. Reproductibilité des performances quantitatives en essai discontinu

Nous nous sommes attachés à vérifier la reproductibilité des performances quantitatives de la membrane Desal 5 en réalisant deux essais consécutifs (Essai 22 et 23) à partir de la même alimentation. L'Essai 22 a été arrêté à FRV 6 en raison de problèmes techniques. La Figure VI.2 montre que les deux flux ont la même valeur initiale et diminuent similairement en fonction du temps et du FRV.

On peut donc conclure à une bonne reproductibilité des performances membranaires en nanofiltration à partir du moment où l'on traite des éluats issus du même échantillonnage d'une régénération.

VI.2.4. Performances du traitement des éluats par nanofiltration

VI.2.4.1. Evolution du flux en mode discontinu

- *Effet du temps et du FRV sur le flux*

La difficulté de la filtration en mode discontinu consiste à pouvoir différencier les effets respectifs du temps et du FRV sur le flux, qui sont souvent étroitement liés.

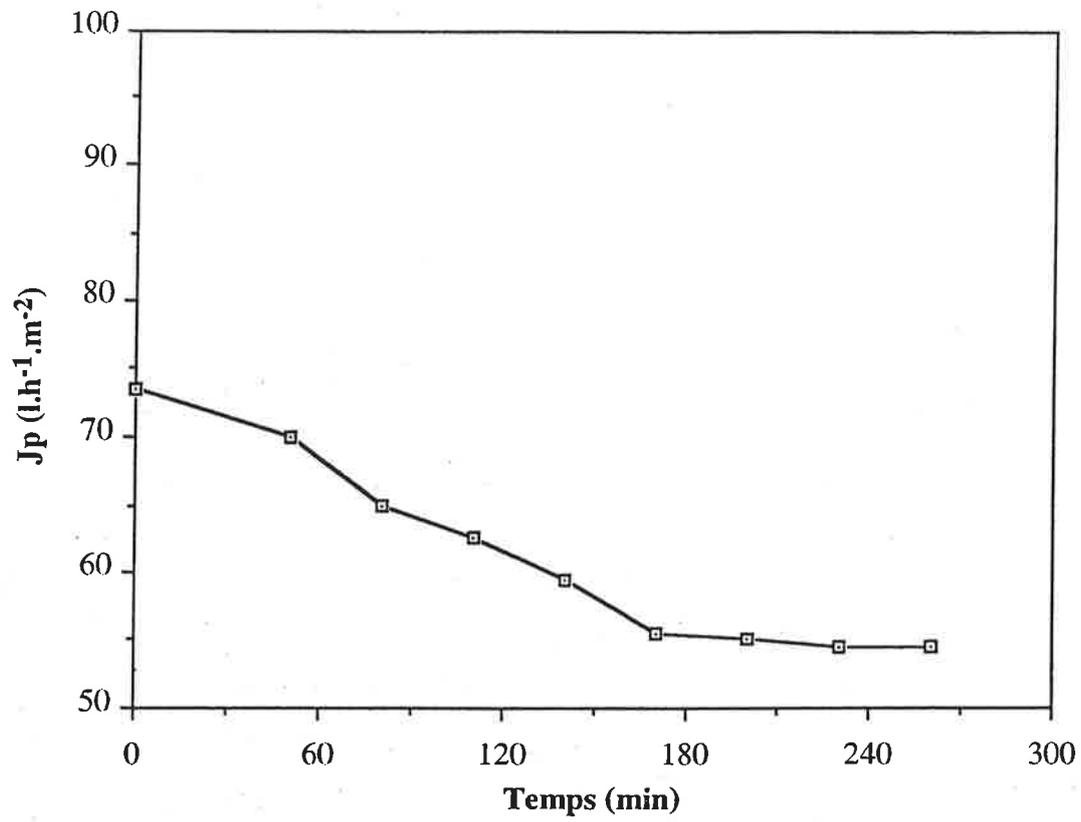


Figure VI.3 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps en recyclage total

Conditions opératoires: Membrane Desal 5, DO initiale=10,6

T=30°C, $Q_c=600$ l/h et $P_{tm}=15$ bar

L'influence du temps sur le flux de perméat a été étudié en réalisant un essai en recyclage total (Figure VI.3). Le flux de perméat décroît de 75 à 55 l.h⁻¹.m⁻² durant les 3 premières heures et se stabilise à 55 l.h⁻¹.m⁻². Cette décroissance révèle l'incidence prépondérante du temps sur le colmatage initial.

A partir de 9 essais réalisés en mode discontinu, nous avons présenté l'évolution du flux de perméat en fonction du temps et du FRV (Figure VI.4). Les caractéristiques des alimentations respectives ont été répertoriées dans le Tableau VI.2. Les Essais 25 et 26 ont été conduits avec deux membranes Desal 5 en parallèle, soit une surface de 4,3 m². Une plus grande surface permet d'augmenter le FRV plus rapidement. On observe une forte disparité au niveau des courbes montrant la diminution du flux de perméat en fonction du temps. Par contre, cette disparité s'amointrit lorsque le flux est porté en fonction du FRV. Seuls les Essais 6 et 26 s'écartent de la tendance, donnant un flux plus élevé. Le flux décroît très rapidement durant les 4 premières heures et tend à se stabiliser ensuite. L'évolution du flux en fonction du FRV évoque la même tendance, à savoir une décroissance importante jusqu'à FRV 6 suivie d'une stabilisation relative jusqu'à FRV 15. Ceci suggère la mise en place progressive d'un colmatage qui finalement s'équilibre. L'augmentation du FRV contribue également à la diminution du flux.

En vue du dimensionnement, il paraît donc cohérent de limiter la durée de filtration à 4 h pour conserver des flux suffisamment élevés. Au-delà de cette période, l'augmentation du FRV en mode discontinu devient très lente.

- *Effet de la concentration en colorants sur le flux*

La concentration des espèces retenues par la membrane de nanofiltration, c'est à dire principalement les colorants, pourrait être un paramètre critique des performances quantitatives membranaires. Nous avons porté sur la Figure VI.5 les valeurs de flux de perméat obtenues lors des différents essais en fonction des densités optiques de rétentat associées. La répartition des différents couples de densité optique et de flux confirme l'hypothèse que la concentration des colorants influe sur le flux puisque J_p décroît au fur et à mesure que la densité optique du rétentat augmente. La densité optique initiale des éluats conditionne le flux de nanofiltration.

D'après la Figure VI.5, on perçoit une relation expérimentale de type logarithmique entre le flux de perméat (l.h⁻¹.m⁻²) et la densité optique du rétentat (D_{Or}) :

$$J_p = 117,3 - 50,9 \cdot \log(D_{Or}) \quad [VI.1]$$

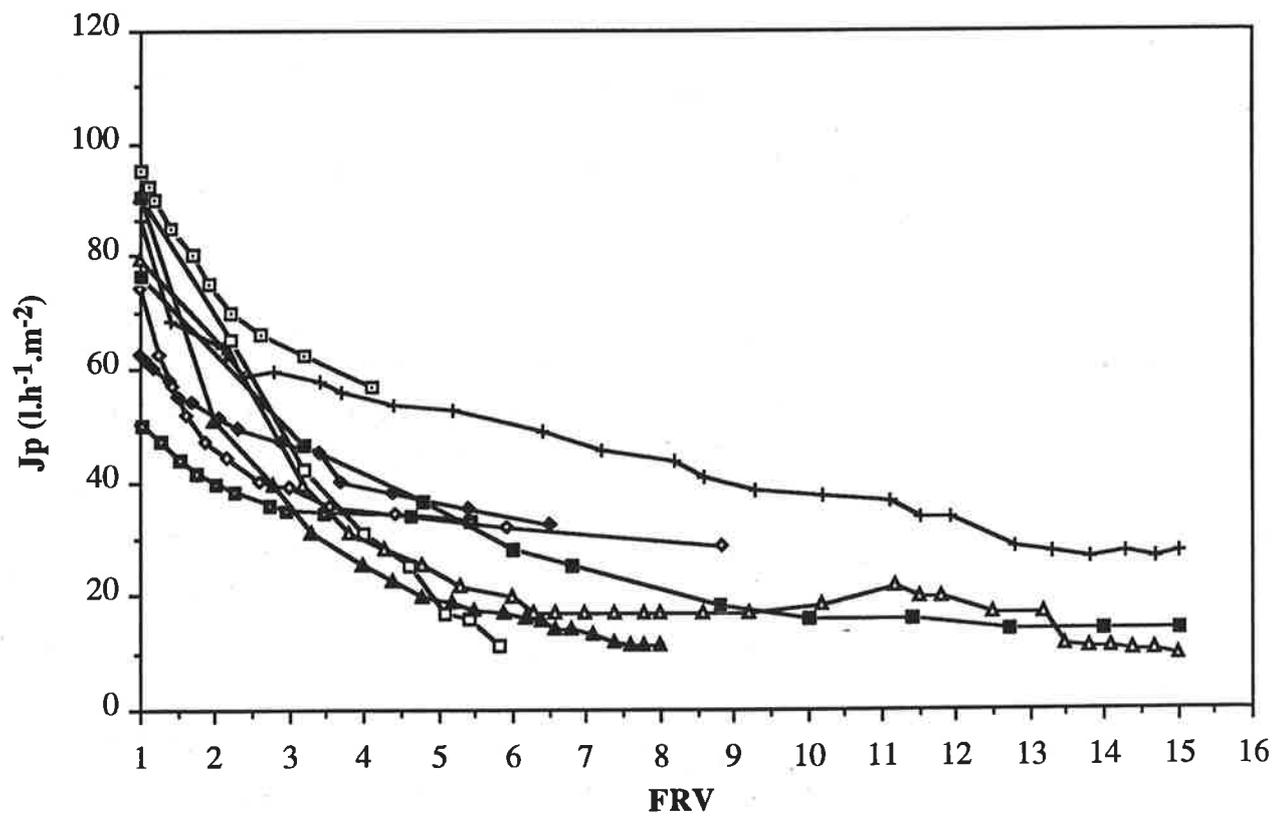
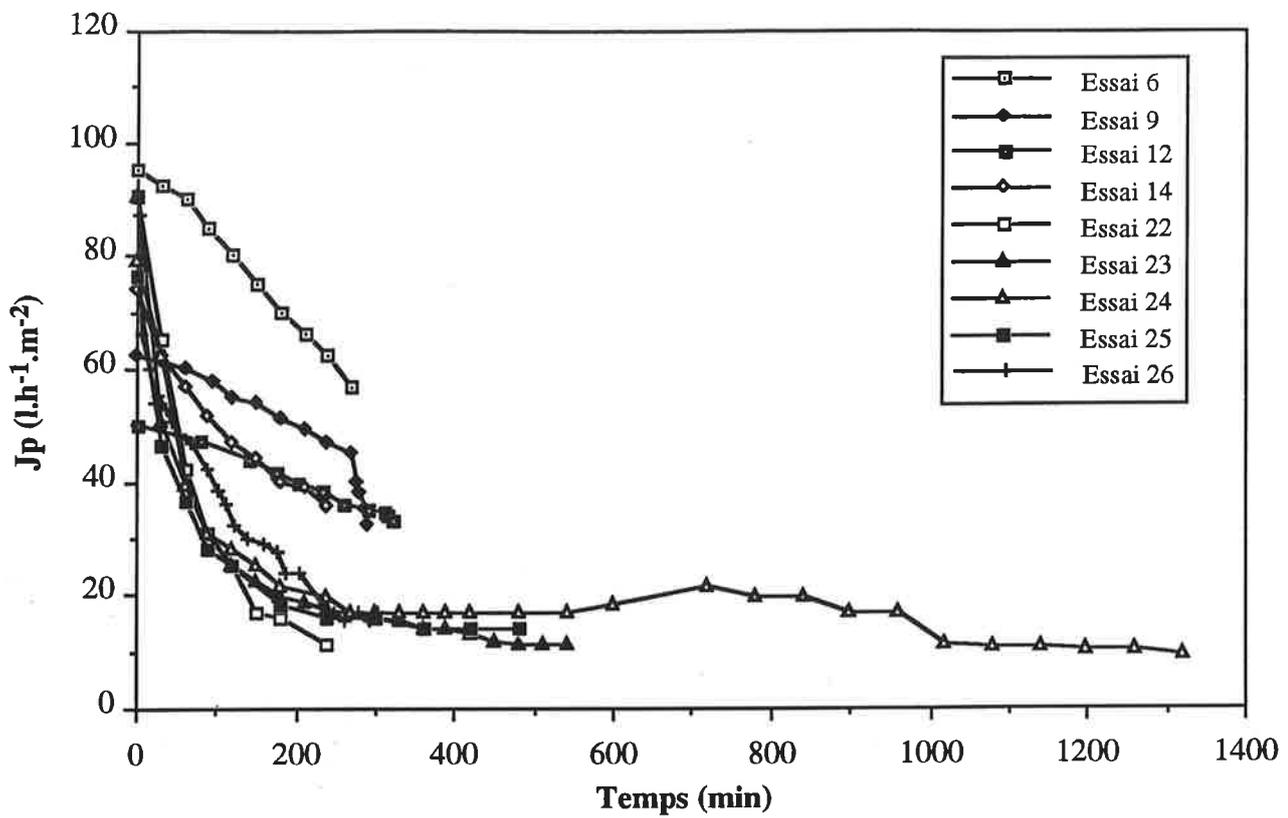


Figure VI.4 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps et du FRV en mode discontinu

Conditions opératoires: Membrane Desal 5; T=30°C, Qc=600 l/h et Ptm=20 bar

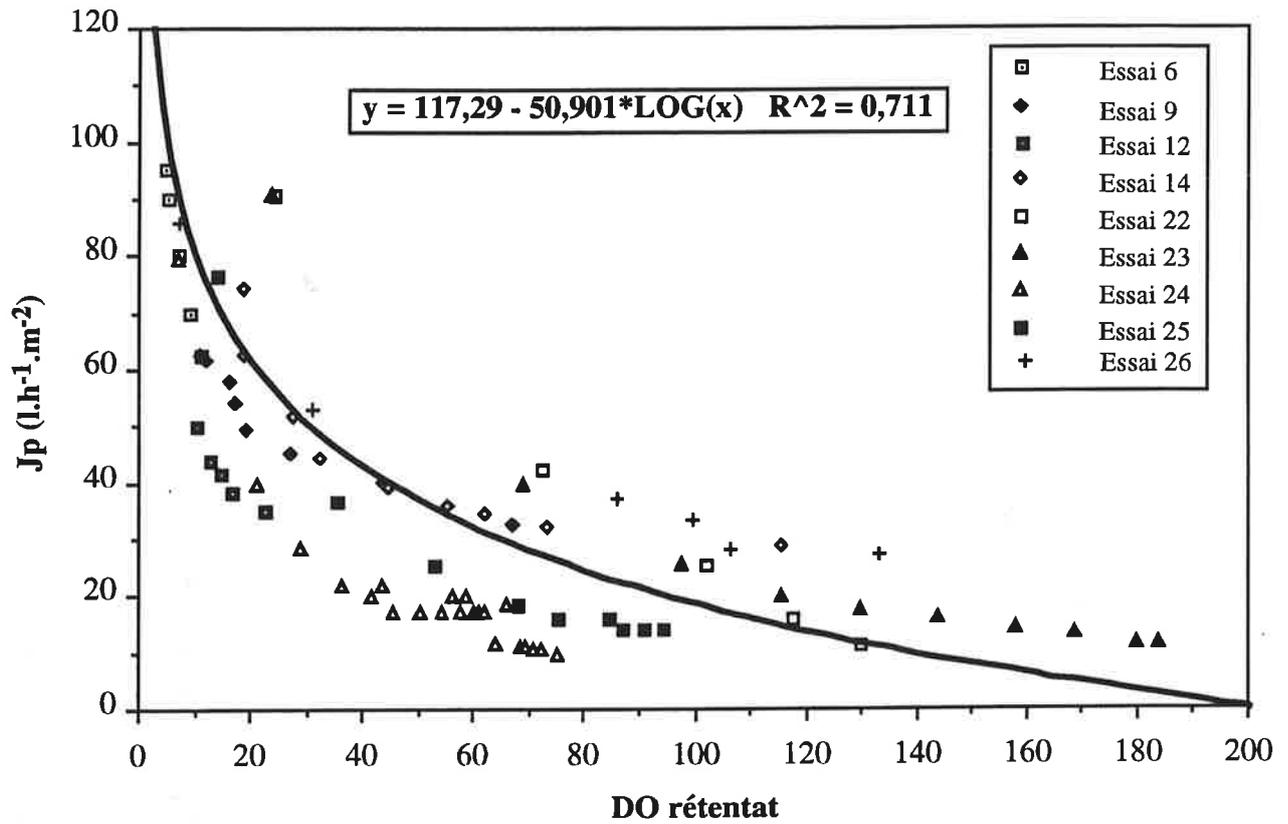


Figure VI.5: Représentation du flux de perméat en fonction de la densité optique du rétentat à partir des différents essais en mode discontinu

Conditions opératoires: Membrane Desal 5

T=30°C , Qc=600 l/h et Ptm=20 bar

Essai (n°)	FRV	DO à 420 nm			Rem _{COL} (%)	[NaCl] (g/l)			Rec _{NaCl} (%)
		alimentation	rétenant	perméat		alimentation	rétenant	perméat	
6	4,1	4,7	11,4	0,2	96,8	52,6	54,5	52,8	75,9
9	6,5	11,1	67,3	0,2	98,5	80,1	80,4	79,0	83,4
12	5,4	10,3	36,4	0,2	98,4	75,7	78,8	74,9	80,6
14	8,9	19,1	116,0	0,5	97,7	83,3	83,2	83,4	88,9
22	5,8	24,1	130,0	0,2	99,3	93,1	81,8	91,5	81,3
23	8,0	24,1	184,0	1,1	96,0	93,1	79,8	89,1	83,7
24	15,0	29,3	75,5	0,3	99,0	70,5	76,1	71,4	94,5
25	15,0	14,3	94,5	0,3	98,0	63,6	63,3	64,4	94,5
26	15,0	8,2	134,4	0,4	95,4	98,1	90,7	97,3	92,6

Tableau VI.3 : Elimination des colorants de l'alimentation (Rem_{COL}) et récupération en sel dans le perméat moyen (Rec_{NaCl}) lors des essais en mode discontinu

Essai (n°)	Durée (min)	Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Réduction du volume d'alimentation (%)	Récupération en sel dans perméat (%)
6	270	77	76	76
9	290	53	85	83
12	320	42	81	81
14	240	49	71	89
22	240	33	83	81
23	540	22	88	84
24	1320	19	93	95
25	480	22	93	95
26	300	37	93	93

Tableau VI.4: Bilan du traitement par nanofiltration des éluats de la Zone 1 avec la membrane Desal 5 à partir des essais en mode discontinu

VI.2.4.2. Récupération en sel et élimination des colorants dans le perméat

Dans le Tableau VI.3, figurent les caractéristiques du perméat moyen et du rétentat final ainsi que les pourcentages d'élimination des colorants de l'alimentation (Rem_{COL}) et de récupération en sel dans le perméat moyen (Rec_{NaCl}), calculés après chaque essai batch. Quelle que soit la valeur du FRV atteinte, la densité optique du perméat moyen est stable autour de 0,2 sauf sur l'Essai 23 où la DO atteint 1,1, valeur difficilement explicable. On parvient à éliminer entre 95,4 et 99,3% des colorants de l'alimentation tandis qu'on récupère entre 75,9 et 94,5% du sel de la Zone 1 selon le FRV atteint. Logiquement, la récupération en sel augmente lorsque le FRV s'élève. L'élimination de la DCO de l'alimentation a été calculée sur les Essais 22 et 24 en mesurant la DCO du perméat moyen située successivement à 2,1 g O/l (Essai 22) et 1,6 g O/l (Essai 24). Cela correspond à une élimination de DCO de respectivement 86% (Essai 22) et 58% (Essai 24). La concentration de DCO dans le rétentat atteint 65 g O/l. L'élimination de la DCO de l'alimentation est donc moins élevée que l'élimination des colorants. Cela s'explique par le fait que les mesures de DCO ne sont véritablement fiables et que des espèces autres que les colorants ne sont pas retenues par la membrane de nanofiltration et contribuent à la DCO du perméat.

VI.2.4.3. Bilan des performances et choix des conditions de fonctionnement de l'installation

Le Tableau VI.4 dresse un bilan des performances du traitement des éluats par nanofiltration. Il est envisageable de réduire le volume d'alimentation de 93%, et donc la consommation d'eau nécessaire à la fabrication de la saumure de 93%, ainsi que de récupérer 95% du sel dans le perméat lorsqu'on atteint FRV 15. Le flux moyen correspondant varie entre 19 et 37 $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ en fonction de la durée de filtration. Le flux moyen est 2 fois plus élevé lorsque la durée de filtration est inférieure à 5 h comme pour l'Essai 26 où la surface de filtration était de 4,3 m^2 .

Les 9 essais en mode batch nous permettent de mettre en évidence les points suivants :

- Durant les 4 premières heures de filtration, le colmatage de la membrane Desal 5 s'accroît fortement.
- La concentration initiale en colorant de l'éluat commande les performances quantitatives de la membrane.
- La membrane de nanofiltration qui retient au moins 96% des colorants de l'alimentation conduit à une densité optique du perméat moyen très faible.
- La récupération en sel dans le perméat et la réduction du volume d'alimentation sont directement liées à la valeur du FRV atteinte.

A partir de la loi expérimentale [VI.1] ($J_p = 117,3 - 50,9 \cdot \log(DOr)$), il est possible de développer une méthode de calcul permettant d'évaluer la surface membranaire et le flux moyen.

En faisant l'hypothèse que le taux de rétention instantané en colorants (α) est constant, on obtient, à partir de la conservation des colorants, la relation suivante :

$$\text{Conservation des colorants: } DOa \cdot Va = DOp \cdot Vp + DOr \cdot Vr \quad [\text{VI.2}]$$

$$DOr = \frac{FRV}{(FRV - 1) \cdot (1 - \alpha) + 1} \cdot DOa \quad [\text{VI.3}]$$

$$\text{où } \alpha = 1 - \frac{DOp}{DOr} \quad [\text{VI.4}]$$

A partir des conditions industrielles de fonctionnement et des performances membranaires ($DOa=15,1$ calculée à partir de la moyenne des densités optiques initiales, $Va= 36 \text{ m}^3$, $FRV= 15$, $\tau= 4 \text{ h}$, $\alpha= 0,98$), la surface membranaire totale (S) a été finalement évaluée, en procédant par itération, à 247 m^2 pour un flux moyen de $34 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

VI.2.5. Conclusion

Nous avons constaté que la qualité de la fraction des éluats traités par nanofiltration était très variable et dépendait à la fois de la collecte des échantillons et de la qualité de l'effluent.

La durée de filtration et la densité optique initiale de l'éluats représente les paramètres critiques du flux de perméat en mode discontinu. Le colmatage membranaire s'intensifie durant les 4 premières heures de filtration ce qui conduit par la suite à un flux de perméat très faible mais stabilisé. Malgré la variabilité des éluats, nous sommes parvenus à cerner des conditions de fonctionnement très satisfaisantes. En combinant un temps de filtration de 4 h et un FRV de 15, il est possible d'optimiser le perméat moyen en récupérant 93% du sel et en réduisant le volume de rétentat polluant de 93%.

Il convient maintenant de poursuivre le traitement du rétentat par nanofiltration avec diafiltration qui permettrait de réduire sa concentration en sel et de faciliter son traitement ultérieur en station d'épuration.

VI.3. TRAITEMENT DU RETENTAT DE NANOFILTRATION

VI.3.1. Objectif

Le volume de rejet consécutif au traitement par nanofiltration des éluats de régénération peut être réduit de 93% par rapport au volume d'effluent initial appartenant à la Zone 1. Néanmoins, le rétentat dont la concentration en NaCl est la même que celle de l'alimentation initiale présente maintenant une charge de DCO au moins 6 fois plus importante. Dans ce contexte, il est impossible d'envoyer un rétentat fortement polluant à l'égout. Pour faciliter la dégradation biologique du rétentat, nous suggérons de diminuer la concentration en NaCl en poursuivant la nanofiltration de la Zone 1 des éluats par une combinaison nanofiltration et diafiltration sur le

rétentat. Pour cela, la consommation d'eau en diafiltration ainsi que le volume de rétentat doivent rester minimaux. Dans la partie précédente, nous avons souligné l'importance de la valeur de la densité optique du rétentat qui régissait le flux. L'objectif est donc d'évaluer la faisabilité de la combinaison de la nanofiltration et de la diafiltration du rétentat pour réduire à la fois la consommation en sel et le volume de rejet en un temps minimum.

VI.3.2. Procédure expérimentale de la nanofiltration avec diafiltration

VI.3.2.1. Principe de l'opération

Nous avons mis en évidence précédemment que la densité optique du rétentat gouvernait le flux de perméat. Nous avons donc choisi une diafiltration en continu durant laquelle un volume d'eau égal au volume de perméat extrait est ajouté. Ceci permet de maintenir la densité optique du rétentat constante. Au terme de la diafiltration, l'objectif est de réduire le volume de rétentat dessalé. Nous avons opté pour un volume d'eau égal au volume de rétentat initial issu de la première nanofiltration.

VI.3.2.2. Mise en œuvre expérimentale

Compte tenu de la capacité du bac d'alimentation installé sur le pilote, nous sommes partis initialement de 50 l de rétentat à FRV 15. Pour simplifier l'opération, nous avons ajouté, au fur et à mesure de l'extraction du perméat, l'eau par volume de 5 l. Ces essais se sont déroulés dans les mêmes conditions de température, débit de circulation et pression transmembranaire que la nanofiltration précédente. La dilution 1:1, c'est à dire l'ajout d'un volume d'eau égal au volume d'alimentation, correspond à un volume d'eau de 50 l. L'opération a été poursuivie en extrayant le perméat pour réduire le volume de rétentat au maximum. Cette concentration a été arrêtée dès que le volume de rétentat atteignait 20 l, qui correspond au volume minimal acceptable par la pompe d'alimentation.

VI.3.2.3. Suivi analytique

Des mesures de conductivité et de DO ont été effectuées sur les échantillons de perméat et de rétentat, régulièrement prélevés.

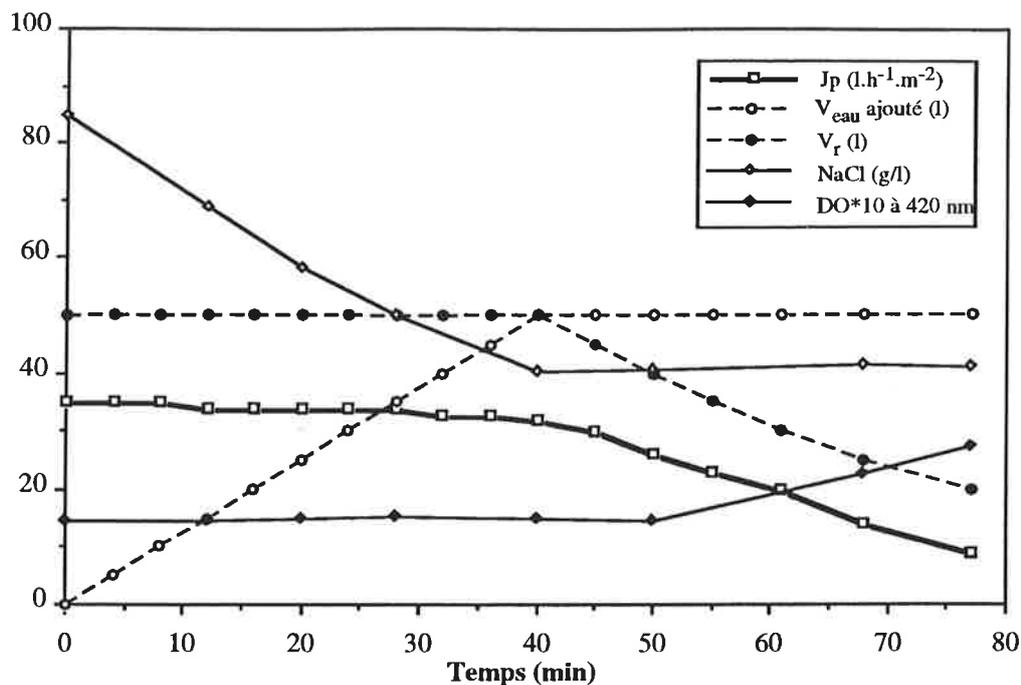


Figure VI.6: Evolution du flux de perméat, de la concentration en NaCl et de la DO du rétentat en fonction du volume d'eau ajouté et du volume de rétentat lors de la diafiltration sur l'Essai 26

Conditions opératoires: Membrane Desal 5; $T=30^{\circ}C$, $Q_c=600$ l/h et $P_{tm}=20$ bar

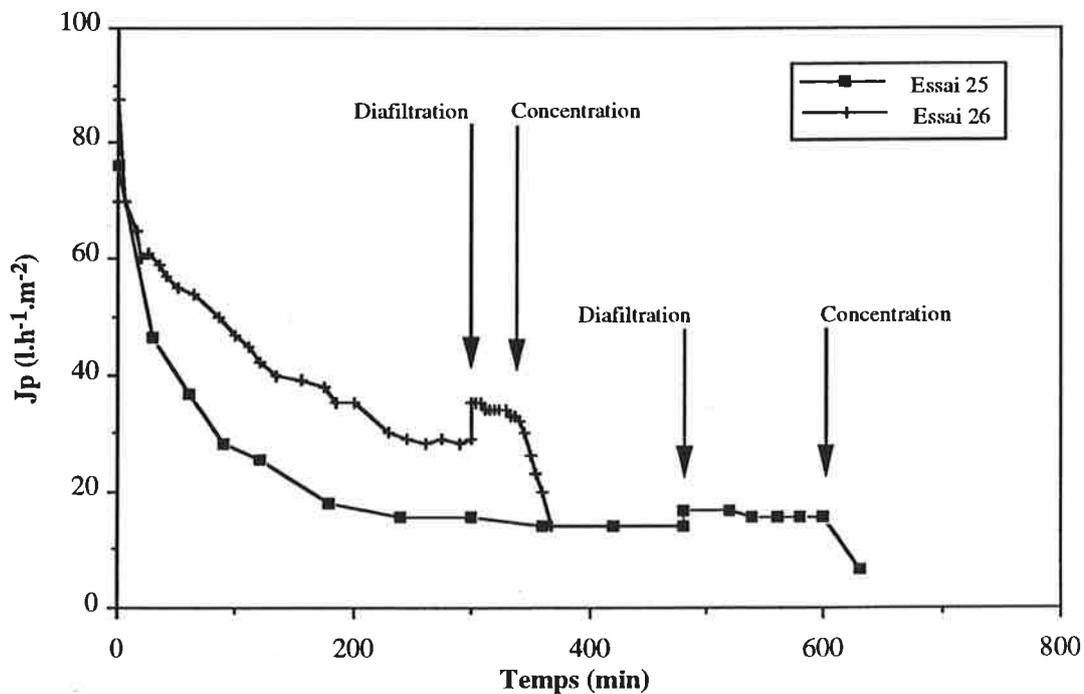


Figure VI.7: Evolution du perméat en fonction du temps lors de la nanofiltration à FRV 15 suivie de la diafiltration (dilution 1:1 en continu) et de la concentration à FRV 2 par rapport au rétentat initial sur les Essais 25 et 26

Conditions opératoires: Membrane Desal 5; $T=30^{\circ}C$, $Q_c=600$ l/h et $P_{tm}=20$ bar

VI.3.3. Performances de la nanofiltration du rétentat avec diafiltration

VI.3.3.1. Performances quantitatives

- *Evolution du flux de perméat de nanofiltration avec diafiltration*

Sur la Figure VI.6, est reproduite l'évolution du flux de perméat en fonction du temps pour la nanofiltration du rétentat de l'Essai 26 en diafiltration. Parallèlement, nous avons représenté l'évolution du volume d'eau ajouté, du volume de rétentat, de la concentration en NaCl et de la DO du rétentat afin de bien comprendre l'opération de diafiltration. Comme la membrane n'est pas nettoyée entre l'opération de nanofiltration et celle de nanofiltration en diafiltration, on n'observe pas la chute initiale du flux en fonction du temps. Le flux reste constant à $35 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ tant que l'eau remplace le perméat extrait. Pendant ce temps, la concentration en sel dans le rétentat diminue alors que la densité optique est maintenue constante. Dès que l'appoint en eau est arrêté, la concentration en sel reste constante, la densité optique du rétentat augmente et le flux décline de 35 à $9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ceci confirme que la densité optique du rétentat gouverne le flux. Il paraît difficile de concentrer le volume de rétentat initial plus de 2 fois car le flux de perméat est très faible. Sur cette base, cette opération devrait se poursuivre durant environ 60 min à raison de $31 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ en moyenne.

- *Evaluation du flux de nanofiltration avec diafiltration*

Les Essais 25 et 26 de nanofiltration ont été poursuivis en combinant une diafiltration suivie d'une concentration. La Figure VI.7 met en évidence la stabilité du flux lors de la diafiltration et son déclin à partir de la concentration du rétentat. Toutefois, l'Essai 26 donne un flux supérieur à l'Essai 25 car ce dernier est de plus longue durée. Les performances de la diafiltration sont finalement conditionnées par l'intensité du colmatage antérieur généré lors de la nanofiltration. Néanmoins, les flux finaux sont similaires à $10 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

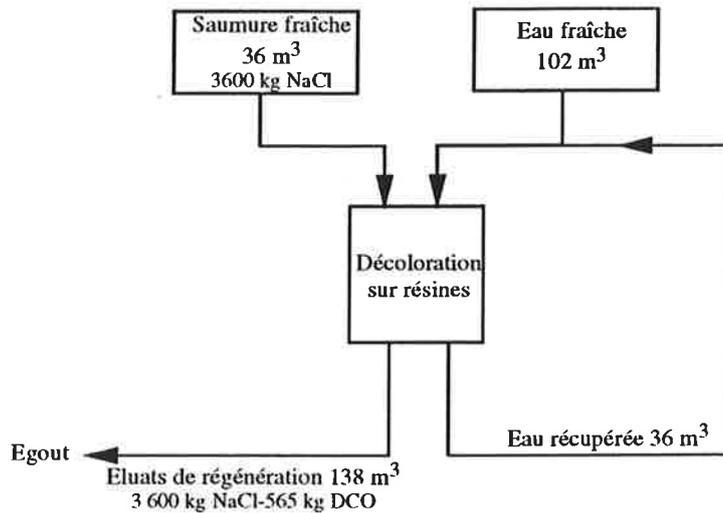
VI.3.3.2. Qualité du perméat et du rétentat final

Durant la diafiltration et la concentration du rétentat jusqu'à FRV 15, la concentration en sel du perméat et du rétentat ainsi que la densité optique du rétentat varient (Figure VI.6). L'objectif est de récupérer un rétentat dessalé dans un faible volume pour faciliter sa dégradation biologique ultérieure. Le Tableau VI.5 illustre la performance qualitative des opérations de diafiltration et de concentration:

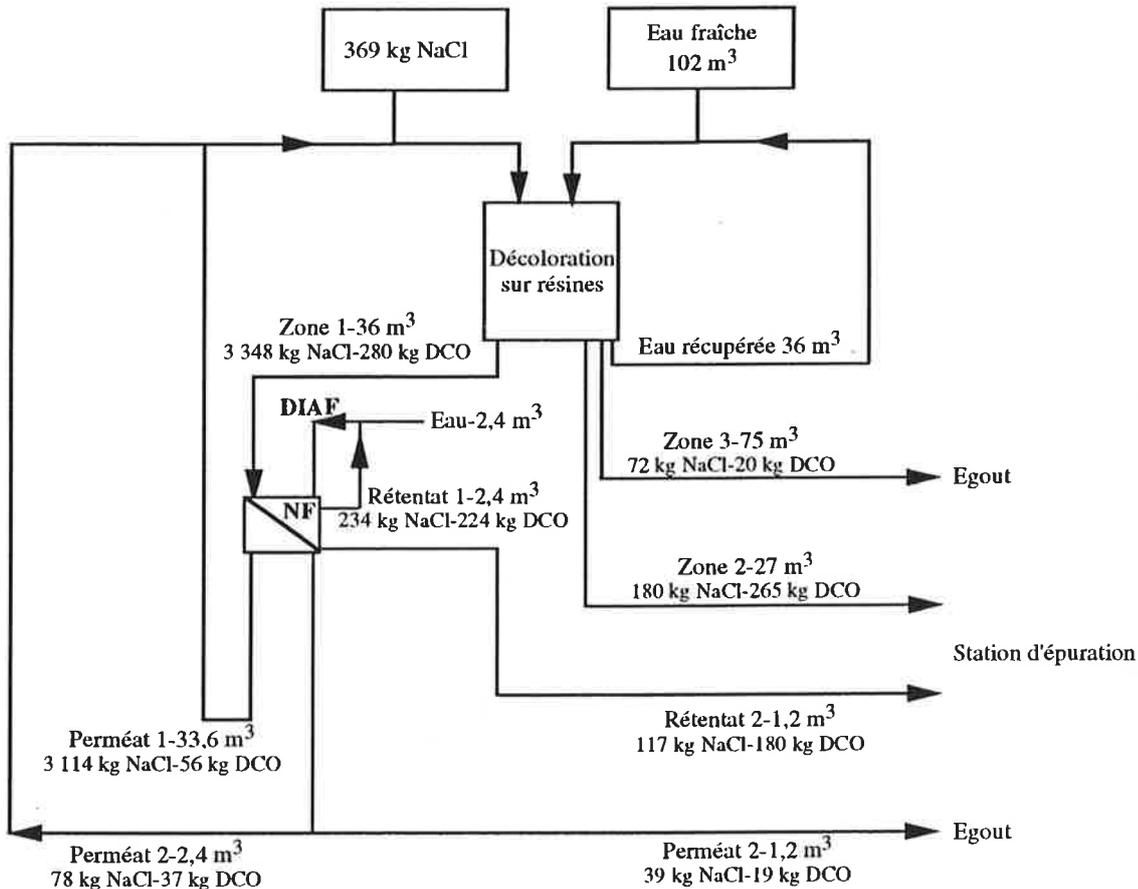
- Le perméat à une concentration en NaCl de $51,6 \text{ g/l}$ et une DO de $0,4$ est réutilisable comme saumure, moyennant un appoint en NaCl.
- La concentration du rétentat en NaCl est divisée par 2 en procédant à une dilution 1:1.
- La densité optique du rétentat est multipliée par 2 puisque le volume de rétentat a été divisé par 2.

Echantillon	[NaCl] (g/l)	DO à 420 nm
Rétentat à FRV 15	84,3	145,0
Perméat moyen de diafiltration	51,6	0,4
Rétentat final de diafiltration	41,2	274,0

Tableau VI.5: Qualité du perméat moyen et du rétentat final après diafiltration et nanofiltration à FRV 2 par rapport au volume de rétentat à FRV 15



Bilan d'une régénération conventionnelle



Bilan d'une régénération avec traitement par nanofiltration (NF) et diafiltration (DIAF)

Figure VI.8 : Bilans d'une régénération conventionnelle et d'une régénération avec traitement par nanofiltration

VI.3.3.3. Choix des conditions de fonctionnement de l'installation complète

L'opération de nanofiltration industrielle consiste à traiter 36 m³ d'éluat à une concentration en NaCl de 110 g/l.

Le traitement du rétentat envisagé par nanofiltration et diafiltration assure une réduction de 50% de la concentration en NaCl et du volume de rétentat alors que le perméat est réutilisable comme régénérant. La Figure VI.8 présente le bilan complet en terme d'eau, de NaCl et de DCO pour la régénération conventionnelle et celle intégrant le procédé de nanofiltration. La fabrication du régénérant se réduit simplement à faire un appoint de 370 kg de NaCl. Le fractionnement proposé permet de concentrer 32% de la DCO dans un volume de 1,2 m³ correspondant au Rétentat 2 de la Figure VI.8 et de rejeter à l'égout la fraction non polluante de 76,2 m³. Finalement, 28,2 m³ d'éluat (Zone 2 et Rétentat 2) seraient traités ultérieurement en station d'épuration, au lieu de 138 m³.

Finalement, le procédé de nanofiltration se déroule en deux phases successives:

- phase n°1: production de 33,6 m³ de perméat 1 en 4 h, à raison de 34 l.h⁻¹.m⁻² estimé à partir de la loi expérimentale, ce qui nécessite une surface membranaire de 247 m²,
- phase n°2: production de 3,6 m³ de perméat 2, à raison de 30 l.h⁻¹.m⁻², ce qui implique une durée de filtration de 0,5 h.

Les 2,4 m³ d'eau injectés au moment de la diafiltration ne sont que partiellement réutilisables à 50% car la saumure serait trop diluée.

L'opération de nanofiltration se déroulerait donc en 4,6 h, dans lesquelles ne sont pas compris la collecte de la Zone 1, les ajustements de pH et de température et le cycle de nettoyage. Néanmoins, l'opération complète devrait se réaliser dans les 8 h imparties entre deux régénérations successives.

VI.4. CONCLUSION

Se basant sur une unité de décoloration comportant 28 m³ de résines adsorbantes, nous avons mis en œuvre un procédé de nanofiltration en mode batch permettant de valoriser une fraction des effluents de régénération polluants, contribuant à 50% de la DCO totale, en la réutilisant comme régénérant. Cela se traduit par une réduction de la consommation de NaCl de 90% et d'eau de plus de 93% sur la fabrication de la saumure. Les éluats ont été fractionnés de sorte qu'on puisse dissocier les parties récupérables comme régénérant, celles que l'on peut envoyer directement à l'égout et finalement celles destinées à la station d'épuration.

La nanofiltration retient économiquement les colorants du sucre roux à 95% dans la mesure où ils sont dilués dans une solution saline et non sucrée puisque la molécule de saccharose à 342 g/mol est partiellement retenue par une membrane nanofiltration.

Nous avons été confrontés à la variabilité de l'échantillonnage industriel, générant des fluctuations de performances quantitatives de la membrane Desal 5 puisque le flux de perméat est

une fonction décroissante de la densité optique. Le colmatage membranaire s'accroît rapidement durant les 4 premières heures de filtration, ce qui a permis de fixer la durée de filtration optimale à 4 h. Le FRV de 15 assure un compromis satisfaisant entre le flux, la récupération en sel dans le perméat et la réduction du volume de rétentat. Le traitement du rétentat est poursuivi par nanofiltration et diafiltration, ce qui se traduit par une réduction à la fois de son volume et de sa concentration en NaCl de 50%. Parallèlement, le perméat est partiellement réutilisable comme régénérant.

Ce système de traitement des éluats rend l'unité de décoloration sur résines plus attrayante économiquement et facilite considérablement le traitement des effluents polluants, même si la charge polluante demeure identique puisque la nanofiltration se contente de séparer la saumure des matières organiques, à savoir les colorants. Le remplacement des opérations en amont de l'unité de décoloration par une simple ultrafiltration augmenterait considérablement la coloration de la refonte qui devrait être absorbée par des volumes de résines plus importants. En intégrant ce système de nanofiltration, les coûts de régénération seraient considérablement réduits.

CHAPITRE VII: INTERETS ET LIMITES DE L'UTILISATION DES MEMBRANES EN SUCRERIE ET RAFFINERIE DE CANNE

VII.1. APPORT DE LA SEPARATION MEMBRANAIRE.....	122
VII.1.1. Amélioration de la qualité du produit.....	122
VII.1.1.1. Réduction de la turbidité.....	122
VII.1.1.2. Réduction de la coloration.....	122
VII.1.1.3. Augmentation de la pureté.....	123
VII.1.2. Amélioration de la cristallisation de la sucrerie et de la raffinerie.....	123
VII.1.3. Réduction du coût de fonctionnement des résines de décoloration et du volume des effluents polluants.....	124
VII.1.4. Simplification du schéma de raffinage du sucre roux.....	124
VII.1.4.1. Application de la microfiltration sur le jus de canne clarifié.....	124
VII.1.4.2. Application de l'ultrafiltration sur les refontes de sucre roux.....	125
VII.2. LIMITES DES PROCEDES MEMBRANAIRES.....	125
VII.2.1. Insuffisances des performances membranaires.....	125
VII.2.1.1. Elimination des colorants.....	125
VII.2.1.2. Insuffisances quantitatives liées au type de produit.....	126
VII.2.1.3. Mise en place de couplage de procédés.....	128
VII.2.2. Difficultés des essais de faisabilité pour l'application industrielle.....	128
VII.2.2.1. Variabilité du produit à traiter.....	128
VII.2.2.2. Choix de la membrane en fonction du produit à traiter.....	130
VII.2.3.3. Contribution des essais en mode discontinu et continu au dimensionnement.....	131
VII.3. CONCLUSION.....	133

L'objectif de ce travail était de cerner les utilisations potentielles des procédés membranaires dans la fabrication du sucre de canne, en s'appuyant sur des essais de faisabilité réalisés en laboratoire ou sur site industriel. Au fur et à mesure du traitement des divers produits de la sucrerie et de la raffinerie par filtration tangentielle, nous avons relevé des intérêts et des limites de la séparation membranaire par rapport au procédé traditionnel.

Nous rassemblons dans ce chapitre les principaux éléments qui traduisent à la fois le potentiel réel de ces nouvelles technologies à améliorer les procédés traditionnels et à modifier le schéma de fabrication de la sucrerie de canne et les problèmes soulevés par l'intégration des membranes en sucrerie. A partir du travail expérimental, il s'agit de montrer, dans une première partie, l'apport qualitatif de la séparation membranaire et sa répercussion sur l'ensemble du schéma de fabrication. Dans une seconde partie, nous exposons les insuffisances qualitatives et quantitatives de la filtration sur membranes et les problèmes des essais de faisabilité susceptibles de gêner la mise en œuvre industrielle.

VII.1. APPORT DE LA SEPARATION MEMBRANAIRE

Par rapport aux procédés traditionnels de purification, la séparation membranaire assure une amélioration de la qualité du produit qui se traduit par une amélioration des procédés en aval et éventuellement leur simplification.

VII.1.1. Amélioration de la qualité du produit

La qualité du produit, s'exprimant par l'élimination des impuretés de la canne, est un facteur essentiel dans la sucrerie ou la raffinerie, qui permet de justifier l'utilisation des membranes.

VII.1.1.1. Réduction de la turbidité

Les impuretés telles que l'amidon, les dextrans, les gommes et certains colorants ne sont que partiellement éliminées par la clarification et la cristallisation et recirculent dans le schéma de fabrication de la sucrerie pour finalement rejoindre la raffinerie qui comprend une nouvelle clarification. La micro/ultrafiltration élimine plus de 95% des matières responsables du trouble dans le jus clarifié, la refonte de sucre roux et les égouts de basse pureté.

VII.1.1.2. Réduction de la coloration

Les colorants de la canne sont partiellement retenus par la micro/ultrafiltration qui génère un taux de décoloration variant entre 20 et 60%. La nanofiltration sur membrane minérale élimine plus de 70% des colorants alors que les membranes de nanofiltration organiques en retiennent plus de 95%. La réduction de coloration par les membranes de micro/ultrafiltration se

révèle après la cristallisation où l'on observe un taux de décoloration du cristal de plus de 50% par rapport au procédé conventionnel. Le transfert de coloration du sirop vers le sucre est généralement deux fois plus faible avec un traitement par micro/ultrafiltration. Nous pensons que la micro/ultrafiltration élimine les plus grosses molécules de colorants qui se retrouvent généralement à l'intérieur du cristal ainsi que les précurseurs de colorants formés lors de l'évaporation. Cette décoloration indirecte de l'ultrafiltration a été confirmée par SASKA *et al.* (1995) et KWOK (1996) sur le jus de canne clarifié. Nous l'avons observée à la fois sur le jus de canne et sur l'égout d'affinage. Il semblerait donc que l'effet de décoloration indirecte de la micro/ultrafiltration agit sur l'ensemble des produits sucrés de la canne.

VII.1.1.3. Augmentation de la pureté

Sur les produits autres que les refontes de sucre roux, de pureté inférieure à 90, nous avons parfois observé un gain de pureté variant entre 0,5 et 2%. Compte tenu des problèmes de mesure, nous ne pouvons pas véritablement évaluer ce gain de pureté.

VII.1.2. Amélioration de la cristallisation de la sucrerie et de la raffinerie

L'application de la micro/ultrafiltration en sucrerie et raffinerie améliore dans plusieurs domaines la dernière étape de purification de la fabrication du sucre de canne, à savoir la cristallisation. Il faut rappeler que cette amélioration s'applique à tous les jets de cristallisation de la sucrerie et de la raffinerie.

- *Réduction du temps de cristallisation*

Les mesures comparatives de viscosité des eaux mères ont montré que la micro/ultrafiltration qui retient 95% des matières responsables du trouble conduisait à une diminution de la viscosité de l'eau mère. Notre étude bibliographique a mis en évidence l'incidence de la viscosité sur la vitesse de grossissement des cristaux. L'augmentation de la viscosité tend à réduire la vitesse de migration du saccharose vers le cristal et ralentit l'opération de cristallisation. Notre méthode expérimentale dans laquelle la durée de cristallisation est maintenue constante ne peut pas confirmer cette hypothèse.

- *Amélioration de l'appauvrissement des mélasses*

Au fur et à mesure que le saccharose cristallise, la concentration en impuretés dans l'eau mère augmente et la vitesse de grossissement des cristaux ralentit. Néanmoins, la réduction de la viscosité grâce à la micro/ultrafiltration facilite l'agitation de la masse cuite, le déplacement des molécules de saccharose et la poursuite de la cristallisation. Ceci devrait se traduire par une réduction des pertes en saccharose dans les égouts.

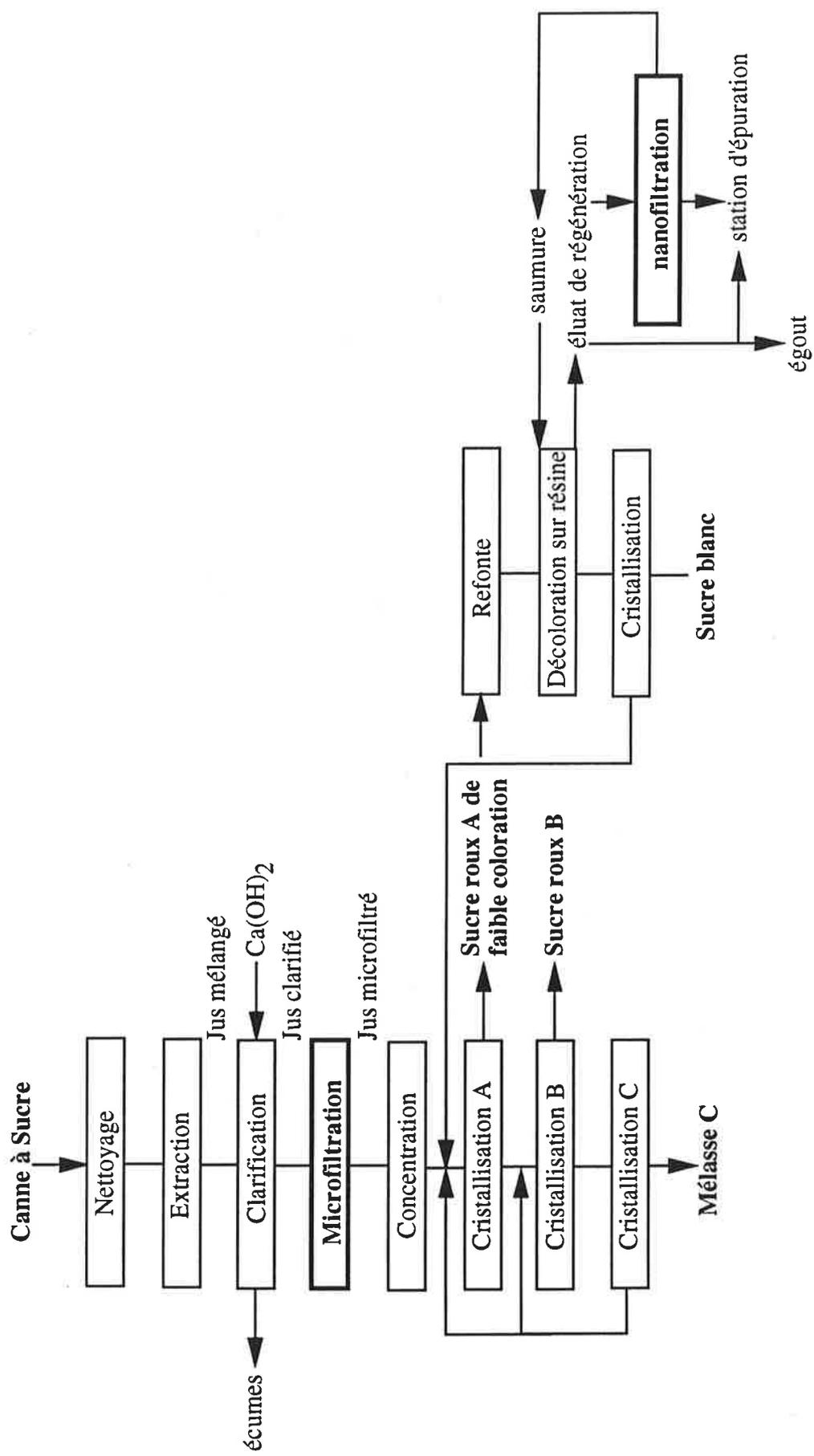


Figure VII.1: Simplification de la fabrication du sucre blanc en intégrant la microfiltration et la nanofiltration

- *Amélioration de la qualité du clairçage*

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, la micro/ultrafiltration a un effet de décoloration indirecte après cristallisation. La coloration du cristal est réduite de 50%. Parallèlement, nous avons constaté une réduction du taux de cendres de 50% alors que la micro/ultrafiltration ne retient pas les matières minérales. Ceci s'explique par une amélioration de la qualité du clairçage, certainement occasionnée par la réduction de la viscosité de l'eau mère.

VII.1.3. Réduction du coût de fonctionnement des résines de décoloration et du volume des effluents polluants

Nous avons mis un point un procédé centré autour de la nanofiltration sur membrane organique pour récupérer 93% du sel des éluats de régénération et concentrer les matières organiques responsables de la DCO dans un volume réduit de 93%. Réduisant la consommation de sel et d'eau nécessaire à la préparation de la saumure, ce procédé réduit les coûts de fonctionnement des résines de décoloration et peut certainement contribuer à leur développement. Parallèlement, 50% de la DCO totale est concentrée dans un volume réduit de 93%. Ce procédé combinant une première nanofiltration et une seconde avec diafiltration s'inscrit complètement dans le développement des procédés membranaires en sucrerie puisqu'il est maintenant possible de prévoir des unités de décoloration de forte capacité sans se soucier des coûts de régénération. L'installation de résines adsorbantes peut résoudre le problème de décoloration des refontes de sucre roux ultrafiltrées.

VII.1.4. Simplification du schéma de raffinage du sucre roux

En fonction du positionnement de la filtration tangentielle dans le schéma de fabrication du sucre de canne, plusieurs simplifications du raffinage sont envisageables.

VII.1.4.1. Application de la microfiltration sur le jus de canne clarifié

L'intégration de la microfiltration sur le jus de canne clarifié réduit la quantité d'impuretés contenues dans le sucre roux qui devrait se traduire par une simplification du raffinage, comme le montre la Figure VII.1. La refonte issue du sucre A de faible turbidité peut être décolorée sur des résines adsorbantes et recristallisée pour former directement du sucre blanc. Le traitement des éluats de décoloration par nanofiltration associée à une diafiltration permet de réduire les coûts de régénération et le volume d'effluents polluants envoyés en station d'épuration. L'opération de raffinage serait considérablement simplifiée.

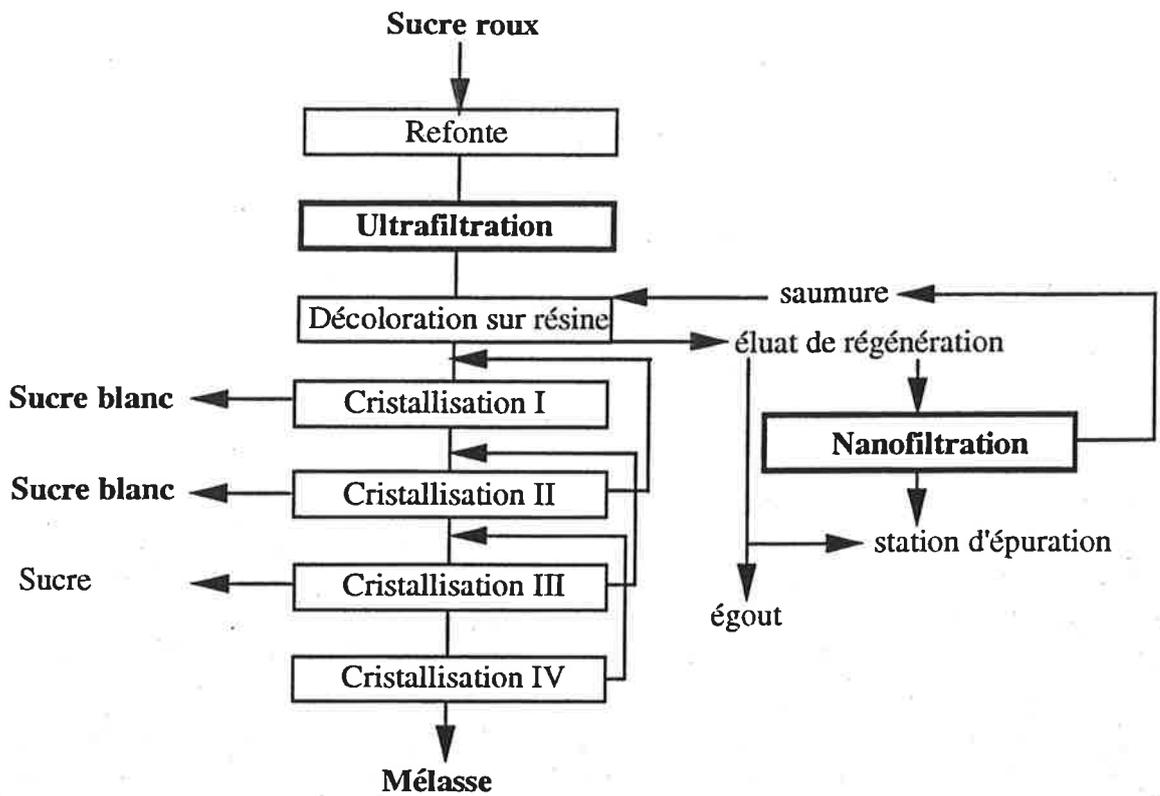


Figure VII.2 : Simplification du raffinage en intégrant l'ultrafiltration et la nanofiltration

VII.1.4.2. Application de l'ultrafiltration sur les refontes de sucre roux

Lorsque le sucre roux n'a pas subi de purification par microfiltration tangentielle, il contient encore des impuretés responsables du trouble. L'application de l'ultrafiltration est alors pleinement justifiée. La décoloration de la refonte est achevée sur une résine de décoloration, procédé que nous jugeons plus stable que la floculation vis à vis de la coloration. La nanofiltration avec diafiltration est à nouveau utilisée pour récupérer la saumure à partir des éluats. La Figure VII.2 illustre le raffinage simplifié utilisant l'ultrafiltration et la décoloration sur résines pour produire du sucre blanc. L'affinage et l'épuration dans la chaîne haut-produit ainsi que la chaîne bas-produit sont donc supprimés.

VII.2. LIMITES DES PROCÉDES MEMBRANAIRES

L'utilisation des membranes en sucrerie et raffinerie de canne en laboratoire ou sur site industriel a permis de déceler les paramètres critiques des procédés de filtration tangentielle, susceptibles de freiner leur développement dans l'industrie sucrière. Certains éléments traduisent directement les insuffisances des performances membranaires alors que d'autres se rapportent à la difficultés des essais de faisabilité de filtration tangentielle qui peuvent, dans une certaine mesure, nuire à la mise en œuvre industrielle.

VII.2.1. Insuffisances des performances membranaires

VII.2.1.1. Elimination des colorants

L'objectif à terme d'une sucrerie et d'une raffinerie de canne étant de fabriquer du sucre blanc, les procédés membranaires ne peuvent véritablement concurrencer les opérations de purification traditionnelles qu'en démontrant les mêmes capacités de décoloration.

- *Décoloration par microfiltration en sucrerie*

En sucrerie, la microfiltration sur membrane Kerasep 0,1 μm génère une première décoloration de 10% sur le jus de canne clarifié qui finalement s'élève à 50% après la cristallisation par rapport au procédé traditionnel. L'élimination des matières colorantes est donc considérablement accrue en ajoutant une étape de purification par microfiltration dans la sucrerie, conduisant à un cristal de meilleur qualité.

- *Décoloration par micro/ultrafiltration et floculation en raffinerie*

Différemment de la sucrerie, l'intégration des procédés membranaires en raffinerie vise à simplifier le schéma de raffinage en supprimant certaines opérations unitaires telles que

Procédés		FRV	T _{COL} (%)	Flux moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
Membrane	Floculant			
0,1 µm	sans	5,5	23	50
	aquaclène/phosphatation	8,6	45	41
300 kD	sans	18,0	30	76
	aquaclène/phosphatation	10,5	50	73
	200 mg chitosane/kgMS	13,0	33	49
15 kD	sans	11,0	51	30
	aquaclène/phosphatation	5,0	57	25
	200 mg chitosane/kgMS	8,0	54	30

Tableau VII.1: Taux de décoloration et flux moyen en mode discontinu à 45 brix et 85°C obtenus sur la micro/ultrafiltration de refonte de sucre roux à 3 000 UI avec une floculation éventuelle

l'affinage, l'épuration ou l'unité de décoloration qui, ensemble, éliminent 95% des colorants entrant.

Nous avons recensé les performances de micro/ultrafiltration en terme de décoloration et de flux de perméat en mode batch sur des refontes à 3 000 UI, éventuellement prétraitées par floculation. Cependant, certains essais ont été menés à 50 brix et 85°C et d'autres à 45 brix et 85°C. Comme la loi de Darcy montre que le flux de perméat est inversement proportionnel à la viscosité du perméat, nous avons calculé les viscosités des refontes de sucres roux à 85°C, à 45 et 50 brix. Pour ce faire, nous avons utilisé la corrélation entre la viscosité d'une solution sucrée, sa température comprise entre 20 et 80°C et son brix sur une plage de 20 à 70 g MS/100g, développée par DECLoux (1996) :

$$\mu = \exp(B + C/T + D/T^2) \quad [\text{VII.1}]$$

$$B = -1,2171 - 3,4138 \cdot 10^{-2} \cdot \text{brix} + 5,9671 \cdot 10^{-3} \cdot \text{brix}^2 - 1,6635 \cdot 10^{-4} \cdot \text{brix}^3 + 1,693 \cdot 10^{-6} \cdot \text{brix}^4 \quad [\text{VII.2}]$$

$$C = -361,9 + 35,944 \cdot \text{brix} - 4,6068 \cdot \text{brix}^2 + 0,12935 \cdot 10^{-3} \cdot \text{brix}^4 \quad [\text{VII.3}]$$

$$D = 5,02425 \cdot 10^5 - 6612,3 \cdot \text{brix} + 971,72 \cdot \text{brix}^2 - 25,728 \cdot \text{brix}^3 + 0,26546 \cdot \text{brix}^4 \quad [\text{VII.4}]$$

où T est exprimée en K.

Le Tableau VII.1 rassemble les taux de décoloration et les flux moyens obtenus ou recalculés à 45 brix et 85°C. On constate une variation du taux de décoloration entre 23% (membrane 0,1 µm) et 51% (membrane 15 kD) avec une simple micro/ultrafiltration. Grâce à la floculation, le taux de décoloration peut atteindre 57%. Basée sur le principe de séparation selon la taille des molécules, la filtration tangentielle serait supposée retenir des molécules de colorants dont les masses molaires s'étendent entre $5 \cdot 10^2$ et $2,5 \cdot 10^4$ Dalton, pour constituer une étape de décoloration efficace. En fait, seule la nanofiltration peut prétendre retenir cette gamme de colorants, ce qui se traduit par des flux très faibles et une rétention en saccharose supérieure à 20% car sa masse molaire à 342 Dalton est proche des plus petites molécules de colorants. Le couplage de la floculation et de l'ultrafiltration sur membrane 300 kD qui s'est finalisé par une installation industrielle permet d'atteindre des taux de décoloration de 30% sur des refontes à 3 000 UI, 45 brix et 85°C, tout en conservant un flux moyen de $60 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à FRV 3. Toutefois, ce procédé de décoloration est moins performant lorsque la coloration initiale des refontes atteint 7 000 UI.

Une simple filtration tangentielle ne peut donc prétendre concurrencer les procédés traditionnels de décoloration de la raffinerie.

VII.2.1.2. Insuffisances quantitatives liées au type de produit

Le traitement des égouts bas-produits de faible pureté (Egout V) par ultrafiltration a donné des résultats quantitatifs moins satisfaisants que celui de l'Egout III. L'utilisation des procédés membranaires en sucrerie et raffinerie de canne n'est donc pas envisageable pour tous les types de produits sucrés.

Produit	Caractéristiques analytiques		Membrane	T (°C)	Brix _p (gMS/100g)	ρ _p (kg/m ³)	Jp moyen (l.h ⁻¹ .m ⁻²)	Jp _m moyen (kg MS.h ⁻¹ .m ⁻²)
	Pureté (gsaccharose/100gMS)	Coloration (UI)						
Refonte de sucre blanc ^(*)	100,0	0	300 kD (19c, L=0,856 m)	85	46,0	1 171	109	59
Jus clarifié	86,9	28 540	0,1 μm	98	13,3	1 010	395	53
	87,5	24 350	300 kD (19c, L=1,178 m)	98	13,5	1 011	225	31
Refonte de sucre roux	98,8	2 700	300 kD	85	45,0	1 166	60	31
	97,0	6 900	(19c, L=0,856 m)		45,2	1 167	80	42
Bas-produit	70,8	18 600	300 kD	85	38,7	1 134	38	17
	66,0	49 900	(19c, L=0,856 m)		36,6	1 123	39	16
	56,8	50 400			33,8	1 110	30	11

(*) : La refonte de sucre blanc a été ultrafiltrée en mode discontinu.

Tableau VII.2 : Comparaison des performances quantitatives membranaires moyennes (en kg MS.h⁻¹.m⁻²) à FRV 3 suivant les différents produits

La comparaison des performances de micro/ultrafiltration des différents produits sucrés vise à déterminer le positionnement optimal des membranes dans la fabrication du sucre de canne parmi les applications proposées :

- microfiltration du jus de canne clarifié avec une membrane 0,1 µm,
- ultrafiltration des refontes de sucre roux prétraitées par floculation au chitosane avec une membrane 300 kD,
- ultrafiltration des égouts de basse pureté sur une membrane 300 kD.

Nous avons choisi le flux massique de matières sèches (J_{p_m}) comme critère de comparaison. En effet, J_{p_m} traduit la quantité de matières sèches traitées par heure et par m². Les différents produits ont été micro/ultrafiltrés à des températures et des brix différents, ce qui modifie la masse volumique. Nous avons utilisé la corrélation mentionnée par DECLoux (1996), reliant la masse volumique des solutions de saccharose à celle de l'eau en fonction du brix :

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = 1,0001 + 3,6916 \cdot 10^{-3} \cdot \text{brix} + 1,8458 \cdot 10^{-5} \cdot \text{brix}^2 \quad [\text{VII.5}]$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1\,000 + 2,0158 \cdot 10^{-2} \cdot T - 5,925 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,5702 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad [\text{VII.6}]$$

où T est exprimée en °C et ρ en kg/m³.

Cette corrélation est applicable entre 20 et 70 brix pour des températures variant entre 20 et 80°C. Les valeurs de brix et de température pour lesquelles le jus de canne clarifié a été microfiltré sont largement en dehors de la plage d'application. Le calcul de la masse volumique à partir de cette corrélation donne simplement un ordre de grandeur.

Dans le Tableau VII.2, sont rassemblées les performances quantitatives exprimées en kg MS.h⁻¹.m⁻² des membranes 0,1 µm et 300 kD enregistrées à FRV 3 sur le jus de canne clarifié, la refonte de sucre roux et les égouts de basse pureté. Nous avons choisi les membranes les plus performantes pour ces produits. Même si l'écart entre les différentes performances quantitatives se réduit lorsqu'elles sont exprimées par rapport au flux massique de matières sèches, on constate que le jus de canne clarifié est le plus approprié à la purification membranaire alors que les égouts de basse pureté sont les plus difficiles à filtrer. La pureté est un paramètre critique des performances membranaires. Ainsi, nous avons ultrafiltré une refonte de sucre blanc sur une membrane 300 kD en mode batch afin de montrer l'incidence des impuretés sur le flux de perméat. Le flux massique enregistré avec une solution de saccharose pure est plus élevé que sur les autres produits sucrés.

En résumé, les impuretés les plus résistantes à la purification traditionnelle qui se retrouvent dans la ligne bas-produit de la raffinerie sont également les plus gênantes pour la filtration tangentielle en terme de colmatage. La purification par filtration tangentielle est donc plus efficace lorsqu'elle intervient en tête du schéma de fabrication, à savoir après la clarification du jus de canne. L'apport qualitatif de la microfiltration peut alors se répercuter sur toutes les étapes en aval de la sucrerie et de la raffinerie.

VII.2.1.3. Mise en place de couplage de procédés

Les procédés membranaires doivent à la fois démontrer une bonne sélectivité, c'est à dire la rétention des impuretés et une bonne perméabilité afin de réduire la surface membranaire nécessaire. Ces deux critères qualitatifs et quantitatifs sont cependant difficilement conciliables :

- La membrane 15 kD retient les colorants des refontes de sucre roux à plus de 40% au détriment du flux qui ne dépasse pas $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 45 brix et 85°C .
- La membrane $0,1 \mu\text{m}$ est la plus performante quantitativement sur le jus de canne clarifié mais retient les colorants moins efficacement que les membranes 300 et 15 kD.

Conscients des limites des performances membranaires, nous avons suggéré plusieurs combinaisons de procédés autour de la filtration tangentielle :

- la floculation utilisée comme prétraitement chimique afin de précipiter les colorants du sucre roux,
- la décoloration sur résines en aval de la filtration dans le but d'absorber les colorants du sucre roux non retenus par l'ultrafiltration,
- la diafiltration en nanofiltration sur membrane organique pour réduire la concentration en sel du rétentat tout en maintenant un flux élevé.

Les deux premières combinaisons, la floculation et la décoloration sur résines, font intervenir d'autres mécanismes de séparation que celui de la taille des molécules qui caractérise la technologie membranaire. Ces deux procédés situés en amont et en aval de la filtration tangentielle révèlent l'intérêt qualitatif de la séparation par membrane alors que la diafiltration constitue plutôt un apport quantitatif. Les procédés membranaires deviennent attrayants lorsqu'ils sont intégrés judicieusement entre les étapes de purification traditionnelles. Une membrane à elle seule ne peut séparer efficacement la molécule de saccharose de toutes les impuretés surtout lorsque celles-ci sont en quantité importante. En effet, les impuretés contribuent fortement au colmatage membranaire, comme nous l'avons constaté sur les égouts de basse pureté de la raffinerie. Pour pallier les insuffisances de la séparation membranaire, il est donc nécessaire d'avoir recours à un couplage de procédés pouvant compliquer l'utilisation des membranes.

VII.2.2. Difficultés des essais de faisabilité pour l'application industrielle

VII.2.2.1. Variabilité du produit à traiter

Au cours des différentes études, nous avons relevé l'incidence de la variabilité du produit sur les performances de la filtration tangentielle.

- *Influence de la provenance du produit*

Lorsque l'intérêt technico-économique de la purification par filtration tangentielle a été démontré sur un produit spécifique d'une sucrerie ou d'une raffinerie (jus de canne clarifié,

Membrane	Sucre	FRV	Flux moyen ($l.h^{-1}.m^{-2}$)	Echantillon	Brix (gMS/100g)	Coloration (UJ)	Turbidité (UJ)	T _{COL} (%)	T _{TU} (%)
300 kD	B	18	76	Alimentation	44,4	2 830	2 160	30,0	94,9
				Perméat	43,5	1 980	110		
300 kD	C	12	84	Alimentation	46,0	7 760	3 360	3,0	98,2
				Perméat	44,7	7 530	60		
15 kD	B	11	30	Alimentation	43,4	2 960	1 810	50,7	95,6
				Perméat	43,9	1 460	80		
15 kD	C	11	37	Alimentation	45,0	7 680	3 430	43,0	95,9
				Perméat	44,9	4 380	140		

Tableau VII.3 : Influence de la qualité du sucre roux sur les performances de l'ultrafiltration en mode discontinu

Conditions opératoires: T=85°C, Vt=5 m/s, Ptm=3 bar (300 kD) et 4 bar (15 kD)

refonte de sucre roux, égout bas-produit ou éluat de régénération), l'objectif est d'appliquer ce type de purification à d'autres sucreries ou raffineries en profitant de l'expérience acquise et en réduisant le temps nécessaire pour déterminer la capacité membranaire en vue du dimensionnement industriel. Néanmoins, l'extrapolation peut s'avérer difficile lorsque la provenance du produit change.

L'incidence de l'origine du produit sur les performances membranaires peut être mise en évidence à partir des refontes de sucre roux puisque nous avons disposé de plusieurs sucres roux provenant du Swaziland, de la Réunion et des Antilles.

Le Tableau VII.3 met en évidence l'incidence de la qualité de la refonte de sucre roux sur les performances quantitatives et qualitatives de l'ultrafiltration en mode batch à partir des sucres roux B et C, originaires respectivement de la Réunion et des Antilles. On enregistre une différence de $8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (membrane 300 kD) et $7 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (membrane 15 kD) ce qui représente des écarts respectifs de 9% (membrane 300 kD) et 19% (membrane 15 kD) pour les deux qualités de sucre roux. Le sucre C qui contient plus d'impuretés (amidon, dextrane, colorants) que le sucre B est néanmoins plus facilement filtrable. Ceci souligne l'ensemble des incertitudes entourant le procédé de micro/ultrafiltration. Parallèlement, le taux de décoloration sur une même membrane dépend également de la coloration de la refonte. Cela peut s'interpréter par une répartition différente des colorants. Le sucre C devrait contenir plus de colorants de faible masse molaire, capables de passer à travers la membrane.

Finalement, il s'avère hasardeux d'utiliser directement les performances membranaires propres à un site à d'autres raffineries.

- *Variabilité d'un produit sur site industriel*

Sur site industriel, nous avons été confrontés aux problèmes de variabilité du produit à traiter. Cette variabilité a été mise en évidence par un suivi analytique révélant des variations sur :

- le brix,
- la coloration ou densité optique et la turbidité,
- la pureté.

Nous avons montré que certains de ces paramètres avaient une influence directe sur la flux de perméat :

- Une augmentation du brix du perméat se traduit par une diminution du flux de perméat et inversement (loi de Darcy).
- Lors la nanofiltration des éluats de régénération, le flux de perméat est une fonction logarithmique décroissante de la densité optique du rétentat.

Cette variabilité est à l'origine des problèmes de reproductibilité des performances que nous avons détectés sur site industriel. Ceci se traduit par une augmentation des marges de sécurité lors du dimensionnement de la surface membranaire.

VII.2.2.2. Choix de la membrane en fonction du produit à traiter

Lors de ce travail, nous avons étudié la filtrabilité de différents produits impliquant l'utilisation de membranes spécifiques en terme de matériaux, de porosité et de configuration. Pour utiliser pleinement le potentiel de la filtration tangentielle d'une manière économique, nous avons été amenés à sélectionner attentivement la membrane en fonction du produit et des objectifs fixés.

- *Choix entre membranes organiques et minérales*

Le choix entre les membranes de type organique ou minéral s'effectue en fonction des conditions opératoires de filtration (température et pH) déterminées par les caractéristiques du produit ainsi que par leurs coûts respectifs. Rappelons que le coût d'investissement de la surface membranaire au m² est 25 fois plus élevé avec des membranes minérales (SASKA *et al.*, 1995). Compte tenu de l'évolution de la viscosité des produits sucrés en fonction de la température, il est quantitativement plus avantageux de travailler à des températures élevées, d'autant plus que le procédé standard de fabrication du sucre s'opère généralement à plus de 80°C. Même si des progrès ont été réalisés par les fabricants sur la résistance des membranes organiques à la température, une filtration à 80°C ne semble pas envisageable. Néanmoins, les membranes minérales de nanofiltration disponibles actuellement chez TECH-SEP ne sont pas suffisamment serrées pour retenir aussi efficacement les colorants que les membranes organiques, préférables pour traiter les éluats de décoloration. Ces produits étant moins visqueux que les produits sucrés, il n'est pas nécessaire de travailler à haute température.

- *Choix de la porosité membranaire*

En micro/ultrafiltration, la porosité des membranes Kerasep disponibles commercialement s'étend entre 1,4 µm et 15 kD. Afin d'éliminer la turbidité et la coloration des produits, cette large gamme a été réduite pour nos applications entre 0,2 µm et environ 400 Dalton en nanofiltration. La porosité constitue un paramètre critique des performances membranaires. Ainsi, sur le jus de canne clarifié, la membrane 0,1 µm donne un flux 3 fois plus élevé que la membrane 15 kD. Sur chaque type de produit, plusieurs porosités ont été comparées. Ce travail expérimental conséquent a permis d'établir les associations produit/membrane les plus judicieuses, selon les objectifs fixés :

- Jus de canne clarifié/0,1 µm Kerasep pour l'élimination du trouble et la réduction de la coloration,
- Refonte de sucre roux et bas-produits/300 kD Kerasep afin d'éliminer les espèces responsables du trouble et de la couleur
- Eluat de décoloration/400 Dalton Desal 5 en vue de récupérer le sel dans le perméat et de retenir les matières organiques, c'est à dire les colorants.

- *Choix de la configuration des membranes Kerasep*

Pour chaque porosité, plusieurs configurations sont disponibles :

- des membranes de longueur 1,178 m à 7 ou 19 canaux,
- des membranes de longueur 0,856 m à 7 ou 19 canaux.

Sur le jus de canne clarifié, nous avons montré que le flux de perméat à travers la membrane 300 kD était identique à 5 m/s sur les membranes de petite et grande longueur. Le calcul de la puissance consommée par m³ de perméat a montré que l'installation de membranes de grande longueur conduisait à une consommation électrique par m³ de perméat 1,5 fois plus élevée alors que la surface disponible est 1,5 fois plus importante. Cette surconsommation électrique est acceptable dans la mesure où les membranes de grande longueur sont vendues à un prix au m² moins élevé que celles de petite longueur.

Dans les conditions de brix et de températures choisies, la refonte de sucre roux à 45 brix et 85°C, et les Egouts III, IV et V à 38 brix environ et 85°C conduisent à FRV 3 à des pertes de charge respectives entre 2,6 et 2,8 bar à 5 m/s, sur une boucle comprenant deux carters en série sur lesquels sont montés des membranes 300 kD de petite longueur. Par comparaison, sur ces mêmes membranes à 5 m/s, la perte de charge engendrée par le jus clarifié à 14 brix et 98°C n'est que de 1,7 bar. Dans ce cas, la consommation électrique serait donc 1,6 fois plus importante sur les produits de la raffinerie. Les membranes de grande longueur seraient donc difficilement compétitives sur les produits de la raffinerie. La viscosité et la masse volumique du produit à filtrer, dont est fonction la perte de charge, sont donc à prendre à compte lors du choix de la configuration membranaire.

Les membranes tubulaires à 7 canaux, de diamètre plus grand que celles à 19 canaux, deviennent intéressantes lorsque le produit contient des matières en suspension susceptibles de boucher les canaux, par exemple lors de la combinaison floculation et ultrafiltration ou sur les étages travaillant à FRV élevé. Dans le cas contraire, les membranes à 19 canaux sont préférables puisque leur prix au m² est inférieur de 50%.

VII.2.3.3. Contribution des essais en mode discontinu et continu au dimensionnement

En laboratoire et sur site industriel, nous avons réalisé des essais de type discontinu et continu, présentant chacun leurs avantages et leurs limites.

- *Implication du mode discontinu*

Facile à mettre en œuvre, le mode discontinu fournit les premières informations sur la fiabilité technico-économique du procédé, en terme de flux et de FRV limite. Ainsi, les essais en discontinu concernant la purification des refontes de sucre roux par nanofiltration ont permis de déceler rapidement les insuffisances quantitatives de cette technique membranaire. La conduite d'essais en mode discontinu s'avère suffisante lorsqu'un fonctionnement discontinu est prévu pour la future installation industrielle, comme pour le traitement des éluats de

décoloration. Toutefois, les produits sont généralement disponibles en continu et sont donc à traiter sur une installation multi-étagée fonctionnant à différents FRV. Dans ce contexte, les essais en discontinu doivent être complétés par des essais en mode continu. D'ailleurs, les essais en discontinu menés sur les égouts de basse pureté de la raffinerie ont conduit à des performances quantitatives supérieures à celles données par les essais en mode continu à FRV 1,8 et 3. Ceci s'explique par le fait qu'en mode discontinu, l'effet du temps et du FRV sur le flux sont difficilement dissociables. De plus, lors de cette étude, le mode discontinu n'a pas détecté les différences de filtrabilité entre les Egouts III, IV et V qui ont été mis en évidence par la suite en mode continu. Il est donc risqué de se cantonner à des essais en mode discontinu pour dimensionner une installation.

- *Implication du mode continu*

Par rapport au mode discontinu, le mode continu a l'avantage de mieux simuler le fonctionnement industriel d'une installation multi-étagée. En travaillant à FRV constant, il est possible de dissocier les effets du temps et du FRV sur le flux de perméat. A partir des flux moyens obtenus sur les FRV de 1,6, 3 et 10, on peut calculer le flux global de la future installation travaillant à FRV 10 en pondérant les différentes valeurs de flux et également déterminer le temps de fonctionnement. Néanmoins, les performances membranaires enregistrées à l'échelle industrielle fluctuent souvent ce qui incite à prendre un coefficient de sécurité lors du dimensionnement industriel.

Notons que les essais en mode continu que nous avons utilisés ne constituent qu'une simulation partielle du fonctionnement industriel multi-étagé où le débit de perméat est maintenu constant :

- A l'échelle pilote, le FRV est appliqué en une seule étape puisque nous disposons de pilotes "mono-étagés".
- Nous avons choisi de maintenir la dérive de pression plutôt que le flux pour éviter de multiplier le nombre d'essais.

Par ailleurs, les essais en mode continu sont très lourds en terme de temps et de main d'œuvre :

- Le produit doit être disponible en continu ce qui peut être problématique sur les refontes de sucre roux qu'il faut préparer préalablement par dilution.
- La durée d'un essai est censée se rapprocher du temps de cycle de production de l'unité industrielle, généralement 22 h. Il est donc préférable d'utiliser un pilote automatisé.
- Il faut réaliser au moins un essai par FRV. Nous nous sommes donc limités aux FRV 1,6, 3 et 10.

Il est donc conseillé de débiter une étude de filtration tangentielle par des essais en mode discontinu et éventuellement poursuivre par des essais en mode continu si les résultats sont concluants. Si la filtrabilité du produit est complètement méconnue, on peut accessoirement

débuter par un essai en recyclage total. Toutefois, les informations fournies par ce type d'essai sont simplement qualitatives et donc très limitées en vue d'une application industrielle.

VII.3. CONCLUSION

Il apparaît clairement que la mise en place des technologies membranaires dans l'industrie sucrière de canne est complexe car celle-ci passe préalablement par un travail à l'échelle pilote de longue haleine compte tenu de la variabilité des produits et du nombre d'essais à réaliser en mode discontinu ou en mode continu avant le dimensionnement. La séparation membranaire permet d'améliorer la qualité du produit traité (coloration, turbidité et pureté) et les opérations situées en aval. Cependant, suite aux insuffisances de décoloration, il est nécessaire de combiner la séparation membranaire à d'autres techniques de décoloration telles que la floculation ou la décoloration sur résines adsorbantes. Une membrane ne peut simplement éliminer toutes les impuretés de la canne et conduire au sucre blanc.

Parmi les produits sucrés testés (jus de canne, refonte de sucre roux et bas-produits de la raffinerie), le jus de canne clarifié est considéré comme le produit qui se prête le mieux à la purification par filtration tangentielle. Néanmoins, à l'échelle industrielle, il faut tenir compte du contexte économique et géographique propre à chaque sucrerie et raffinerie. Plusieurs simplifications du schéma de raffinage sont envisageables en fonction du choix du positionnement des procédés membranaires dans la sucrerie ou la raffinerie :

- un raffinage du sucre roux réduit à une refonte et une cristallisation, ou une décoloration et une cristallisation lorsque le jus de canne clarifié est microfiltré sur une membrane 0,1 µm,
- un raffinage, plus "conventionnel", dans lequel les opérations d'affinage et d'épuration sont supprimées, remplacées par une ultrafiltration de la refonte de sucre roux et une décoloration sur résines.

La décoloration sur résines serait associée à une nanofiltration permettant de récupérer la saumure de régénération et de réduire le volume d'effluents polluants.

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

Cette étude s'est attachée à évaluer les utilisations potentielles de la filtration tangentielle pour améliorer et simplifier la fabrication traditionnelle du sucre de canne. Les principales impuretés gênantes liées à la canne (colorants, polysaccharides) sont éliminées tardivement dans le schéma de fabrication provoquant un transfert des impuretés de la sucrerie à la raffinerie. Face à cette purification insatisfaisante, nous avons proposé une amélioration et une simplification du schéma de raffinage du sucre roux, qui ont été exposées dans le Chapitre VII, en intégrant :

- une microfiltration du jus de clarifié sur membrane Kerasep 0,1 μm permettant de supprimer le raffinage en plaçant une décoloration avant la cristallisation ou de réduire le raffinage à une refonte et une cristallisation,
- une ultrafiltration de la refonte de sucre roux en raffinerie sur membrane Kerasep 300 kD qui éliminerait l'épuration et la chaîne bas-produit.

L'intégration des procédés membranaires pour purifier le jus de canne clarifié, la refonte de sucre roux et les égouts bas-produit assure une amélioration considérable de la qualité du produit au niveau de la turbidité. En effet, la micro/ultrafiltration permet d'éliminer plus de 95% des impuretés responsables du trouble, à savoir principalement l'amidon et les polysaccharides. De plus, l'apport de la séparation membranaire a été clairement mis en évidence au niveau de la cristallisation sur la qualité du sucre roux en terme de coloration, de turbidité et de taux de cendres. L'impact de la micro/ultrafiltration sur la qualité de la cristallisation a été identifié sur le jus de canne clarifié et sur l'égout d'affinage, révélant une réduction de la coloration et du taux de cendres de 50% du sucre par rapport au procédé traditionnel. Néanmoins, le traitement par micro/ultrafiltration n'est pas suffisant pour parvenir directement au sucre blanc car les colorants de masse molaire variable ne sont que partiellement retenus. La nanofiltration qui se révèle très efficace pour retenir les colorants des éluats de régénération à plus de 95% n'est pas envisageable sur les produits sucrés car la taille de la molécule de saccharose est trop proche de celle des petites molécules de colorants.

Pour concurrencer le procédé traditionnel de la raffinerie qui élimine 75% et 95% des colorants respectivement avant et après l'unité de décoloration, nous avons envisagé une combinaison de procédés entre d'une part la floculation et l'ultrafiltration, et d'autre part entre l'ultrafiltration et la décoloration sur résines adsorbantes. La première combinaison s'est d'ailleurs concrétisée par la mise en place d'une unité industrielle d'ultrafiltration de refontes de sucre roux prétraitées par floculation au chitosane. L'utilisation des résines de décoloration peut maintenant se développer dans la mesure où nous avons mis au point un procédé de nanofiltration de traitement des éluats de décoloration. Grâce à ce procédé qui sera prochainement appliqué industriellement, la saumure usagée est recyclée comme régénérant ce qui permet de réduire la consommation en NaCl et en eau nécessaire à la fabrication du régénérant et également de concentrer le volume d'effluents polluants dans un faible volume avec une concentration en sel réduite. Après avoir démontré l'apport qualitatif et la faisabilité technique du raffinage du sucre roux réduit à une ultrafiltration des refontes de sucres roux, une

unité de décoloration sur résines équipée d'un système de nanofiltration, il serait économiquement intéressant de faire un bilan de consommation d'eau et d'énergie et de le comparer par rapport à un raffinage traditionnel. Cela permettrait de justifier pleinement la simplification du raffinage par utilisation des procédés membranaires.

A la différence des nombreux travaux expérimentaux réalisés en filtration tangentielle, cette étude présente la particularité d'être en contact direct avec l'ensemble des contraintes industrielles du procédé de fabrication. Nous avons traité des produits à forte variabilité dans une situation proche du fonctionnement multi-étagé ou discontinu industriel en vue d'un futur dimensionnement, en utilisant des membranes de différente configuration avec différents seuils de coupure. En recherchant à optimiser les performances des procédés membranaires à l'échelle pilote, on s'aperçoit que cette optimisation génère un travail expérimental considérable. A partir de l'expérience acquise sur les différents types de produits, il serait maintenant souhaitable de prévoir les performances membranaires sur ces mêmes produits provenant d'autres sucreries et raffineries en quantifiant l'influence des paramètres critiques de la filtration tangentielle, à savoir le brix et la pureté pour les solutions sucrées. Sur la nanofiltration des éluats de régénération, nous sommes parvenus à établir une loi expérimentale permettant de calculer la surface membranaire à partir de la densité optique des éluats. Il faudrait poursuivre notre étude de micro/ultrafiltration des solutions sucrées dans cette optique.

Deux de nos études réalisées à l'échelle pilote se sont finalement concrétisées par des applications industrielles, ce qui révèle très justement l'avenir réel des procédés membranaires en sucrerie et raffinerie de canne. Il est certain que chaque sucrerie ou raffinerie est régie par un contexte économique sucrier de sorte que l'intérêt des procédés membranaires n'est pas universel mais reste propre à chaque usine.

La démarche suivie lors de cette étude pourrait être appliquée à d'autres produits, comme dans la sucrerie de betterave, et d'autres membranes, telles que les membranes organiques beaucoup plus économiques que les membranes céramiques, lorsque celles-ci supporteront des températures supérieures à 85°C sur des longues durées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- ANYANGWA E.M., KAPSEU C., ELEMVA, et MUSONGE P. (1993). The effect and removal of starch in the sugar refining industry, *International Sugar Journal*, 95, 1134, 210-213.
- BAIKOW V.E. (1967). *Manufacture and refining of raw cane sugar*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (Netherlands).
- BENNETT M. C. (1974). A new industrial process for decolorising sugar, *Chemistry and Industry*, Nov., 886-891.
- BENNETT M. C. (1990). Cane Sugar Refining-Methods of Purification, Sugar Industry Technologists' Meeting, Québec (Canada), paper 600, 85-96.
- BENTO L.S.M., SANTOS J.M. et HERVE D. (1989). Traitement intégré des éluats de régénération des unités de décoloration en raffinerie de sucre, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 7/8, 573-578.
- BENTO L.S.M. (1992). Organic and inorganic compounds influence on the sugar colourant-ion-exchange resin interaction, Sugar Industry Technologists' Meeting, Bruxelles (Belgique), paper 632, 201-220.
- BENTO L.S.M. (1993). Separation of sugar colorants through sucrose chromatography, *International Sugar Journal*, 95, 1138, 391-396.
- BENTO L.S.M. (1995). UV spectrophotometric analysis of cane sugar colorants, *Zuckerind*, 120, 19-22.
- BERGER P. D. (1975/76). Surfactants and surface activity in sugar manufacturing, *Sugar Technology Reviews*, 3, 241-273.
- BRATBY J. (1980). *Coagulation et flocculation*, Uplands Press LTD (England).
- BUBNIK Z. et KADLEC P. (1995). La solubilité du saccharose (chapitre 5), *Le saccharose: propriétés et applications*, Polytechnica, Paris (France), 106-130.
- BUCKLEY C.A., KERR C. A. et SIMPSON A.E. (1992). Small-scale tests to determine the feasibility of reverse osmosis and ultrafiltration for the treatment of industrial effluents, *Water SA*, 18, 1, 63-67.
- CARRERE H. et RENE F. (1996). Effets des paramètres opératoires sur les performances des procédés de micro- et ultrafiltration tangentiels, *Entropie*, 197, 17-32.
- CARTIER S. (1995). Nanofiltration et traitement des éluats de résines de décoloration. DEA, Institut polytechnique de Toulouse.
- CELLE R., et HERVE D. (1980). Décoloration du sirop de refonte du sucre de canne à la raffinerie de Marseille, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 7-8, 701-718.
- CHEN J.C. et CHOU C.C. (1993). *Cane Sugar Handbook*, 12th Edition. Wiley-Interscience (NY, USA).
- CHERYAN M. (1986). *Ultrafiltration handbook*. Technomic publishing company, Lancaster (PN, USA).
- CLARKE M.A. (1996). Sugarbeet and sugarcane polysaccharides, Sugar Processing Research Institute Conference, New Orleans (LA, USA), 368-388.

Références bibliographiques

- CONSTENLA D. T. et LOZANO J. E. (1997). Hollow fibre ultrafiltration of apple juice : macroscopic approach, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 30, 4, 373-378.
- CREES O.L. (1986). Pilot scale ultrafiltration of clarified juice, *Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists*, 209-213.
- CREES O.L., SENOGLES E. et WHAYMAN E. (1991). The flocculation of cane sugar muds with acrylamide-sodium acrylate copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 837-841.
- CUEILLE G. (1994). Nanofiltration mineral membranes for cane sugar refining process, *Pollutec, Membranes et Environnement*, Lyon.
- DECLoux M., BEN MESSAOUD E. et LAMELOISE M.L. (1992). Etude du couplage microfiltration tangentielle/échange d'ions en raffinerie de sucre de canne, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 7-8, 495-502.
- DECLoux M. (1996). Rapport d'habilitation à diriger les recherches.
- DE LATAILLADE J. (1994). Ultrafiltration tangentielle de sucre roux sur membranes céramiques Kerasep. Rapport de stage 3^{ème} année, ENSIA (Massy).
- DESAL (1996). *Engineers Catalog*. Documentation technique.
- DEVEREUX J.A. et CLARKE M.A. (1984). Non-sucrose components of cane sugar and efficiency of press filtration, *Sugar Processing Research Institute Conference, New Orleans (LA, USA)*, 36-59.
- DORNIER M., DECLoux M., LEBERT A. et TRYSTRAM G. (1994). Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions: Application to raw cane sugar clarification, *Journal of Food Process Engineering*, 17, 73-92.
- DORNIER M., PETERMANN R. et DECLoux M. (1995). Influence of start-up procedure on crossflow microfiltration of raw cane sugar, *Journal of Food Engineering*, 24, 213-224.
- DURANCEAU S.J., TAYLOR J.S. et MULFORD L. A. (1992). SOC removal in a membrane softening process, *Journal AWWA*, 84, 1, 68-78.
- ELGAL G.M. (1982). Minor constituents of sugar and filtration, *Sugar Processing Research Institute Conference, Atlanta (GO, USA)*, 104-118.
- ELVIN J.R. (1996). Decolourisation and clarification of sugar solutions using colour precipitants and flocculants, *Proceedings of the Workshop on Separation Processes in the Sugar Industry, New Orleans (LA, USA)*, 159-181.
- FERNANDEZ M. et FOX P.F. (1997). Fractionation of cheese nitrogen using chitosan, *Food and Chemistry*, 58, 4, 319-322.
- FREELAND D. V., RIFFER R., et PENNIMAN J.G. (1979). Electrokinetics applied to sugar refining, *International Sugar Journal*, 967, 196-199.
- FRIES W. (1982). Cane sugar decolorisation by ion exchange resin, *International Sugar Journal*, 1007, 325-328.
- GENOTELLE J. (1978). Expression de la viscosité des solutions sucrées, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 95, 747-755.

Références bibliographiques

GODSHALL M.A. (1996). Recent progress in sugar colorants, Sugar Processing Research Institute Conference, New Orleans (LA, USA), 262-305.

GRATIUS I. (1994). Analyses des refontes de sucre roux en vue de caractériser l'efficacité de la microfiltration tangentielle. DEA, Institut polytechnique de Toulouse.

GRATIUS I., DECLoux M., DORNIER M. et CUVELIER G. (1995). The determination of polysaccharides in raw cane sugar syrups: perfecting of the phenol sulfuric acid method in order to characterize crossflow filtration, *International Sugar Journal*, 97, 1159, 296-300 et 339-343.

GOODING C. H. (1991). Scale-up of membrane systems from lab data, *Journal of Membrane Science*, 62, 309-323.

HEATHERBELL D. A., SHORT J. L. et STRUBI P. (1977). Apple juice clarification by ultrafiltration, *Confructa*, 22, 5/6, 157-159.

HERVE D., LANCRENON X. et ROUSSET F. (1995). Production of refined sugar at the cane sugar mill, *Sugar y Azucar*, 5, 40-45.

HUGOT E. (1972). Handbook of cane sugar engineering. Elsevier scientific publishing company, Amsterdam (Netherlands).

ICUMSA (1994). Méthodes d'analyses. AGP Edition, Paris (France).

IMRIE F.K.E. et TILBURY R.H. (1972). Polysaccharides in sugar cane and its products, *Sugar Technologies Review*, 1, 291-355.

IRIS (1988). Institut de Recherche de l'Industrie Sucrière: Méthodes d'analyses. Editions SEP, Paris (France).

JOLLY S.C. et PRAKASH C. (1987). Removal of dextran from cane juice, *International Sugar Journal*, 89, 1066, 184-186.

JONSSON A.S. et TRAGARDH G. (1990). Fundamental principles of ultrafiltration, *Chemical Engineering Process*, 27, 67-81.

JUSCZAK J. (1996). Membrane filtration applications in the sweetener industries, Sugar Processing Research Institute Conference, New Orleans (LA, USA), 513-518.

KELLY F.H.C. et BROWN D.W. (1978/79). Thermal decomposition and colour formation in aqueous sucrose solutions, *Sugar Technologies Review*, 6, 1-48.

KISHIHARA S., FUJII S. et KOMOTO M. (1983). Elimination of color in affination syrup by ultrafiltration and decolorization of the ultrafiltrate with adsorbents, *Proceedings of the Research Society Japan Sugar Refineries' Technologists*, 32, 87-93.

KISHIHARA S., TAMAKI H., FUJII S. et KOMOTO M. (1989). Clarification of the technical sugar solutions through a dynamic membrane formed on a porous ceramic tube, *Journal of Membrane Science*, 41, 103-114.

KISHIHARA S., TAMAKI H., WAKIUCHI N. et FUJII S. (1993). Effect of ultrafiltration of factory sugar solution on growth of sucrose crystals, *International Sugar Journal*, 95, 1135, 273-277.

KUMAR R., NATH S., JAGADISH K. et SANYAL P. (1992). Various Techniques of syrup clarification in sugar industry, *Taiwan Sugar*, January-February, 24-30.

Références bibliographiques

- KWOK R.J. (1996). Production of super VLC raw sugar in Hawaii: Experience with the new NAP ultrafiltration/softening process, *International Sugar Journal*, 98, 1173, 490-496.
- LIU J., CUEILLE G., THORAVAL V., BRYERS A., MACGRATH S., SEGAL D. and KAHN R. (1997). Industrial waste water treatment in the cane sugar refining process, 3rd International Symposium, Euromembrane, Twente (Pays Bas), 447-449.
- MACDONALD S.E.M. et THOMPSON J.C. (1997). Trials on continuous ion exchange decolorisation, *International Sugar Journal*, 99, 1181, 215-224.
- MACGINNIS R.A. (1982). Beet Sugar Technology, 3rd Edition, Beet Sugar Development Foundation, Fort Collins (CO, USA).
- MANTOVANI G., VACCARI G. et SGUALDINO G. (1985). Coloring matter in sucrose crystal, 23rd General Meeting of the ASSBT, San Diego (CA, USA).
- MASUREL C. (1992). L'utilisation des techniques à membranes dans l'industrie papetière, Séminaire Applications industrielles des Techniques à Membranes, 14-15 Octobre 1992, Foulayronnes.
- MATHLOUTHI M. et GENOTELLE J. (1996). Approche moléculaire de la cristallisation du saccharose: rôle de la structure de l'eau et des interactions, AVH Symposium, 3rd symposium, Mars 1996, Reims (France), 31-44.
- MAUREL A. (1993). Techniques séparatives à membranes: osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle, *Les Techniques de l'Ingénieur*, J 2 790-796.
- MEADE J.C.P. et CHEN J.C.P. (1977). Cane Sugar Handbook, 10th Edition, John Wiley & Sons, New York (NY, USA).
- MEADOWS D.M. et WADLEY S. (1992). The recovery of brine from resin regeneration effluent by nanofiltration, *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association*, 159-165.
- MIETTON PEUCHOT M. et BEN AIM R. (1992). Improvement of crossflow microfiltration performances with flocculation, *Journal of Membrane Science*, 68, 241-248.
- NIELSEN W.K., KRISTENSEN S. et MADSEN R.F. (1982). Prospects in application of membrane filtration within the beet and cane sugar industry, *Sugar Technology Reviews*, 9, 1, 59-117.
- PATEL M.N. (1991). The potential application of membrane processes in the cane sugar industry, *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association*, 161-168.
- PATON N.H. (1992). The origin of colour in raw sugar. *Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists*, 8-17.
- PUNIDADAS (1990). Microfiltration tangentielle sur membrane minérale de produits sucrés. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Massy.
- PUNIDADAS P., DECLoux M. et TRYSTRAM G. (1990). Microfiltration tangentielle sur membrane minérale en céramique; application au traitement du sucre roux, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 7-8, 495-502.
- PUNIDADAS P., DECLoux M. et TRYSTRAM G. (1991). Computer control of a crossflow microfiltration pilot plant, *Food Control*, 7, 152-161.

Références bibliographiques

- RAMM-SCHMIDT L., TALVITIE E., TYLLI M. et LUOMA E. (1988). Experience of polystyrene and acrylic resins in two bed decolourisation systems, Sugar Industry Technologists' Meeting, Paper 570, Savannah (GO, USA), 161-179.
- RENARD C., BELLOY C., PAUWELS O. et DE BAYNAST R. (1995). Dimensionnement d'une unité de filtration tangentielle: cas du traitement des hydrolysats de blé et de chicorée, Industries Alimentaires et Agricoles, 7-8, 491-498.
- RENE F., CARRERE H. et CHAUSSON F. (1995). Theoretical approach to anticipate the performance of a multi-stage continuous filtration from batch experiments, Trans IChemE, 73, Part C, Septembre, 103-111.
- ROUSSEAU G. (1985). Coloration des masses cuites et qualité des sucres, Industries Alimentaires et Agricoles, 7-8, 665-670.
- ROUSSEAU G., ROVEL B. et METCHE M. (1990). Cristallisation et qualité des sucres, Industries Alimentaires et Agricoles, 7-8, 629-636.
- SASKA M. et LANCRENON X. (1994). Applications of continuous chromatographic separation in the sugar industry. III. Desugarization of cane molasses, International Sugar Journal, 96, 1150, 403-410.
- SASKA M. (1995). Membrane based separations and countercurrent multi-column systems for decolorization, ion-exchange and ion-exclusion: emerging technologies for the sugar industry, XXII Proceedings International Society Sugar Cane Technologists Association, Colombie (Septembre), 82-97.
- SASKA M., DECKHERR A.S. et LE RENARD C.E. (1995). Direct production of white sugar with clarification and decolorization membranes, Sugar Journal, November, 19-21 et December, 29-31.
- SCOTT C.V., CARGEL G.L. et CLARKE M.A. (1996). Anion composition of raw cane sugars, Sugar Processing Research Institute Conference, New Orleans (LA, USA), 453-456.
- SENG J.M. (1988). Chitine, chitosane et dérivés: de nouvelles perspectives pour l'industrie, Biofutur, Sept., 40-44.
- SHEAHAN J. P. (1990). Cane sugar refining-Methods of purification: Ion exchange purification processes, Sugar Industry Technologists' Meeting, Paper 600, Vancouver (Canada), 121-129.
- SHORE M., BROUGHTON N.W., DUTTON J.V. et SISSONS A. (1984). Factors affecting white sugar color, Sugar Technology Reviews, 12, 1-99.
- SHORT J. (1995). Membrane separation in food processing (chapitre 9), Bioseparation processes in food, Singh et Rizvi Editions, Marcel Dekker (NY, USA).
- SMITH P. et PATON N.H. (1985). Sugarcane Flavonoids, Sugar Technology Reviews, 12, 117-142.
- TATOUD L. (1997). Thèse en cours. Ecole Nationale Supérieure des Industries Alimentaires, Massy.
- TECH-SEP (1993). L'exacte solution en filtration tangentielle. Documentation technique.
- TECH-SEP (1996). Manuel d'utilisation et de maintenance des modules Kerasep. Documentation technique.

Références bibliographiques

TEKIC M. N., KURJACKI J. et VATAI G. (1996). Modelling of batch ultrafiltration, *The Biochemical Engineering Journal*, 61, 157-159.

TSANG W.S., GUO J.X., CLARKE M.A., GODSHALL M.A. et DOOLEY C.D. (1990). Removal of starch with amylase enzyme in cane sugar refining, *Sugar Industry Technologists' Meeting, Vancouver (Canada)*, paper 598, 55-72.

VACCARI G. (1996). Cristallisation continue par refroidissement comparée à la cristallisation par évaporation, *AVH Association, 3ème symposium, Reims*, 51-62.

VERMA S.K., SRIKANTH R., DAS S.K. et VENKIDACHALAM G. (1996). An efficient and novel approach for clarification of sugarcane juice by micro- and ultrafiltration methods, *Indian Journal of Chemical Technology*, 3, Mai, 136-139.

WADLEY S., BROUCKAERT C.J., BADDOCK L.A.D. et BUCKLEY C.A. (1995). Modelling of nanofiltration applied to the recovery of salt from waste brine at a sugar decolourisation plant, *Journal of Membrane Science*, 102, 163-175.

WHAYMAN E. (1993). Cane juice purification a review of techniques for clarification and filtration, *Revue Agricole et Sucrière de l'île Maurice*, 71, 2/3, 218-230.

WILLETT C.C. (1997). The ABC Process: Direct production of refined quality sugar from cane mixed juice, *International Sugar Journal*, 99, 1177, 7-8.

WILSON R.J. et PERCIVAL R.W. (1990). Ultrafiltration: a new alternative for the management of regenerant waste streams, *Sugar Processing Research Institute Conference, San Francisco (CA, USA)*, 116-125.

WOLSKI T. (1993). Use of synthetic organic flocculants in the treatment of sugar factory effluent, *International Sugar Journal*, 95, 327-377.

RESUME

La fabrication du sucre blanc à partir de canne à sucre nécessite une première transformation en sucrerie et une seconde en raffinerie qui s'avèrent fastidieuses. Afin d'améliorer et de simplifier le schéma traditionnel de fabrication, nous traitons le jus de canne clarifié, la refonte de sucre roux, les produits de basse pureté et les éluats de résines de décoloration par filtration tangentielle. Des essais de faisabilité en mode discontinu et en mode continu simulant le fonctionnement d'une unité industrielle de filtration tangentielle sont réalisés sur ces produits en laboratoire et sur site industriel. Plusieurs types de membranes tubulaires céramiques TECH-SEP de micro/ultra/nanofiltration sont testées.

L'intérêt de la micro/ultrafiltration du jus de canne clarifié et des bas-produits de la raffinerie est vérifié sur la qualité du sucre après cristallisation. L'ultrafiltration de la refonte de sucre roux est combinée à un prétraitement par floculation pour améliorer le taux de décoloration qui est insuffisant avec une simple ultrafiltration. Le traitement des éluats de régénération de résines de décoloration par nanofiltration sur membrane spirale organique permet de recycler la saumure usagée et de réduire le volume d'effluents polluants. A l'issue de cette étude, des simplifications du schéma de raffinage sont proposées et discutées.

Mots clés : cristallisation - décoloration - filtration tangentielle - floculation - membrane - microfiltration - mode discontinu - mode continu - nanofiltration - raffinerie de canne - résines adsorbantes de décoloration - sucrerie de canne - sucre roux - ultrafiltration

ABSTRACT

The production of white cane sugar requires a first purification in a mill and a second one in a refinery that are fastidious. In order to improve and to simplify the traditional cane sugar process, clarified cane juice, raw cane sugar remelt, low purity streams and decolorization resin regeneration effluent are treated by crossflow filtration. Laboratory-scale and pilot-plant feasibility tests are performed in a batch mode and in a feed and bleed mode to simulate the full-scale filtration system. Different ceramic tubular TECH-SEP membranes in the micro/ultra/nanofiltration range are tested.

The effect of micro/ultrafiltration on clarified juice and low purity streams is verified on the sugar quality after crystallization. Ultrafiltration on raw sugar remelt is combined to flocculation pretreatment to improve the decolorization that is found to be insufficient with ultrafiltration alone. Decolorization resin regeneration effluent is treated by nanofiltration using organic spiral-wound membrane which allows to recycle used brine and to reduce the pollutant effluent volume. Following the experimental results, new ways of cane sugar refining are proposed and discussed.

Key words : batch mode - crossflow filtration - crystallization - decolorization - feed and bleed mode - flocculation - membrane - microfiltration - nanofiltration - sugar refinery - ion-exchange decolorization resin - cane sugar mill - raw sugar - ultrafiltration