

Article

« Étude du colmatage de membranes d'osmose inverse utilisées pour la préparation des eaux de dialyse rénale »

E. Roth, B. Fabre, A. Accary et B. Faller

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 11, n° 3, 1998, p. 409-428.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705314ar>

DOI: 10.7202/705314ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Étude du colmatage de membranes d'osmose inverse utilisées pour la préparation des eaux de dialyse rénale

Study of fouling of reverse osmosis membranes
used to produce water for hemodialysis

E. ROTH¹, B. FABRE^{1*}, A. ACCARY¹ et B. FALLER²

Reçu le 14 mai 1997, accepté le 23 janvier 1998**.

SUMMARY

The use of reverse osmosis to produce ultrapure water for kidney patients is very prevalent at the present time. About 20,000 patients are treated every day in France and the annual cost of treatment is estimated at 10 thousand million French francs. The patients are provided with a permeate which in principle contains neither ions and bacteria, which can cause disease and irreversible alteration of the upper-arm articulations. After several months of utilization, the presence of a foulant deposit and biofilm proliferation is often noted on the thin layered active surface of polyamide membranes. In many cases, the membrane may become irreversibly fouled and require replacement.

The aim of this work was to determine the causes of membrane fouling at a reverse osmosis plant in "Hôpital Pasteur" (Colmar, France). First we analyzed the ion-rejection capacity of membranes and the evolution of conductivity over 200 weeks. We observed an increasing drift in conductivity, which could not be halted by cleaning and regeneration procedures. In the second phase of the study, we carried out microbiological studies at many sampling points of the ultrapure water plant in "Hôpital Pasteur". We noted a very important proliferation of bacteria downstream of the pretreatments. The activated charcoal is responsible for this problem (2.3×10^3 UFC/100 mL upstream from the activated charcoal, bed 1.1×10^5 UFC/100 mL downstream). We noted an important dysfunction in pretreatment, essentially attributable to activated charcoal (bacteria) and the resins (silica).

We performed tests with x-ray diffraction as a rapid method to determine the crystalline forms present. In the foulant deposits, we found quartz and clay. Infrared spectroscopy is useful in determining the type of organic constituents;

-
1. Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 25, rue de Chemnitz, 68200 Mulhouse. E-mail : B.Fabre@univ-mulhouse.fr.
 2. Service de Néphrologie, Hôpital Pasteur, Avenue de la Libération, 68000 Colmar.

* Correspondance.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 1999.

in our deposits we noted the presence of humic materials. The analysis of those deposits gave essentially carbon and silicium. The foulant deposits were of organic and crystalline origins.

Key-words: *reverse osmosis, membrane, foulant deposit, hemodialysis, activated charcoal.*

RÉSUMÉ

L'osmose inverse est l'élément clef de la production d'eau ultrapure servant dans la préparation du liquide de dialyse rénale. Le vieillissement des membranes d'osmose inverse se traduit par une dérive croissante de la conductivité en sortie de membrane et par une augmentation de la teneur en bactéries dans le perméat délivré en sortie d'osmose inverse, entraînant un risque de contamination pour le patient.

Les suivis en conductivité et numérations bactériennes dans la chaîne de production d'eau osmosée de l'Hôpital de Colmar (France) montre un fort dysfonctionnement au niveau des prétraitements et notamment du charbon actif, siège d'une importante prolifération bactérienne ($2,3 \cdot 10^3$ colonies pour 100 mL en amont du charbon actif, $1,1 \cdot 10^5$ pour 100 mL en aval). Une étude de corrélations entre entrée et sortie d'osmoseurs montre que la forte teneur en germes en sortie du charbon actif est directement responsable de la présence des bactéries dans le perméat.

Des tests hydrauliques effectués sur les membranes après quatre années d'utilisation intensive (6 500 heures par an), permettent d'identifier les mécanismes prépondérants de vieillissement et de colmatage des membranes utilisées à l'hôpital de Colmar (compaction, formation d'un dépôt et altération de structure).

Afin d'identifier les substances colmatantes non retenues par le prétraitement, le film colmatant est analysé par analyse élémentaire, spectrophotométrie infrarouge, diffraction X et zétamétrie, ce qui nous a permis de mettre en évidence la présence notamment d'argiles, de silice et de substances humiques.

Mots clés : *membrane, osmose inverse, colmatage, dialyse rénale, charbon actif.*

INTRODUCTION

L'osmose inverse est actuellement un des moyens les plus utilisés pour obtenir de l'eau ultrapure en milieu industriel. La conception de membrane en polyamide a débuté dans les années soixante dix (SOLTANIEH et GILL, 1981). Son utilisation en milieu hospitalier permet notamment de produire l'eau ultrapure nécessaire à la dialyse rénale (RIONDET *et al.*, 1991). Environ 20 000 malades sont dialysés journalièrement en France pour un coût global estimé à plus de 10 milliards de francs.

L'eau ultrapure sert de liquide de dilution dans la fabrication du bain de dialyse à partir d'une solution pharmaceutique concentrée. Elle doit être apyrogène et

stérile pour éviter fièvre et septicémie chez le patient et être débarrassée de la quasi totalité des ions afin de ne pas perturber la composition du bain de dialyse (MION *et al.*, 1989). Certains ions, en général inoffensifs, deviennent toxiques par effet d'accumulation chez les déficients rénaux. Il s'agit notamment du calcium (hypercalcémie aiguë), de l'aluminium (encéphalopathie aluminique), du cuivre (hémodialyse aiguë, lésions hépatiques) et du plomb (démence de dialyse). De plus, chlore et chloramines, souvent utilisés pour oxyder la matière organique, entraînent chez les dialysés l'apparition de méthémoglobinémies et d'anémies hémolytiques aiguës.

L'osmose inverse est précédée d'un prétraitement visant à protéger au maximum les membranes. Leur vieillissement et l'apparition progressive d'un film colmatant, dus, d'une part à une utilisation intensive (6 500 heures par an) (ROTH *et al.*, 1996 a) et d'autre part aux limites de l'efficacité du prétraitement, entraînent un surcoût de fonctionnement (Van BOXTEL et OTTEN, 1993) et surtout un risque non négligeable d'apparition de substances toxiques dans le perméat délivré aux patients : germes (DURHAM, 1989), endotoxines provenant de la décomposition de la membrane des bactéries présentes dans l'eau du réseau (AGUI *et al.*, 1992), ions mono et divalents,...

Le but de ce travail est, dans le cadre d'un procédé classique de traitement d'eau communément utilisé dans les hôpitaux, d'examiner les effets et la nature du vieillissement et du colmatage des membranes d'osmose inverse et d'en expliquer la cause.

Nous avons effectué sur quatre années de fonctionnement de l'installation de production d'eau ultrapure à l'Hôpital Pasteur de Colmar un suivi microbiologique et physico-chimique. Nous avons, par la suite, testé chacune des membranes utilisées à l'Hôpital de Colmar sur une installation pilote afin d'évaluer les perméabilités des membranes usées et d'identifier les mécanismes de vieillissement et de colmatage de chacune. Enfin, le dépôt colmatant a été analysé par spectrophotométrie infrarouge, diffraction X et zétamétrie afin d'en déterminer la nature. La connaissance de sa constitution peut permettre d'agir en amont des osmoseurs en proposant un prétraitement susceptible d'éliminer les sources colmatantes.

MATÉRIELS, PRODUITS ET MÉTHODES

Installation d'osmose inverse de l'Hôpital Pasteur de Colmar

La centrale de production d'eau ultrapure a été installée en 1991 par IONPURE (*figure 1*). Elle est alimentée par l'eau du réseau de la ville de Colmar. L'eau subit tout d'abord une microchloration (0,8 mg/L d'hypochlorite de sodium), puis une microfiltration sur deux filtres de 5 µm en polypropylène filamentaire (PERMO). Cette première filtration est suivie de microfiltrations sur filtres 2 µm effectuées après la cuve de stockage de l'eau chlorée puis sur filtre 0,5 µm situés après le filtre à charbon actif.

L'eau est ensuite adoucie par passage sur deux résines échangeuses de cations. Chaque adoucisseur comporte 75 litres de résines déposées sur lit de graviers (5 à 6 mm), régénérées en alternance au chlorure de sodium tous les

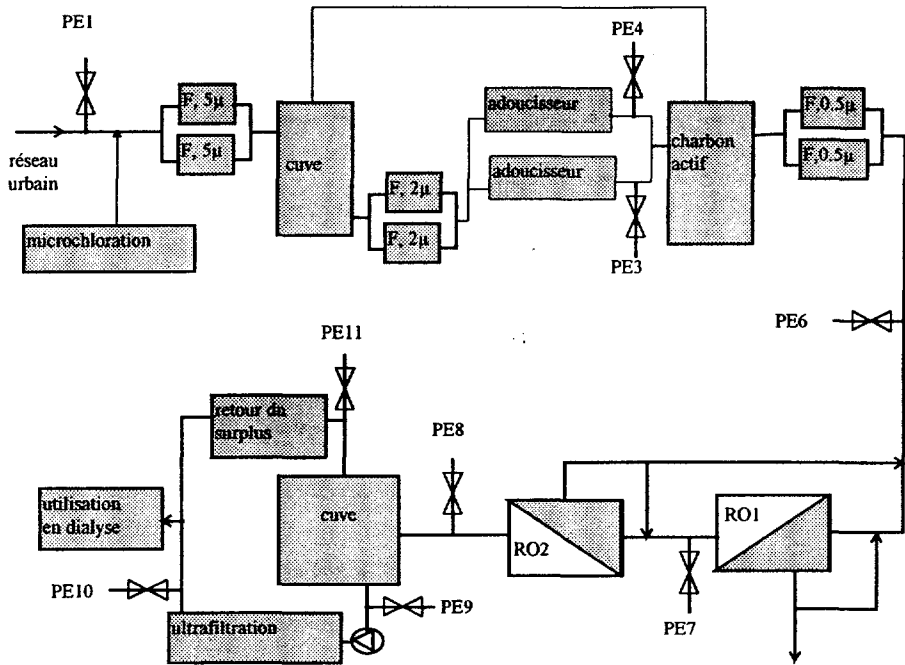


Figure 1 Centrale de production d'eau ultrapure de l'Hôpital Pasteur (Colmar). PE1 à PE10 : Points de prélèvement.

Ultrapure water plant of Hôpital Pasteur (Colmar) PE1 to PE10: Sampling points.

10 m³ d'eau traitée. Un contrôle de la dureté de l'eau est effectué toutes les 30 min en sortie des adoucisseurs.

La déchloration de l'eau est ensuite effectuée sur charbon actif en grains. Le charbon actif est lavé chaque jour à contre courant durant 45 min par l'eau adoucie, et décontaminé une fois par semaine par passage d'une solution à 200 mg/L d'hypochlorite de sodium.

L'installation regroupe deux étages d'osmose inverse montés en série (RO1 et RO2). RO1 et RO2 sont constitués respectivement de 4 modules (numérotés de 1 à 4) et 3 modules (numérotés de 5 à 7) montés en parallèle (figure 2). La pression appliquée en amont de chaque bloc d'osmoseurs RO1 et RO2 s'élève à 20 bar. Une partie du rejet provenant du premier étage d'osmose est recirculée dans son alimentation. Le perméat du premier étage alimente le second étage RO2. Le rejet provenant de RO2 est en partie recyclé dans RO1 et RO2 ou envoyé à l'égout. La qualité de l'eau biosmosée est contrôlée par un suivi quotidien de la conductivité du perméat et une numération bactérienne hebdomadaire. Les osmoseurs sont décontaminés une fois par semaine à l'acide peracétique à 0,2 %.

L'eau biosmosée est stockée puis ultrafiltrée tangentielle avant distribution aux patients. L'eau non utilisée par les patients est réinjectée dans la cuve de stockage. La boucle desservant les malades est décontaminée une fois par semaine avec une solution à 180 mg/L d'hypochlorite de sodium.

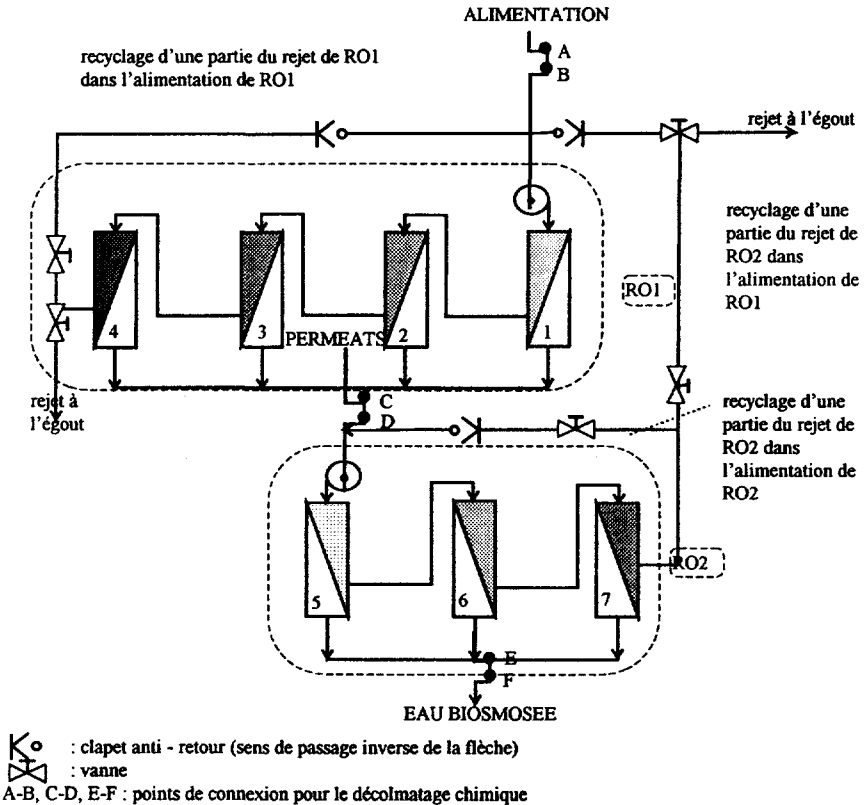


Figure 2 Schéma Hydraulique du complexe des deux osmoseurs.
Hydraulic scheme of the two reverse osmosis systems.

Installation pilote

Le pilote conçu par la société C2R (Pompertuzat, France) est de conception identique à l'installation de l'Hôpital de Colmar (*figure 3*). Il comprend :

- Une chaîne de prétraitement d'eau comprenant une microchloration à 1 mg/L d'hypochlorite de sodium, deux filtrations sur cartouches (20 μm et 5 μm), un adoucissement sur résines échangeuses d'ions, une filtration sur charbon actif en grains, puis deux filtrations sur cartouche 5 μm .
- Un module d'osmose inverse dont une partie du rejet peut être recirculée dans l'alimentation.
- Une cuve de stockage d'eau osmosée équipée d'une pompe de circulation.

Membranes d'osmose inverse

Nous avons utilisé pour la séparation des solutés des membranes asymétriques spiralées en polyamide FILMTEC TW 30-4040 dont les caractéristiques sont données par CONNELLEY et WHITMORE (1972), de surface active 6,4 m² (ROTH *et al.*, 1996a).

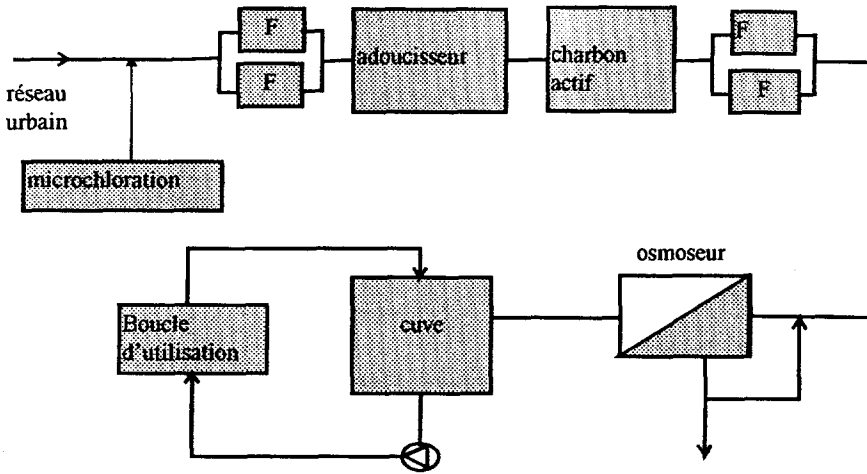


Figure 3 Pilote d'osmose inverse.
Reverse osmosis pilot plant.

Dosages des ions

Les ions présents en forte concentration massique dans l'eau du réseau sont dosés par électrophorèse capillaire WATERS QUANTA 4 000 en utilisant la technique CIA (Capillary ion Analysis). Le potentiel d'analyse est de 20 kV, le courant de 19 μ A. Le capillaire est constitué de silice fondue (0,75 μ m \times 60 cm), la détection s'effectue par lampe à vapeur de mercure à 254 nm pour les anions et à 185 nm pour les cations.

Les électrolytes utilisés comme éluants présentent une forte absorbance à la longueur d'onde sélectionnée et sont composés :

- D'un mélange de 4,6 mM en chromate de potassium et de 0,5 mM en tensio-actif OFM-OH⁻ pour le dosage des anions. Le pH est ramené à 8,1 par ajout de quelques gouttes d'acide borique.
- D'un mélange de 60 mg d'UVCAT2 (une amine), de 30 mg de tropolone (complexant bivalent permettant une meilleure séparation des ions calcium, sodium et potassium) et de 52,8 mg de 18 crown-6 ether (séparant les ions ammonium par complexation) pour la préparation de 100 mL d'électrolyte dans le cadre du dosage des cations.

Les limites de détection (ld) des ions sont de 350 ppb pour les anions et de 100 ppb pour les cations.

Numération bactérienne

La teneur en germes est déterminée après cinq jours d'incubation à 29 °C sur milieu R2A. Les teneurs sont exprimées en Unité Formant Colonie pour 100 mL (UFC/100 mL).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX – DISCUSSIONS

Notre étude, concernant le suivi en conductivité et en numération bactérienne, s'est déroulée de la première semaine de décembre 1991 (semaine 1 sur les figures 4, 5, 6 et 7) à octobre 1995 (semaine 198), date de remplacement des membranes d'osmose inverse.

Les études de corrélations sont effectuées sur deux années (septembre 1993 à septembre 1995).

Analyse ponctuelle des ions à différents endroits de la chaîne de production d'eau ultrapure

L'eau délivrée par le réseau colmarien, prélevée en PE1, est entartrante (TH proche de 30 °F) et fortement minéralisée, elle présente d'importantes teneurs en ions chlorures, calcium et hydrogénocarbonates (tableau 1).

Des prélèvements ponctuels, afin de vérifier la qualité de l'eau à chaque étape de traitement, ont été réalisés après trois ans de fonctionnement (semaine 170). Ils sont effectués à l'entrée de la chaîne de prétraitement (PE1), en sortie de chacun des adoucisseurs (PE3 et PE4), à la sortie du prétraitement (en amont du complexe d'osmose inverse) PE6, sur le perméat du premier osmoseur (PE7), sur celui du second (PE8), après l'ultrafiltration (PE10 : eau servant à la préparation du liquide de dialyse) et sur la boucle de retour de l'eau biosmosée non utilisée par les patients (PE11).

Impact du prétraitement sur la composition ionique de l'eau

Avant l'osmose inverse, seuls les adoucisseurs modifient la composition ionique de l'eau du réseau en fixant les ions calcium et magnésium et en libérant l'ion sodium. L'efficacité de l'adoucissement, E_{PEX}^i , pour l'ion i au point de prélèvement PEx s'exprime selon :

$$E_{PEX}^i = \frac{C_{PE1}^i - C_{PEX}^i}{C_{PE1}^i} \quad (1)$$

où, C_{PEX}^i , représente la concentration de l'espèce i au point de prélèvement.

E_{PEX}^i est toujours supérieur à 90 % :

$$E_{PE3}^{Ca^{2+}} = 97,2 \%, \quad E_{PE4}^{Ca^{2+}} = 96,9 \%, \quad E_{PE3}^{Mg^{2+}} = 95,7 \%, \quad E_{PE4}^{Mg^{2+}} = 91,5 \%$$

Les adoucisseurs réduisent considérablement les risques d'entartrage des membranes d'osmose inverse.

Efficacité des osmoseurs dans la réjection de substances ioniques

Étude de la conductivité de l'eau biosmosée

L'étude des concentrations des espèces ioniques prédominantes dans l'eau osmosée et biosmosée n'est pas réalisable fréquemment par les services hospi-

taliers. Cependant, une idée globale de la teneur en espèces ioniques des perméats est donnée par le suivi de la conductivité au moyen de conductimètres montés en ligne sur l'installation.

Nous avons étudié l'évolution de la conductivité en sortie de la chaîne de production d'eau de Colmar, une fois par jour (cinq jours par semaine) durant les quatre années d'utilisation des membranes (figure 4). Cette figure représente l'évolution des moyennes hebdomadaires des mesures journalières de conductivité. On constate une lente dérive de la conductivité, dès la mise en route de l'installation, jusqu'à la 165^e semaine où est effectué un décolmatage chimique. Cette dérive, bien que relativement faible (passage de 2,5 à 5,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en moyenne) traduit un lent phénomène de vieillissement des membranes.

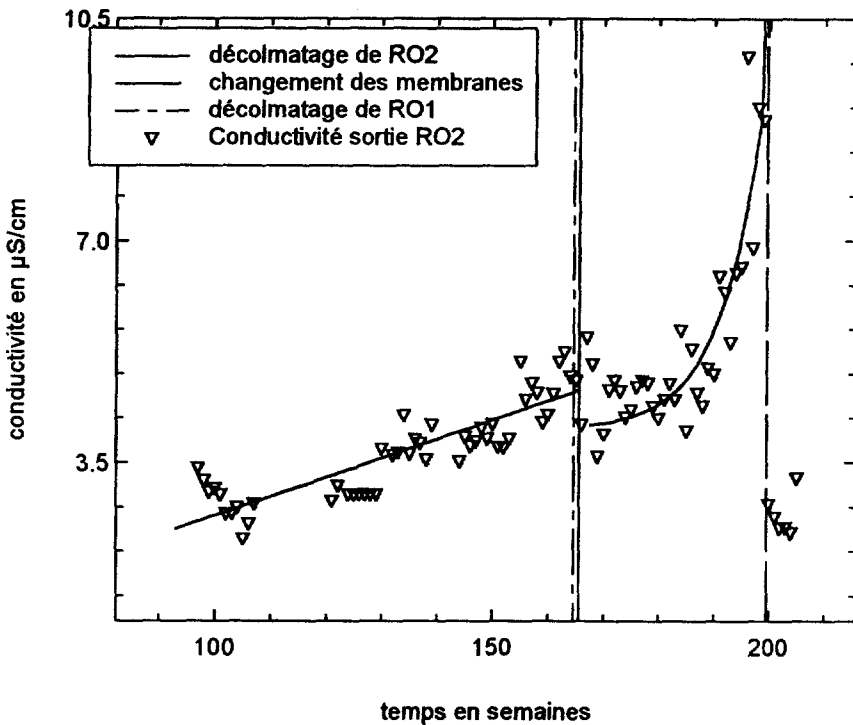


Figure 4 Suivi de la conductivité de l'eau biosmosée (PE8).
Temporal variation of the conductivity of the pure water (PE8).

Nous rappelons que les modules d'osmose inverse sont décontaminés à l'acide peracétique chaque fin de semaine lors des arrêts de production. Après 165 semaines d'utilisation, une procédure de décolmatage chimique à l'acide citrique 2 % suivie d'un lavage à l'ULTRASIL 10 (solution basique de tensio-actifs anioniques) à 1 % a été réalisée selon les recommandations de l'installateur. Cette procédure de décolmatage est considérée comme une des plus efficaces selon EBRAHIM (1994).

La figure 4 montre que la procédure de décolmatage chimique a permis d'enrayer la dérive de conductivité de l'eau biosmosée durant 30 semaines (ROTH

et al., 1996b). Ensuite, la conductivité évolue de façon quasi-exponentielle, ce qui rend inévitable le changement des membranes d'osmose inverse 8 mois après leur décolmatage, soit après quatre années de fonctionnement. Une telle dérive de la conductivité a été observée après un décolmatage tardif par DURHAM (1989).

Dosages ponctuels

Les dosages ioniques sont réalisés semaine 170, pendant la période de stabilisation de la conductivité suite à la procédure de décolmatage chimique. On constate (tableau 1), que le pouvoir de réjection des membranes d'osmose inverse après trois années d'utilisation est en général encore conforme à celui prévu initialement par le constructeur, à savoir :

- supérieur à 95 % pour les ions monovalents,
- supérieur à 98 % pour les ions divalents.

Tableau 1 Titres en mg·L⁻¹ des éléments minéraux dans la chaîne de production d'eau ultra pure de l'Hôpital Pasteur.

Table 1 Concentrations (mg·L⁻¹) of mineral elements in the ultrapure water plant of Hôpital Pasteur.

	PE1	PE3	PE4	PE6	PE7	PE8	N	E (%)	PE10	PE11
Cl ⁻	166,7	183	183	182	< ld	< ld	< 50,0	> 99,8	< ld	< ld
SO ₄ ²⁻	41,1	39,2	39,4	38,4	< ld	< ld	< 50,0	> 99,1	< ld	< ld
NO ₃ ⁻	16,4	16,0	15,7	16,4	0,6	< ld	< 10,0	> 97,9	< ld	< ld
HPO ₄ ²⁻	0,7	0,7	0,8	0,8	< ld	< ld	< 5,0	> 56,2	< ld	< ld
K ⁺	2,0	2,7	5,2	4,5	0,5	0,5	< 20	88,9	0,2	0,2
Ca ²⁺	109,0	3,0	3,4	3,6	0,2	0,1	< 2,0	97,2	0,2	0,2
Na ⁺	26,7	130,0	128,8	133,7	2,1	0,7	< 50,0	99,5	1,6	1,3
Mg ²⁺	16,4	0,7	1,4	0,7	< ld	< ld	< 2,0	> 85,7	< ld	< ld

N : norme pharmacopée (janvier 1993) concernant l'eau pour hémodialyse.

$$E = \frac{C_{PE6}^i - C_{PE8}^i}{C_{PE6}^i}$$

E : efficacité de la double osmose inverse définie pour chaque espèce ionique i :

Seule une diminution des performances de réjection du complexe d'osmose inverse pour les ions potassium et calcium est observée (respectivement 88,8 % et 97,2 % de réjection). Cependant, les teneurs de ces ions décelés dans l'eau osmosée et biosmosée sont inférieures à celles exigées par la pharmacopée française (tableau 1).

Un étage d'osmose inverse suffit à fournir une eau de qualité ionique satisfaisante.

Qualité bactériologique

Les analyses microbiologiques sont effectuées une fois par semaine sur l'eau du réseau (PE1) (figure 5), à la sortie du charbon actif (PE6) (figure 6), en aval du premier bloc d'osmose inverse RO1 (PE7), en aval du second bloc (PE8) (figure 7) et après ultrafiltration (PE10). Les analyses sont exploitées sur une période de deux ans entre les semaines 40 et 140.

Les corrélations entre les différents teneurs en germes en entrée $x(t)$ et sortie $y(t)$ des prétraitements et de chaque étage d'osmose inverse RO1 et RO2 sont étudiées. Les signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont normés en ramenant l'aire sous les courbes à l'unité et décalés de manière à ce que leur moyenne soit nulle. Ainsi tout pic qui apparaît dans les corrélations indique une périodicité probable entre les croissances de populations bactériennes.

La fonction de corrélation entre une entrée et une sortie pour un décalage de τ semaines est définie par :

$$\Gamma_{x, y(\tau)} = \int_{T=100} x(t) \cdot y(t + \tau) dt \quad (2)$$

Le graphe de la figure 8 présente les corrélations pour τ semaines de décalage entre entrée et sortie du système défini (i.e. prétraitement, premier bloc d'osmoseurs ou second bloc d'osmoseurs). Une valeur forte du coefficient de corrélation à un instant τ signifie que l'effet de l'entrée se retrouve en sortie après τ semaines. Cette méthode permet de mettre en évidence l'existence probable de liens entre entrée et sortie d'un système (GELB *et al.*, 1974).

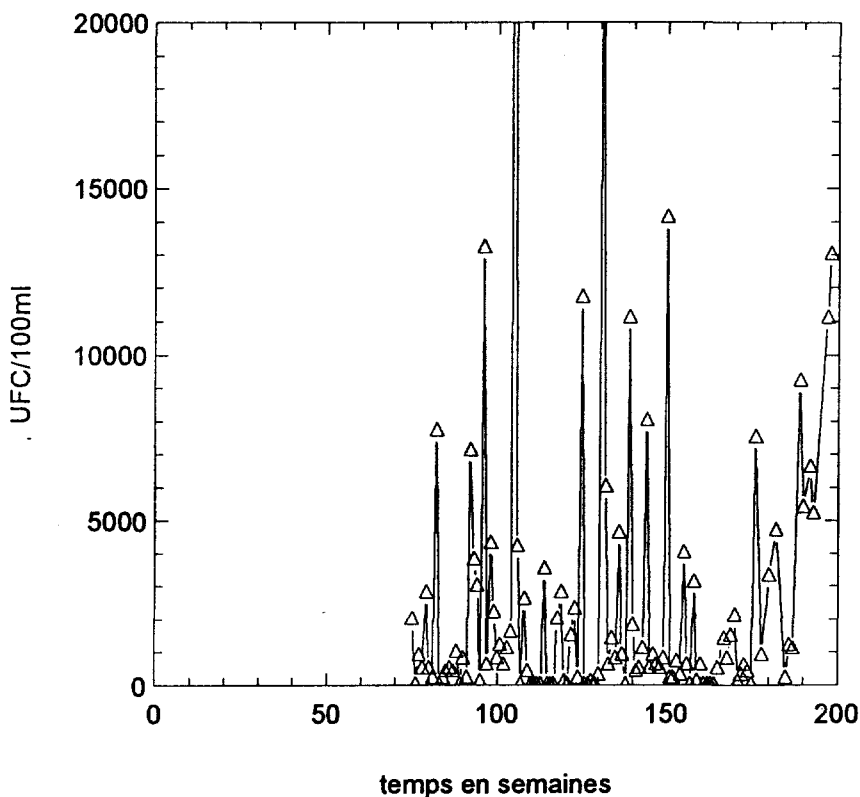


Figure 5 Numération bactérienne en entrée de l'installation (PE1).
Bacteria enumeration at the entrance of reverse osmosis plant (PE1).

Impact du prétraitement sur la bactériologie

En PE1 (eau du réseau), la teneur en germes s'élève en moyenne à $2,3 \cdot 10^3$ UFC/100 mL (figure 5). En sortie du prétraitement (PE6), la teneur en germes passe à $1,1 \cdot 10^5$ UFC/100 mL. Le fort accroissement de la population bactérienne en PE6 (figure 6) est dû à un développement bactérien au niveau du charbon actif et ce, malgré les lavages journaliers et la décontamination hebdomadaire subis par le charbon actif. Le CHEVALLIER *et al.* (1984) ont en effet montré que les bactéries adsorbées sur le charbon actif sont plus résistantes au chlore que des bactéries libres.

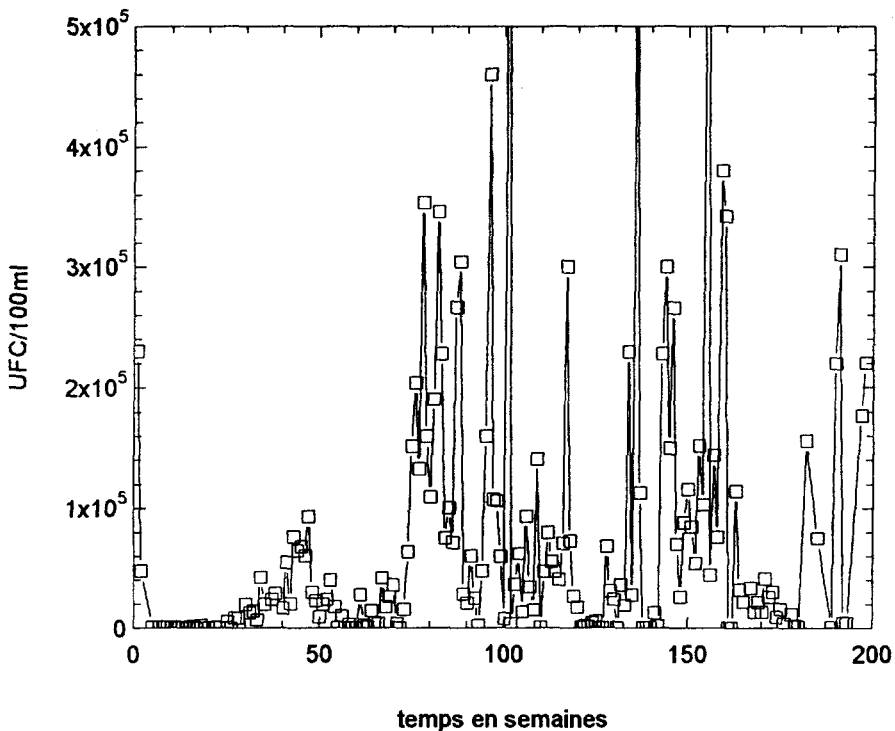


Figure 6 Numération bactérienne en sortie des prétraitements (PE6).
Bacteria enumeration after pretreatment (PE6).

Nous ne notons pas d'influence de la température sur la prolifération bactérienne. Les pics intenses n'apparaissent pas uniquement en période estivale contrairement aux résultats obtenus par LAURENCE et LAPIERRE (1995). L'injection de chlore en PE1 limite la prolifération bactérienne jusqu'au charbon actif.

La corrélation entre la teneur en germes dans l'eau d'alimentation de la centrale (PE1) et celle en sortie du charbon actif (PE6) est très faible (figure 8) : le maximum de corrélation est obtenu pour 5 semaines de décalage. Le charbon est donc le siège d'un développement bactérien totalement indépendant de la teneur en germes présente dans l'eau du réseau.

La prolifération bactérienne à la surface de la membrane étant proportionnelle au nombre de bactéries en suspension présentes dans l'eau d'alimentation des osmoseurs (FLEMMING et SCHAULE, 1988), les germes retrouvés en PE6 vont contribuer au colmatage des membranes d'osmose inverse.

Impact de l'osmose inverse sur les teneurs en germes

L'osmose inverse est un des traitements les plus efficaces pour obtenir une eau pure à tous les points de vue (LAURENCE et LAPIERRE, 1995). En effet, les teneurs moyennes en germes passent de $1,1 \cdot 10^5$ UFC/100 mL à l'entrée du complexe d'osmose (PE6) à $2,3 \cdot 10^3$ UFC/100 mL en PE 7 et à 50 UFC/100 mL en PE8. L'ensemble des deux osmoseurs permet un abattement des germes d'environ un facteur 2 000. La norme pharmacopée tolérant 100 UFC/100 mL, l'eau délivrée aux dialysés rénaux, bien qu'ayant une qualité en constante dégradation est toujours conforme. Les procédures hebdomadaires de décontamination et la procédure de décolmatage chimique n'enrayent pas, bien au contraire la dérive croissante de la teneur en germes de l'eau biosmosée (figure 7). Il faut cependant préciser que l'ultrafiltration tangentielle permet d'obtenir une eau quasi exempte de germes (0,5 UFC/100 mL) en PE10.

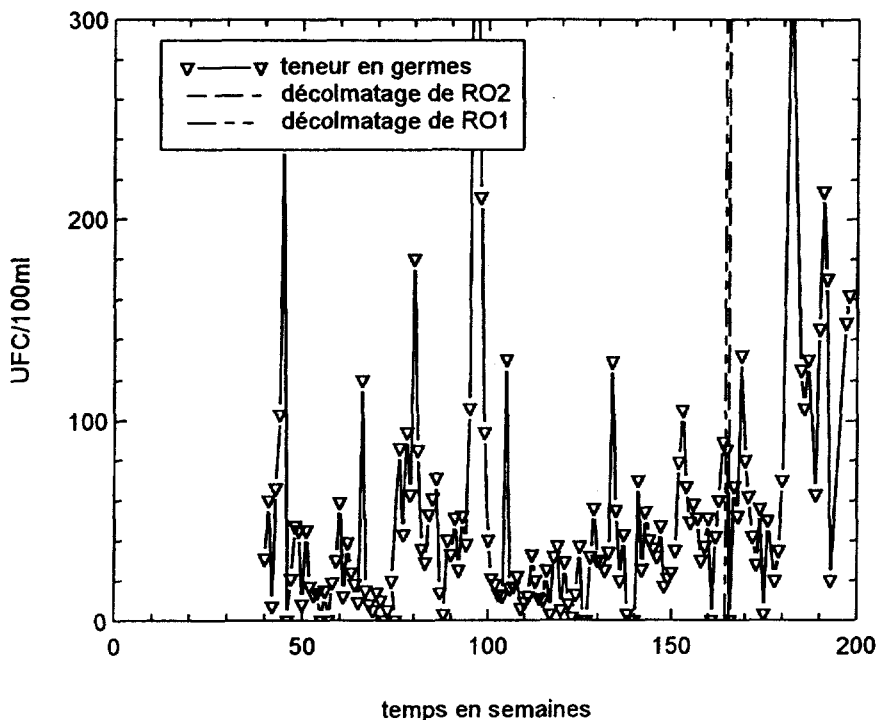


Figure 7 Suivi bactériologique en sortie des osmoseurs (PE8).
Bacteria enumeration after the reverse osmosis plant (PE8).

Une forte corrélation (figure 8) existe entre les entrées et sorties de chaque bloc d'osmoseurs (i.e. entre PE6 – PE7 et PE7 – PE8) pour zéro et une semaine

de décalage, nous en déduisons que la forte teneur en germes en sortie de charbon actif (PE6) est directement responsable de la présence de germes dans l'eau biosmosée (PE8).

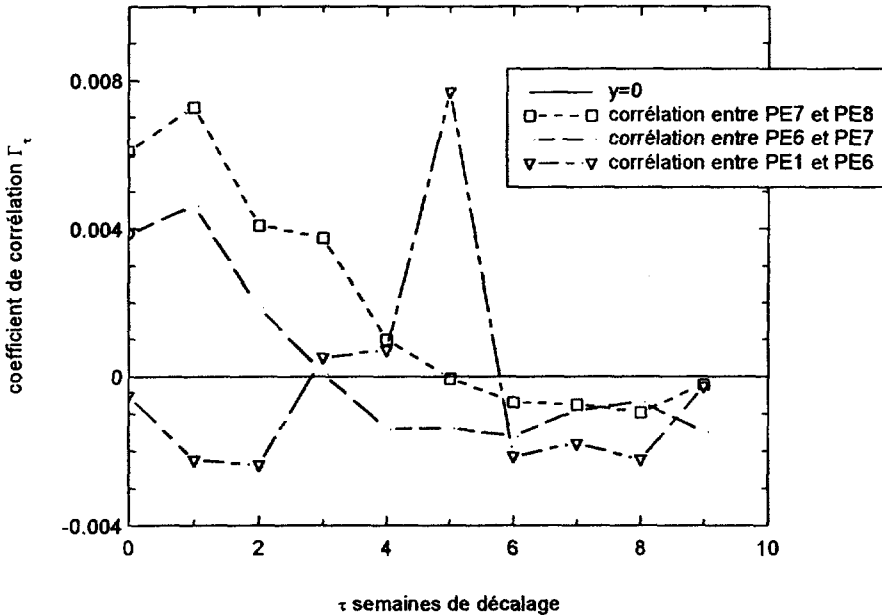


Figure 8 Numération bactérienne : Corrélations entrée-sortie.
Bacteria enumeration : correlations between input and output.

Tests sur pilote

Après quatre années de service, les membranes de la centrale de production d'eau ultrapure de l'hôpital de Colmar sont changées et nous en avons étudié les propriétés hydrauliques individuelles. Les débits de perméation Q_p , à température fixée ($T = 13^\circ\text{C}$), sont mesurés pour des pressions d'alimentation de 10 à 16 bar (figure 9). L'expérience est également réalisée avec une membrane neuve.

De l'expression du débit de perméation en fonction de la perte de charge à travers la membrane (DICKSON *et al.*, 1992) :

$$Q_p = A \cdot S \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3)$$

nous déduisons la valeur du coefficient de perméabilité A (en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) de l'eau pure à travers la membrane (tableau 2).

Dans l'équation (3), ΔP et $\Delta \pi$ représentent respectivement la pression transmembranaire et la pression osmotique transmembranaire exprimées en Pascal et S la surface de perméation de la membrane exprimée en m^2 .

La perméabilité d'une membrane (tableau 2) à température constante est fonction de sa position dans le complexe d'osmose (RO1 ou RO2). Les membranes étant alimentées par une eau de qualité différente, le colmatage ne les

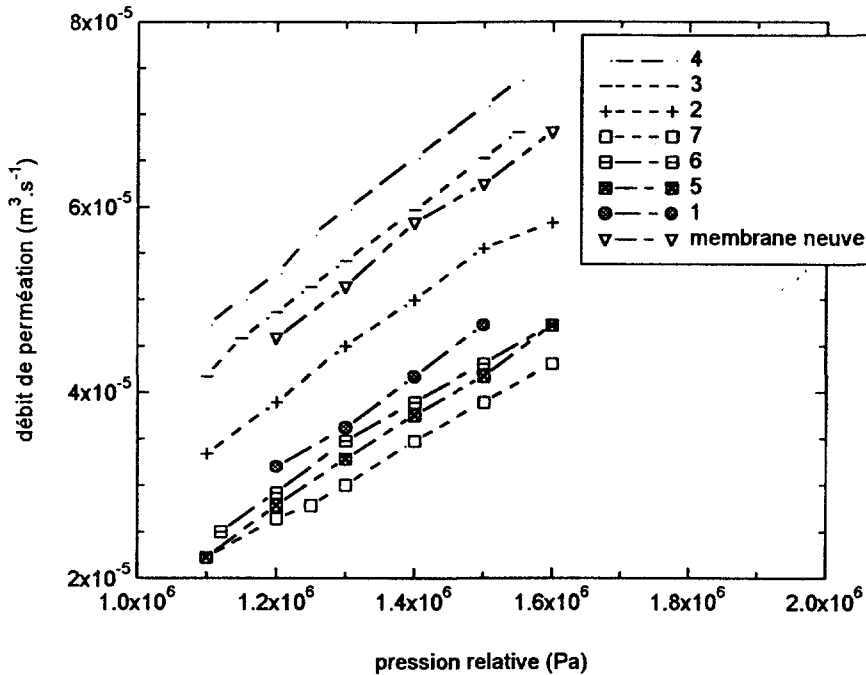


Figure 9 Perméabilité des membranes en fonction de la pression appliquée.
Membrane permeability as a function of applied pressure.

Tableau 2 Perméabilités des membranes.

Table 2 *Membrane permeabilities.*

Membrane	1	2	3	4	5	6	7	Neuve
Perméabilité × 10 ¹² m ³ · m ⁻² · s ⁻¹ · Pa ⁻¹	8,0	8,0	8,9	9,2	7,6	7,2	6,6	8,7

affecte pas de la même façon. Il existe plusieurs mécanismes pour expliquer le colmatage (KIMURA, 1995) : un des principaux consiste en la compaction d'une couche de substrat sur la membrane qui, imposant une résistance supplémentaire au passage du fluide (Mc DONOGH *et al.*, 1994), conduit à une diminution de la perméabilité de la membrane au solvant. D'autre part, la compaction de la membrane due à l'application d'une pression élevée, provoque une diminution de la perméabilité de la membrane (BAL, 1992). Un mécanisme antagoniste concerne l'élargissement de la taille des pores et affecte la nature chimique des membranes. La biocorrosion en est principalement son origine (RIDGWAY, 1988 ; SINCLAIR, 1982). Elle entraîne une augmentation de la perméabilité de la membrane au solvant.

Apparition d'un dépôt, compaction de la membrane et modification de la structure de la membrane sont les trois principaux mécanismes, qui interviennent en proportions diverses, pouvant entraîner soit une augmentation, soit une diminution globale de la perméabilité.

L'estimation de la perméabilité A des sept membranes colmatées nous permet d'identifier les phénomènes prépondérants, décrits ci-dessus. Dans le premier groupe d'osmoseurs RO1, les deux premières membranes (1 et 2) ont une perméabilité inférieure à celle d'une membrane neuve, les matières en suspension entraînées par convection y étant plaquées. Formation d'un dépôt et compaction sont majoritaires. Pour les deux suivantes, les perméabilités sont supérieures à celle d'une membrane neuve : même si un dépôt est formé, la structure des membranes semble être fortement altérée.

Les membranes du second bloc RO2 ont une perméabilité inférieure à celle d'une membrane neuve. Dépôt et compaction de la membrane sont les phénomènes majoritaires. Ces membranes, qui sont alimentées par le perméat du premier bloc où les matières en suspension et organiques dissoutes de l'eau ont été éliminées à 99 %, sont moins exposées au colmatage.

Analyse du dépôt colmatant

L'analyse du dépôt membranaire étant destructive, une idée de la nature des substances colmatante peut être révélée, soit par analyse de l'eau d'alimentation de l'osmoseur, soit par analyse (elle aussi destructive) du dépôt d'un préfiltre (EBRAHIM, 1994). Disposant de sept membranes usagées, une caractérisation du colmatant de la première membrane du premier bloc est entreprise selon les méthodes d'analyse décrites dans la littérature (AMJAD *et al.*, 1988 ; BUTT *et al.*, 1995 ; LEGER et HAWKER, 1987).

Analyse élémentaire

Les composés les plus fréquemment trouvés dans le film colmatant sont la silice, le carbone, l'aluminium et le fer (*tableau 3*). La forte teneur en silice dans le dépôt s'explique par les quantités importantes en entrée de la centrale (8 à 11 mg·L⁻¹ en silice) et la présence d'un lit de silice au niveau des adoucisseurs.

Tableau 3 Analyse élémentaire (% massique) du dépôt colmatant.

Table 3 Elementary composition of the foulant deposit.

Élément	Échantillon 1	Échantillon 2
Si	18,11	17,33
C	15,43	13,2
Al	4,35	4,66
Fe	3,23	3,39
H	1,9	1,7
Na	1,18	1,22
N	0,84	0,97
Mg	0,7	0,76
Ca	0,62	0,61
K	0,59	0,6
S	0,49	0,31
Zn	0,34	0,35
Pb	0,26	0,21
P	0,12	0,13
Cu	0,06	0,07
Si	18,11	17,33
C	15,43	13,2

Les très faibles teneurs en ions calcium et magnésium sont une conséquence de la présence de l'étage d'adoucissement en amont des osmoseurs.

L'essentiel du carbone présent est d'origine organique, les faibles teneurs en calcium et magnésium excluant la présence de carbonates. La diffraction X a permis de vérifier cette hypothèse.

La teneur en oxygène dans les échantillons, 35 à 40 %, correspond à des teneurs en oxygène observées pour des dépôts colmatants relevés dans la littérature (LEGER et HAWKER, 1987). Dans notre étude, cette dernière valeur est estimée en attribuant 20 % d'oxygène à la silice (SiO_2). D'autre part, dans les substances humiques (SCHULTEN et SCHNITZER, 1993) et dans les bactéries, la proportion massique d'oxygène est proche de celle du carbone ; nous pouvons donc attribuer 15 % d'oxygène à la matière organique.

Techniques spectrales

Spectrophotométrie Infrarouge

Les spectres obtenus par spectrophotométrie infrarouge à Transformée de Fourier sont similaires à ceux obtenus sur les substances humiques extraites d'eau de surface par AYELE *et al.* (1993). On retrouve sur le spectre de nos échantillons la bande intense des vibrations OH à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ et surtout les bandes situées vers $1\,080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations Si-O. La présence de silice avait déjà été mise en évidence par l'analyse élémentaire.

Diffraction X

Les spectres diffraction X confirment la présence de silice cristallisée sous forme de quartz, mise en évidence lors de l'analyse élémentaire et par spectrophotométrie infrarouge. Le dépôt semble être également constitué de kaolinite et d'illite (*figure 10*). La résolution insuffisante du spectre laisse malgré tout entrevoir la présence d'espèces amorphes (silice amorphe).

Zétamétrie

L'étude par zétamétrie révèle la présence de populations colloïdales de potentiel zêta négatif. La courbe de potentiel zêta en fonction du pH que nous avons obtenu est caractéristique de celles de particules d'argiles, de silice et de silicate d'alumine, espèces dont les groupements Al-OH et Si-OH s'ionisent avec une augmentation du pH (*figure 11*).

Les substances humiques par ionisation des groupements carboxyles et hydroxyyles diminuent également la valeur du potentiel zêta.

Conclusions

L'analyse du dépôt révèle sa nature minérale (silice et argile), organique (acides humiques) et colloïdale. Les interactions membrane - substances humiques - colloïdes jouent un rôle déterminant dans le colmatage des membranes d'osmose (BACCHIN *et al.*, 1995). Sa composition est directement à relier avec les faiblesses du prétraitement.

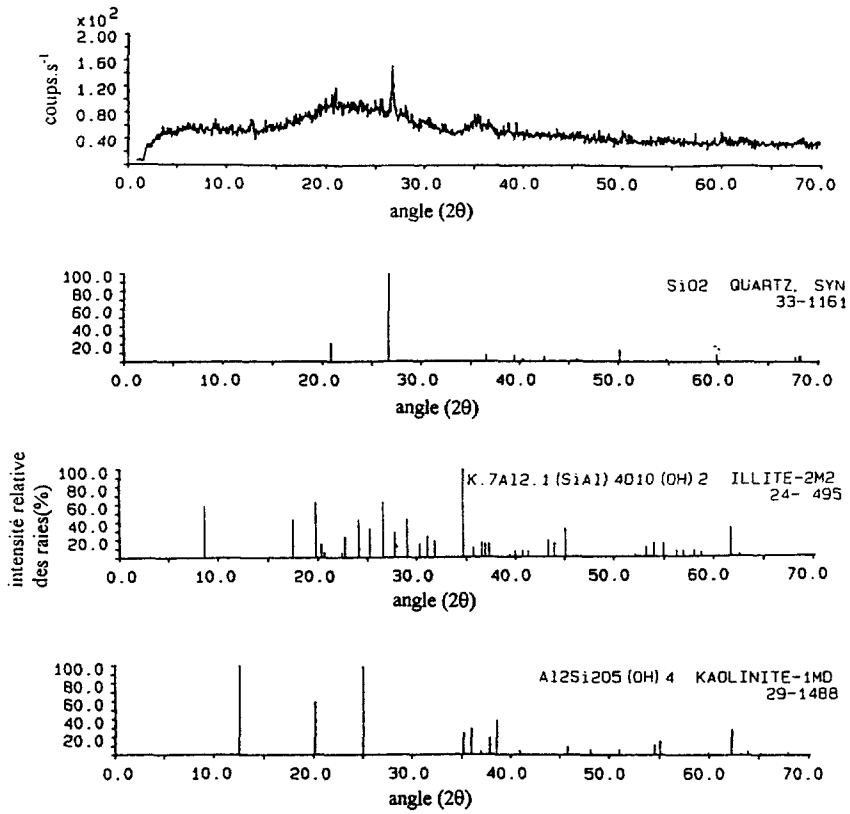


Figure 10 Spectre diffraction X du dépôt colmatant.
X-ray diffraction spectrum of the foulant deposit.

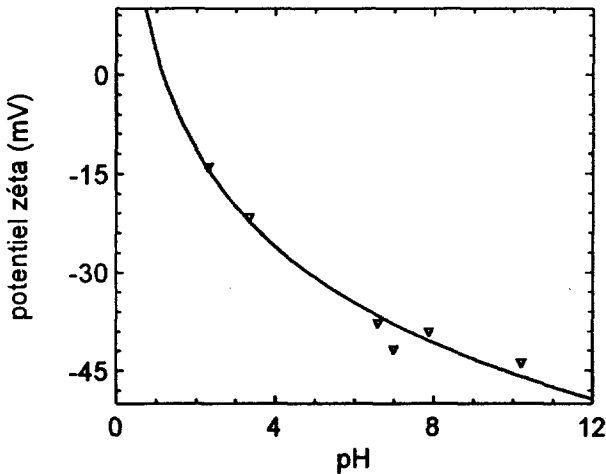


Figure 11 Évolution du potentiel zéta des particules du dépôt en fonction du pH.
Changes in zeta potential of particles as a function of pH.

CONCLUSION

L'étude du colmatage des membranes d'osmose inverse utilisées dans le service de néphrologie de l'Hôpital Pasteur indique la présence d'un film colmatant de nature organique et colloïdale. Le biofilm est la conséquence directe des faiblesses du prétraitement :

- La présence d'un lit de graviers dans les adoucisseurs enrichit l'eau d'alimentation des osmoseurs en silice.

- Le charbon actif présent en fin du prétraitement est à l'origine de la prolifération bactérienne à la surface des membranes d'osmose, prolifération qui n'est enrayée ni par les désinfections hebdomadaires, ni par l'essai de décolmatage chimique. La qualité de l'eau d'alimentation des complexes d'osmoseurs entraîne donc une présence de bactéries dans le perméat, déjà constatée par LEGER et HAWKER (1987) ainsi que le développement d'un biofilm colmatant à la surface des membranes d'osmose inverse (FLEMMING et SCHAULE, 1988).

Il serait judicieux d'éviter la présence de l'étage microchloration-charbon actif dans le prétraitement. Il pourrait être remplacé par une décontamination de l'eau d'alimentation par UV. Un tel traitement devrait éviter une augmentation de bactéries par rapport celles présentes dans l'eau du réseau. Ainsi leur destruction permettrait de réduire les risques de contamination des patients.

Après avoir réalisé l'identification physico-chimique du film colmatant et appréhendé les phénomènes de transport à travers la membrane, nous envisageons par la suite d'étudier la modélisation de l'écoulement à travers des membranes neuves et colmatées dans le but de réaliser un « guide » d'entretien des membranes destiné aux utilisateurs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Hôpital Pasteur de Colmar et l'AURAL (Association des Utilisateurs du Rein Artificiel d'Alsace) pour le soutien financier apporté à cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGUI W., KAMATA C., ABE M., OGINO K., 1992. Removal of endotoxins from water by a reverse osmosis membrane. *J. Anti-bact. Antifung. Agents*, 20, 12 : 623-628.
- AMJAD Z., ISNER J.D., WILLIAMS R.C., 1988. The role of analytical techniques in solving reverse osmosis fouling problems. *Ultrapure Water*, july/august.
- AYELE J., FABRE B., MAZET M., 1993. Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. *Revue des Sciences de l'Eau*, 6, 381-394.
- BACCHIN P., AIMAR P., SANCHEZ V., 1995. Model for colloidal fouling of membrane. *AIChE J.*, 41, 2 : 368-376

- BAL A. S., 1992. Effect of operating pressures on reverse osmosis membrane properties. *Indian J. Environ. Hlth.*, 34, 3: 200-208.
- BUTT F.H., RAHMAN F., BADURUTHAMAL U., 1995. Identification of scale deposits through membrane autopsy. *Desalination*, 101, 219-230.
- CONNELLY E.J., WITHMORE H.B., 1972. Capabilities of reverse osmosis in water treatment applications. Joint Power Generation Conference, Boston.
- DICKSON J.M., SPENCER J., COSTA M.L., 1992. Dilute singles and mixed solute systems in a spiral wound reverse osmosis moduls. Part 1: Experimental data and application of the model. *Desalination*, 89, 63-88.
- DURHAM M.L., 1989. RO Pretreatment. Biological growth control problem in RO systems. *Ultra Pure Water*, 9, 30-37.
- EBRAHIM S., 1994. Cleaning and regeneration of membranes in desalination and waste water applications: State of the art. *Desalination*, 96, 225-238.
- FLEMMING H.C., SCHAULE G., 1988. Biofouling on membranes. A microbiological approach. *Desalination*, 70, 95-119.
- GELB A., KASPER J.F., NASH R.A., PRICE C.F., SUTHERLAND A.A., 1974. Applied optimal estimation. The MIT press, Cambridge and London.
- KIMURA S., 1995. Analysis of reverse osmosis membrane behaviors in a long-term verification test. *Desalination*, 100, 77-84.
- LAURENCE R.A., LAPIERRE S.T., 1995. Quality of hemodialysis water: a 7-year multicenter study. *American Journal of Kidney Diseases*, 25, 5: 738-750.
- Le CHEVALLIER M.W., HASENHAUER T.S., CAMPER A.K., Mc FETERS G.A., 1984. Disinfection of bacteria attached to granular activated carbon. *Applied and Environmental Microbiology*, nov.: 918-923.
- LEGER J.P., HAWKER L.P., 1987. The composition and structure of reverse osmosis foulant deposits formed from raw water board water: A preliminary investigation. *Desalination*, 61, 137-158.
- Mc DONOGH R., SCHAULE G., FLEMMING H.C., 1994. The permeability of biofouling layers on membrane. *J. Mbr. Sci.*, 87, 199-227.
- MION C.M., CANAUD B., GARRED L.J., STEC F., NGUYEN Q.V., 1989. Sterile and pyrogen-free bicarbonate dialysate: A necessity for hemodialysis today. *Actualités Néphrologiques de l'Hôpital Necker*. Flammarion Médecine-Sciences: 275-314.
- RIDGWAY H.F., 1988. Microbial adhesion and biofouling of reverse osmosis membranes. In: Parekh B.S. (ed) *Reverse osmosis technology: applications for high-purity water production*. Marcel Dekker, New York, Basel: 429-481
- RIONDET G., LUA E., CERTAIN B.M., 1991. La pharmacie centrale des hôpitaux et l'osmose inverse: 20 années d'expérience. *STP Pharma pratiques*, 1(2), 187-190.
- ROTH E., FABRE B., ACCARY A., PRADO G., 1996a. Colmatage des membranes d'osmose inverse utilisées pour la préparation d'eau ultrapure en dialyse rénale. Étude des performances hydrauliques et de la nature du film colmatant. 12^e Journées Informations Eaux, Poitiers, 18-20 septembre.
- ROTH E., FABRE B., ACCARY A., PRADO G., FALLER B., GROB S., 1996b. Étude du colmatage des membranes d'osmose inverse. Application à la dialyse rénale. COMAGEP II, Djerba, Tunisie. Editions de l'ENIG, Tome II, 2^e partie: 658-661.
- SCHULTEN H.R., SCHNITZER M., 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29-30.
- SINCLAIR N.A., 1982. Microbial degradation of reverse osmosis desalting membranes, Operation and maintenance of the Yuma desalting test facility, Vol. IV, US Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Yuma, Arizona.
- SOLTANIEH M., GILL N.W., 1981. Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chem. Eng. Commun.*, 12, 279-363.
- Van BOXTEL A., OTTEN Z.E.H., 1993. New strategies for economic optimal membrane fouling control based on dynamic optimization. *Desalination*, 90, 363-377.