



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *INSA Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *Jean-Pierre Méricq*
Le 9 décembre 2009

Titre : *Approche intégrée du dessalement d'eau de mer :
Distillation membranaire sous vide pour la réduction des rejets salins et possibilités de
couplage avec l'énergie solaire*

JURY

José Sanchez Marcano - Directeur de recherche à l'IEM de Montpellier (France)
Slimane Gabsi - Professeur à l'ISBS de Sfax (Tunisie)
Michel Meyer - Professeur à l'ENSIACET de Toulouse (France)
Alessandra Criscuoli - Chargée de Recherche à l'ITM-CNR de Rende (Italie)
Jérôme Leparc - Ingénieur de recherche à Veolia Anjou Recherche (France)
Christopher Buckley - Professeur à l'Université du KwaZulu-Natal (Afrique du Sud)
Corinne Cabassud - Professeure à l'INSA de Toulouse (France)
Stéphanie Laborie - Maître de conférences à l'INSA de Toulouse (France)

Ecole doctorale : *Ecole doctorale MEGeP*

Unité de recherche : *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)*

Directeur(s) de Thèse : *Corinne Cabassud et Stéphanie Laborie*

Rapporteurs : *José Sanchez Marcano et Slimane Gabsi*

THESE

Présentée à l'

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES de TOULOUSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Ecole Doctorale MEGeP

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

par

Jean-Pierre MERICQ

Ingénieur de l'INSA de Toulouse

***Approche intégrée du dessalement d'eau de mer :
Distillation membranaire sous vide pour la réduction
des rejets salins et possibilités de couplage avec
l'énergie solaire***

Soutenue le 9 décembre 2009 devant le jury composé de

José Sanchez Marcano	Directeur de recherche à l'IEM, Montpellier (France)	Rapporteur
Slimane Gabsi	Professeur à l'ISBS, Sfax (Tunisie)	Rapporteur
Michel Meyer	Professeur à l'ENSIACET, Toulouse (France)	Président
Alessandra Criscuoli	Chargée de recherche à l'ITM-CNR, Rende (Italie)	Examineur
Jérôme Leparc	Ingénieur recherche à Véolia Anjou Recherche (France)	Examineur
Christopher Buckley	Professeur à l'Université du KwaZulu-Natal (Afr. du Sud)	Invité
Corinne Cabassud	Professeure à l'INSA, Toulouse (France)	Directrice
Stéphanie Laborie	Maître de Conférences à l'INSA, Toulouse (France)	Co-directrice

*Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)
LISBP, UMR5504 CNRS, UMR792 INRA, INSA Toulouse*

Ecole Doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés (MEGeP)

A l'échelle cosmique, l'eau est plus rare que l'or

Hubert Reeves

Not in knowledge is happiness, but in the acquisition of knowledge.

Edgar Allan Poe, The Power of Words

There is nothing like looking, if you want to find something. You certainly usually find something, if you look, but it is not always quite the something you were after

J.R.R. Tolkien, Bilbo le Hobbit

RESUME :

Le problème de pénurie en eau potable se pose encore de nos jours dans de nombreux pays. Du fait de l'importance de la ressource en eau présente dans les océans, la solution du dessalement de l'eau de mer est en constant progrès. Ce dessalement se fait actuellement majoritairement par osmose inverse. Cependant, ce procédé membranaire est limité en facteur de concentration en raison de la pression osmotique de l'eau de mer qui augmente avec la concentration en sels. Il en résulte des volumes importants de rejets salins dans l'eau de mer ce qui perturbe l'équilibre du milieu naturel. Une approche originale a été proposée dans le cadre du projet européen MEDINA afin de réduire ces rejets. Il s'agit de l'utilisation du procédé de distillation membranaire sous vide (DMV) au sein d'une filière intégrée d'OI. En effet, la DMV permet d'opérer à de fortes concentrations en sels et elle peut également être couplée avec l'énergie solaire dans un objectif d'économie d'énergie.

La démarche adoptée dans cette étude consiste à étudier l'utilisation de la DMV pour des eaux très concentrées en sels, à la fois des eaux synthétiques mais aussi des eaux réelles (eaux de mer et rétentats d'osmose inverse). Une double approche à la fois expérimentale (à l'aide d'un pilote à échelle laboratoire) et théorique (par un outil de modélisation) a été utilisée.

Les résultats ont montré l'intérêt de la DMV pour la surconcentration des rétentats d'OI. En effet, la DMV peut travailler à des fortes concentrations en sels jusqu'à 300 g.L^{-1} tout en maintenant des flux de perméat encore importants ($7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et un perméat avec une très faible salinité (taux de rejet en sels de 99,96 %). Les volumes de rejets peuvent ainsi être réduits par 5 et le taux de conversion augmente jusqu'à presque 90 %. Les phénomènes de colmatage (cristallin, organique et biologique) sont également limités. Des dépôts de cristaux de sels ont pu être observés et analysés. Des mécanismes de cristallisation ont été proposés mettant en évidence le rôle majeur du calcium.

Le couplage de la DMV avec des technologies solaires thermiques permet une réduction importante de la demande énergétique. Les utilisations d'étangs solaires à gradient de salinité et de collecteurs solaires thermiques ont été comparées et ont montré les potentialités intéressantes des collecteurs solaires thermiques en termes de température atteinte et donc de flux de perméat.

Mots clés : distillation membranaire sous vide, dessalement de l'eau de mer, hautes concentrations en sels, rétentats d'osmose inverse, énergie solaire

ABSTRACT:

The lack of potable water is still a problem in many countries. Considering the nearly endless water resource in the oceans, seawater desalination is an increasing attractive solution. Reverse Osmosis (RO) desalination is the main technology used nowadays. However, RO is limited in recovery factor due to the osmotic pressure which increases with salinity. It results high brine volume rejected directly in seawater which induces environmental perturbations. An innovative approach was proposed in the frame of the European project MEDINA in order to reduce these brines: the use of vacuum membrane distillation (VMD) in an integrated RO desalination process. Indeed, VMD allows operating at high salt concentration and can be coupled with solar thermal energy in order to reduce energy requirement.

The present work consisted in studying use of VMD for highly salty concentrated waters, both for synthetic and real waters (seawater and RO retentate). An experimental approach was used with a lab-scale pilot plant completed by a theoretical approach with a modelling tool.

Results show the interest of VMD for the overconcentration of RO retentates. Indeed, VMD can be operated at high salt concentration up to 300 g.L^{-1} maintaining still high permeate fluxes ($7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) and nearly pure permeate (salt rejection of 99.96 %). Brine volumes can so be reduced by 5 and recovery factor increased up to nearly 90 %. Fouling (organic, scaling or bio-fouling) is limited. Salt crystal deposit has been observed and analysed. Precipitation mechanisms have been proposed, mainly with the crucial part of the calcium.

VMD coupling with solar thermal technologies allow an important reduction of the energy requirement. Use of salinity gradient solar ponds and solar thermal collectors have been compared and have shown the potentialities of using solar thermal collector in order to obtain high temperatures and so high permeate fluxes.

Keywords: vacuum membrane distillation, seawater desalination, highly concentrated salt waters, reverse osmosis retentates, solar energy

Remerciements

Avant que vous vous plongiez avec, je l'espère, intérêt dans ce manuscrit de thèse, je voudrais, dans les pages qui vont suivre, comme de tradition, adresser quelques remerciements. Six mois après la soutenance (jours pour jours), je réussis enfin (!) à mettre sur le papier ces remerciements qui me tiennent particulièrement à cœur. Je vais essayer de n'oublier personne et, le cas échéant, présente mes plus humbles excuses à ceux que j'aurais omis de mentionner. Suite à mon stage de fin d'étude dans le laboratoire (ou presque puisqu'il a changé de nom entre-temps), j'ai ainsi débuté ce travail de thèse, qui se poursuivra durant trois ans (et un tout petit peu plus) au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) à l'INSA de Toulouse au sein de l'équipe (pré)nommée SOPHY (Séparation, Oxydation et Procédés Hybrides).

Avant tout, je tiens à remercier les deux personnes qui m'ont permis de faire cette thèse, à savoir mes deux encadrantes Corinne Cabassud et Stéphanie Laborie. Merci à Corinne de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir apporté ses connaissances et ses conseils précieux. Merci à Stéphanie pour ses remarques, sa présence, sa disponibilité et son soutien important qui m'ont grandement permis de finir cette thèse dans les temps impartis.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres du jury qui ont jugé ce travail de thèse et m'ont fait part de leurs remarques constructives : José Sanchez Marcano et Slimane Gabsi pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ; Michel Meyer pour avoir présidé le jury ; Alessandra Criscuoli et Jérôme Leparc avec qui j'ai également eu l'occasion de travailler dans le cadre du projet européen Médina. Je finirais enfin avec Chris Buckley, venu d'Afrique du Sud, qui m'a apporté de nombreuses remarques et corrections pour finaliser ce manuscrit de thèse, aussi bien au niveau du contenu scientifique que de la langue anglaise (en effet, vous le verrez en lisant la suite de ce manuscrit que certaines parties sont rédigées dans la langue de Molière et d'autre dans celle de Shakespeare).

Revenons plutôt aux remerciements et plus particulièrement au LISBP où j'ai passé une grande partie de ces trois années (en temps cumulé plus d'un an, 24 heures sur 24). Je commence par adresser un grand merci collectif à l'ensemble de ses « habitants » avant d'entrer plus dans le détail. Tout d'abord, je tiens à remercier Cécile et Danièle qui ont été d'une grande aide et d'un grand soutien, notamment en ce qui concerne les nombreuses formalités administratives au cours des trois ans de thèse et plus particulièrement pour Cécile dans la dernière ligne droite (mais à fort dénivelé) avant la soutenance.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des enseignants-chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu avoir des échanges enrichissant, à la fois sur le plan personnel et scientifique, et qui ont toujours répondu à mes questions : Christelle, Ligia, Pascal, Maria-Aurora, Gilles, Alain, Jérôme, Mathieu, Etienne, Yolaine, Stéphane... Je mentionnerais particulièrement Dominique et Jean-Noël qui m'ont permis de découvrir l'enseignement et ainsi que Jean-Stéphane et Arnaud avec qui j'avais eu l'occasion de travailler en stage de master recherche pour la thèse d'Anis que je remercie également au passage pour m'avoir accompagné durant la découverte du monde de la recherche.

En parlant de stage, je remercie les deux stagiaires avec qui j'ai travaillé au cours de cette thèse : merci à Jésus d'avoir contribué à l'avancement de ce travail (merci notamment pour les nombreuses

mesures de perméabilité effectuées...) et un grand merci à Youssef qui m'a permis d'obtenir mes derniers résultats en fin de thèse alors que j'entrais déjà dans la phase de rédaction.

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans un élément très répandu mais rare et précieux pour ce travail : l'eau de mer. Je tiens donc à remercier Pierre-Jean et Jean-Frédérique de Veolia pour l'eau de mer et les concentrats qu'ils m'ont envoyés tout au long de la thèse ainsi que pour toutes les informations utiles qu'ils m'ont fournies.

Je remercie Dominique et Louis pour les discussions autour d'un café. Merci aussi à Louis pour son aide sur le pilote et ses jeux de mots dont je suis arrivé à comprendre une grande partie au bout de trois ans de thèse... Merci à Bernard et Christophe que je suis souvent venu voir pour les nombreuses petites réparations à effectuer sur ce même pilote et qui ont toujours été là. Un grand merci également à Nathalie, Eugénie, Christelle, Clarisse.

Venons en maintenant mes collègues du bureau B4 (« B4 Power ») où j'ai passé une grande partie de mon temps. En tout premier lieu, je tiens à leur adresser à tous un grand merci pour la très bonne ambiance qui a su régner dans le bureau tout au long de ces années. En entrant maintenant dans le détail, je vais commencer tout d'abord par les anciennes du bureau qui sont parties juste avant que j'y arrive et sont devenues « les filles du bureau d'à-côté », dévoreuses de chewing-gum et preneuses en otage de porte-clés au cours de leurs retours occasionnels au B4. Merci donc à Djoule et Marlène pour leur soutien tout au long de la thèse et leurs coups de « boostage ». Passons ensuite à la génération suivante dont je fais partie : « Chat et les B4 Boys » avec Chat, Tony, Sam (et moi-même). Merci à vous trois pour vos discussions scientifiques ou pas, pour les quizz musicaux, les jeux de mots, les piratages d'ordinateurs, les repas de bureau et tous les très bons moments passés ensembles... Un autre merci à Chat qui est arrivée en même temps que moi dans le labo et a travaillé dans le même projet : merci pour les échanges sur nos sujets de thèse respectifs et l'entraide que tu m'as apportés ainsi que pour ton sourire présent en toutes circonstances. Un grand merci également à Tony issu de la même génération de thésards. Enfin, merci beaucoup à Sam Sam pour toutes les discussions, ton soutien, les activités sportives partagées (dans l'eau, sur terre, en salle, sur paroi...) ainsi que pour toutes les autres activités intra ou extra-labo. J'en viens maintenant à la nouvelle génération ou « les petits jeunes » comme dit Chat : merci à Yoann et Patrick qui ont supporté courageusement, dès leur arrivée, un thésard en fin de thèse et assureront la relève du bureau B4. Je remercie également tous les gens de passage dans ce bureau dont Mélanie et Jeremy et j'en oublie.

Passons maintenant à mon premier bureau dont je remercie les divers occupants. J'adresse particulièrement un grand merci à Pat et Romu qui m'ont tout de suite accueilli et intégré dès mon arrivée dans le labo lors de mon stage de master recherche. Merci pour tout à Pat, même si tu as essayé de m'empoisonner avec des plats thaïlandais fortement épicés. Merci à Romu pour tous les moments partagés que ce soit au labo ou à l'extérieur, partenaire de squash et de piscine, pour les sorties ciné, les soirées et tant d'autres choses.

Continuons mon tour des remerciements et des bureaux du labo par le bureau B7 avec Syrine, Laurence et Ben que je suis souvent venu embêter et qui ne m'ont jamais jeté dehors. Un très grand merci également au « vieux » Matt que je connais maintenant depuis plusieurs années. Merci pour ton

aide, les discussions scientifiques, les autres discussions, les leçons d'escalade, la piscine où j'ai réussi à te traîner une fois (je suis quand même allé courir avec toi une fois aussi en échange !!) et tout ce que j'oublie.... Merci surtout pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme) durant ces trois ans même les jours où je passais mon temps à râler au labo. J'en profite également pour remercier Cha que je connais également depuis plusieurs années maintenant. Merci beaucoup pour tous les moments de soutien et d'aide (particulièrement en anglais !), les pauses cafés, les discussions, les parties de poker, l'escalade, le squash et autres activités partagées.

Je finirais le tour des bureaux en remerciant Zhu, Adil et Damien, les hôtes accueillants du bureau B9 (horaires d'ouverture jusqu'à tard le soir !). Merci à vous trois pour les matchs regardés en bas de chez moi, les sorties ensembles, les voyages, etc.

N'oublions pas Jeff et Jan qui m'ont précédé de moins de 24 heures dans le monde fabuleux des docteurs. Je voudrais également remercier tous les autres stagiaires, doctorants, ATER, post-docs, ingénieurs que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ma thèse et qui ont rendu agréable ma présence au labo : Angélique, Mallorie, Laure, Maelle, Séb, Florian, Benjamin, Mint, Yan-Ping, Julien, Sarah, Nathanaëlle, Vee, Aurélien, Latifa, Helena, Vincent, Christelle... pour les « halliens » et Nicolas, Junfeng, Angela, Ahlem, Irene, Sébastien, Sergio, Yohann, Sajiaa... pour le bâtiment GPE ainsi que tout ceux éparpillés dans les bâtiments GBA.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui m'ont soutenu (lors de la rédaction, avant la soutenance, pendant la soutenance jusqu'au moment final de délivrance) malgré l'éloignement et m'ont fait part de leurs nombreux messages de soutiens (SMS, téléphone, mail, pigeons voyageurs, etc). Ils se reconnaîtront dans ces lignes : Elodie, Christelle, Mathieu, Laetitia, Jack, Delphine, Florian, Mathieu 2, Laetitia 2, Fred, Bertrand, Nadège, Julie, Audrey, Julien et tant d'autres... Je remercie encore tous ceux qui ont assisté à ma soutenance et tous ceux qui liront ma thèse, permettant ainsi à ce travail de perdurer.

Je finis enfin par remercier l'ensemble de ma famille pour leur soutien : mes grand-mères (très fières d'avoir un petit fils docteur), mes cousines Irène et Catherine, mon cousin Hubert, Geneviève, Marie-Ange, Daniel. Je remercie plus particulièrement mes parents et mon petit frère Chris qui croient continuellement en moi et me soutiennent sans faille depuis maintenant plus de 26 ans et à qui je dois vraiment beaucoup...

Merci à vous tous et aux autres... Bonne lecture !

Table des matières

Table des Matières

Introduction générale	21
Chapitre I : Bibliographie	I-27
I.1 L'Eau de mer	I-29
I.1.1 Généralités.....	I-29
I.1.2 Composition de l'eau de mer	I-30
I.1.2.1 Composition minérale de l'eau de mer.....	I-30
I.1.2.2 Composition en gaz dissous de l'eau de mer	I-31
I.1.2.3 Composition organique de l'eau de mer.....	I-31
I.1.3 Propriétés de l'eau de mer.....	I-33
I.2 Normes de potabilité sur les sels.....	I-33
I.3 La Filière de dessalement.....	I-34
I.3.1 Généralités.....	I-34
I.3.1.1 Les Procédés thermiques de distillation.....	I-36
I.3.1.2 Les Procédés membranaires	I-38
I.3.2 L'Osmose Inverse (OI).....	I-39
I.3.2.1 Principe de l'Osmose Inverse.....	I-39
I.3.2.2 La Filière de dessalement par Osmose Inverse.....	I-42
I.3.2.3 Le problème du rejet des concentrats d'osmose inverse.....	I-45
I.3.2.4 La consommation énergétique et le coût de l'osmose inverse	I-47
I.3.3 Conclusion	I-47
I.4 La Distillation Membranaire sous Vide (DMV).....	I-48
I.4.1 Généralités sur la Distillation Membranaire (DM).....	I-48
I.4.1.1 Introduction.....	I-48
I.4.1.2 Les Différents types de distillation membranaire	I-49
I.4.1.3 Les Applications de la distillation membranaire.	I-52
I.4.2 Les Mécanismes de transferts en DMV.....	I-53
I.4.2.1 Le Transfert de matière	I-54

I.4.2.2 Le Transfert de chaleur	I-59
I.4.2.3 Conclusion.....	I-62
I.4.3 Rôle de la membrane et influence des conditions opératoires sur les performances de la DMV.....	I-63
I.4.3.1 La Membrane	I-63
I.4.3.2 Influence des conditions opératoires.....	I-65
I.5 Le Colmatage en DMV	I-68
I.5.1 Le Colmatage cristallin.....	I-69
I.5.2 Le Colmatage organique.....	I-73
I.5.3 Le Colmatage biologique	I-74
I.6 Couplage de la DMV et de l'énergie solaire	I-75
I.6.1 Collecteurs et distillateurs solaires.....	I-75
I.6.2 Les Etangs solaires.....	I-78
I.7 Conclusion	I-80
Chapitre II Matériels et méthodes	II-81
II.1 Le Pilote de DMV	II-83
II.1.1 Description du pilote.....	II-84
II.1.1.1 Réservoir d'alimentation	II-84
II.1.1.2 Circuit d'alimentation	II-84
II.1.1.3 Groupe de chauffe.....	II-84
II.1.1.4 Groupe de condensation	II-85
II.1.1.5 Groupe de vide	II-85
II.1.1.6 Modules membranaires.....	II-85
II.1.1.7 Ensemble d'instrumentation	II-86
II.1.1.8 Système d'acquisition.....	II-87
II.1.2 Les Conditions opératoires	II-87
II.2 Les Modules membranaires	II-88
II.2.1 Les Modules plan	II-88
II.2.1.1 Module plan standard.....	II-88
II.2.1.2 Module à faible surface membranaire	II-89
II.2.2 Les Modules fibres creuses	II-89

II.3 Les Membranes	II-90
II.4 Les Méthodes d'analyse	II-90
II.4.1 La Conductimétrie	II-90
II.4.2 La COT-Métrie (Carbone Organique Total ou COT)	II-91
II.4.3 Les Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Electron Detection Scan (EDS)	II-91
II.5 Les Eaux	II-93
II.5.1 L'Eau osmosée	II-93
II.5.2 Les Eaux de mer synthétiques.....	II-93
II.5.3 L'Eau de mer réelle	II-94
II.5.4 Les Concentrats d'osmose inverse.....	II-97
Chapitre III Caractérisation des membranes	III-99
III.1 Généralités	III-101
III.2 Caractérisation des membranes.....	III-102
III.2.1 Mesure d'hydrophobicité	III-102
III.2.1.1 Principe.....	III-102
III.2.1.2 Résultats.....	III-103
III.2.2 Mesure de pression d'intrusion liquide (LEP)	III-103
III.2.2.1 Principe.....	III-103
III.2.2.2 Résultats.....	III-104
III.2.3 Observations MEB et EDS.....	III-105
III.2.3.1 Observation MEB.	III-105
III.2.3.2 Analyses EDS.....	III-106
III.2.4 Mesures de perméabilité.....	III-107
III.2.4.1 Mesure par variation de pression.	III-109
III.2.4.2 Mesure par variation de température.	III-110
III.2.4.3 Comparaison des deux méthodes de mesure de perméabilité.....	III-113
III.2.4.4 Synthèse des perméabilités.	III-114
III.3 Synthèse et choix d'une membrane	III-115
III.4 Conclusion	III-116

Chapitre IV Modélisation de la DMV	IV-117
IV.1 Présentation et principe du modèle.....	IV-119
IV.1.1 Présentation du modèle.....	IV-119
IV.1.2 Hypothèses du modèle	IV-121
IV.1.3 Principe du modèle	IV-122
IV.2 Equations de transfert de la DMV	IV-123
IV.2.1 Equation de transfert de matière dans la membrane	IV-123
IV.2.2 Equation de polarisation de concentration	IV-124
IV.2.3 Equation de polarisation de température.....	IV-125
IV.3 Résolution longitudinale : équations bilans sur un élément dz de la membrane	IV-126
IV.3.1 Présentation de la géométrie.....	IV-126
IV.3.2 Bilan volumique	IV-128
IV.3.3 Bilan matière.....	IV-128
IV.3.4 Bilan thermique.....	IV-128
IV.3.5 Calcul des pertes de charge.....	IV-129
IV.4 Résolution et réalisation d'un logiciel utilisable	IV-129
IV.5 Modélisation de l'alimentation eau de mer.....	IV-130
IV.5.1 Hypothèse sur l'eau de mer.....	IV-130
IV.5.2 Calcul du coefficient d'activité de l'eau de mer	IV-131
IV.5.3 Estimation des autres données sur l'eau de mer	IV-133
IV.5.3.1 Conductivité thermique de l'eau de mer	IV-133
IV.5.3.2 Densité de l'eau de mer	IV-133
IV.5.3.3 Viscosité dynamique de l'eau de mer	IV-134
IV.5.3.4 Diffusivité des sels de l'eau de mer	IV-135
IV.5.3.5 Capacité calorifique de l'eau de mer.....	IV-135
IV.5.3.6 Chaleur latente de vaporisation	IV-135
IV.5.3.7 Tension de vapeur partielle de vapeur de l'eau pure.....	IV-135
IV.5.4 Aspect énergétique.....	IV-136
IV.6 Modélisation des technologies solaires.....	IV-137
IV.6.1.1 Couplage avec un étang solaire à gradient de salinité (voir Chapitre I).....	IV-138

IV.6.1.2 Couplage avec des collecteurs solaires	IV-139
IV.7 Validation expérimentale et gamme d'utilisation	IV-140
Chapitre V : Traitement des concentrats d'osmose inverse par DMV	V-143
V.1 Introduction.....	V-145
V.2 Extrait de l'article <i>Use of Vacuum Membrane Distillation in the treatment of RO concentrates for an integrated seawater desalination process</i>	V-146
Chapitre VI Dessalement direct de l'eau de mer par DMV	VI-177
VI.1 Introduction.....	VI-179
VI.2 Extrait de l'article <i>Vacuum membrane distillation for direct seawater desalination as a stand alone process: Study of operating condition and fouling</i>	VI-180
Chapitre VII : Couplage de la DMV avec l'énergie solaire	VII-195
VII.1 Introduction.....	VII-197
VII.2 Extrait de l'article <i>Vacuum membrane distillation and solar energy for direct seawater desalination as a stand-alone process</i>	VII-198
Conclusion générale	221
Nomenclature.....	227
Références	233
Annexes.....	i

Introduction générale

De nombreux pays souffrent encore aujourd'hui de pénuries en eau. La croissance de la population et la dégradation de certaines ressources en eau douce en raison de l'activité humaine ou de changements climatiques ne favorisent pas la résolution de ce problème et tendent même à l'accroître. Un rapport récent de l'UNICEF et de l'Organisation Mondiale de la Santé indique que 13 % de la population mondiale n'a pas accès à une source d'eau de qualité satisfaisante.

Malgré des progrès importants, le problème de l'eau potable se pose toujours et représente un enjeu technique, économique et politique majeur du XXI^{ème} siècle. Parmi les solutions en cours de développement pour palier au problème des ressources en eau, deux présentent un intérêt particulier : la réutilisation des eaux usées et le dessalement de l'eau de mer. En effet, l'océan contient 97 % de l'eau présente sur notre planète et peut ainsi être considéré comme une ressource quasi-inépuisable.

Le dessalement de l'eau de mer est connu depuis l'Antiquité et constitue une solution fiable utilisée par de nombreux pays côtiers notamment au Moyen-Orient. Deux grandes familles de procédés sont utilisées désormais pour le dessalement de l'eau de mer : les procédés thermiques de distillation qui se sont fortement développés à partir de la fin des années 1940 et les procédés membranaires qui ont vu le jour à la fin des années 1960. Les procédés thermiques sont largement utilisés dans les pays où une source énergétique abondante et/ou peu chère est disponible (pétrole ou énergie solaire). En effet, ils restent assez coûteux énergétiquement malgré de nombreuses améliorations dans les récupérations d'énergie. En dessalement, le principal procédé membranaire est l'osmose inverse (OI) qui représente à l'heure actuelle 53 % des capacités mondiales d'eau produites par dessalement et a ainsi dépassé les procédés de distillation depuis 2001.

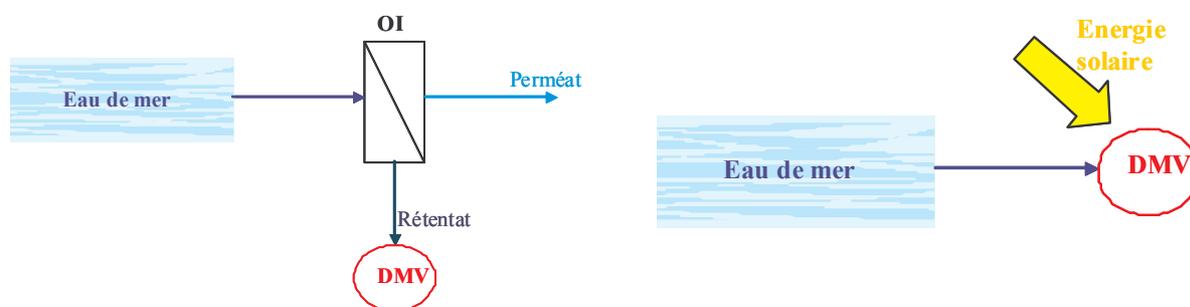
L'osmose inverse présente l'intérêt de pouvoir fonctionner à température ambiante et de produire une eau de bonne qualité, constante quelles que soient les variations de la qualité de l'eau brute. Le taux de rejet en sels est de 99,4 à 99,8 % et les flux de perméat peuvent atteindre de 12 à 17 L.h⁻¹.m⁻² en fonction des conditions opératoires. Un inconvénient de l'OI est qu'elle nécessite des pressions opératoires très importantes (jusqu'à 60 bars pour une eau de mer à 39 g.L⁻¹). En raison de la variation induite de la pression osmotique, la pression opératoire augmente avec la salinité de l'eau ce qui empêche l'utilisation de l'OI à de très fortes concentrations en sels. Cela a deux conséquences principales : l'une économique en limitant le facteur de conversion de l'osmose inverse et donc la production d'eau ; et l'autre environnementale en limitant la possibilité de réduire les volumes de concentrats d'OI chargés en sels et généralement rejetés sans traitement dans la mer, ce qui provoque d'importantes perturbations sur l'équilibre du milieu et la biodiversité.

Un autre procédé membranaire, la distillation membranaire (DM), a déjà été étudié et son intérêt potentiel pour le dessalement direct de l'eau de mer a été démontré à l'échelle laboratoire. La DM est un procédé utilisant une membrane hydrophobe macroporeuse comme support pour l'interface liquide/vapeur. La force de transfert du procédé est la différence transmembranaire de pression partielle qui provoque la vaporisation de l'eau en contact avec la membrane. Les sels restent en solution et la vapeur d'eau diffuse à travers les pores de la membrane puis est récupérée de l'autre côté. Parmi les procédés de DM, la distillation membranaire sous vide (DMV) présente un intérêt

particulier pour le dessalement de l'eau de mer: des flux de perméat semblables à ceux de l'osmose inverse peuvent être atteints et un faible phénomène de polarisation est observé. Néanmoins, ce procédé peut nécessiter une consommation énergétique relativement importante puisqu'il s'agit d'un procédé de distillation.

Dans ce contexte global du dessalement d'eau de mer par procédés membranaires, le projet européen MEDINA (Membrane-Based Desalination: An Integrated Approach) a été lancé en octobre 2006 pour une durée de trois ans. Ce projet rassemble 13 partenaires industriels et académiques, dont le LISBP de l'INSA de Toulouse dans le cadre de deux thèses dont celle-ci. Les autres partenaires du projet sont l'Université de Calabre (Italie), Véolia, UNESCO-IHE (Pays-Bas), KIWA (Pays-Bas), l'Université de Duisburg (Allemagne), l'Université de Ben Gourion (Israël), le CNRS via les Laboratoire d'Océanographie Biologique de Banyuls et Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement de Poitiers, GVS Sa (Italie), l'Université Technologique de Sydney (Australie), l'Université of New South Wales (Australie), l'Institut for Chemistry and Biology of the Marine Environment de l'Université d'Oldenburg (Allemagne) et l'ISET-Sfax (Tunisie). L'objectif du projet MEDINA est d'étudier tous les aspects d'une filière de intégrée de dessalement de l'eau de mer par OI associés aux différentes technologies membranaires. Ainsi, les travaux ont concerné la caractérisation des eaux de mer, l'étude des prétraitements hybrides, l'optimisation des modules d'osmose inverse, la réduction du volume et de l'impact des rejets de concentrats dans l'environnement et la réduction du coût énergétique de la filière.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'intégration de la distillation membranaire dans cette filière de dessalement selon deux objectifs et filières procédé complémentaires.



Traitement des concentrats d'OI par DMV

Traitement direct de l'eau de mer par DMV

- la première filière vise à utiliser la distillation membranaire pour traiter les concentrats d'osmose inverse et ainsi réduire le volume des rejets. L'objectif est d'augmenter le taux de conversion global du procédé de dessalement proposé à des valeurs supérieures à 80 %.
- la seconde filière consiste à coupler la distillation membranaire à l'utilisation d'une énergie renouvelable, l'énergie solaire thermique, pour le dessalement direct de l'eau de mer. L'objectif ici est de réduire la consommation énergétique globale du procédé de dessalement proposé et de proposer des systèmes autonomes, éventuellement

décentralisés qui puissent produire de l'eau potable à partir d'eau de mer en utilisant une énergie solaire récupérée par voie thermique.

La démarche scientifique adoptée dans cette étude fera appel à la fois à une approche expérimentale, menée avec des solutions synthétiques et également avec des eaux de mer et des concentrats réels prélevés sur site en mer Méditerranée; et des simulations basées sur un modèle de distillation membranaire que nous avons adapté aux fortes concentrations en sels et au couplage avec l'énergie solaire.

Une étude bibliographique sur la filière de dessalement de l'eau de mer par OI sera présentée dans le premier chapitre. Elle s'intéressera ensuite à la distillation membranaire sous vide pour le dessalement de l'eau de mer et se consacrera plus particulièrement à l'étude des deux points clés de ce mémoire : le colmatage pour de fortes concentrations en sels et le couplage avec l'énergie solaire.

Le chapitre II décrira l'ensemble du matériel et des méthodes utilisées dans la partie expérimentale du présent travail. Le chapitre III permettra de caractériser de façon approfondie les membranes utilisées dans cette étude en termes de propriétés spécifiques liées à la vaporisation et décrira les méthodes classiques ou originales utilisées et développées dans cette caractérisation.

Après une présentation du modèle de distillation membranaire sous vide appliquée à des eaux de mer à forte concentration en sels et au couplage avec l'énergie solaire (chapitre IV), cette étude se divisera en trois parties.

La première partie (chapitre V) sera consacrée à la détermination des possibilités et limitations de la distillation membranaire pour la surconcentration des concentrats d'osmose inverse en s'appuyant sur une expérimentation avec des fluides synthétiques et réels et sur la simulation. Cette partie présentera le choix des conditions opératoires (température, pression, hydrodynamique) ainsi que les limitations éventuelles par les phénomènes de polarisation (température, concentration) et de colmatage (cristallin et organique). Elle montrera également les performances pouvant être atteintes à l'échelle du laboratoire en termes de flux et de taux de conversion.

La seconde partie (chapitre VI) concernera l'étude du dessalement direct de l'eau de mer par la distillation membranaire sous vide et s'appuiera en partie sur des expériences réalisées avec une eau de mer réelle. La troisième partie (chapitre VII) portera sur le choix d'un couplage entre l'énergie solaire et la distillation membranaire sous vide dans le cadre du dessalement direct de l'eau de mer. Des simulations permettront d'étudier la faisabilité du couplage avec deux technologies solaires (collecteurs solaires thermiques et étangs solaires à gradient de salinité) dans le but de proposer une unité de fonctionnement industrielle et d'analyser les conditions optimales du procédé.

Chapitre I : Bibliographie

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents aspects liés au dessalement de l'eau de mer et notamment comment la distillation membranaire sous vide peut s'intégrer dans cette filière. Ce chapitre s'organisera ainsi sur deux axes principaux : le dessalement d'eau de mer et la distillation membranaire. Tout d'abord, ce chapitre s'intéressera à une des ressources primordiales pour produire l'eau potable par dessalement : l'eau de mer. Après un aperçu des filières classiques de dessalement, il présentera plus en détail la filière de dessalement par osmose inverse qui représente actuellement la principale voie de dessalement. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la distillation membranaire et plus particulièrement la distillation membranaire sous vide. Elle décrira de façon approfondie l'état des connaissances sur les phénomènes de transfert intervenant en distillation membranaire et l'influence des différents paramètres opératoires. Enfin, ce chapitre s'attachera à décrire deux points particuliers liés à l'intégration de la distillation membranaire dans la filière de dessalement de l'eau de mer : le colmatage intervenant en distillation membranaire et le couplage de la distillation membranaire avec l'énergie solaire.

I.1 L'Eau de mer

I.1.1 Généralités

L'eau est présente sous diverses formes sur notre planète mais sa quantité globale n'évolue pas. En effet, elle se transforme d'une forme à l'autre lors du cycle de l'eau. Alors que l'eau utilisée provient en majorité des lacs, cours d'eau et des nappes d'eau souterraine, la majorité de l'eau se retrouve à plus de 97 % dans les océans (Tableau I-1) qui couvrent 71 % de la surface de la Terre (61 % dans l'hémisphère nord et 81 % dans l'hémisphère sud). L'océan représente ainsi une ressource quasi-inépuisable en eau.

Tableau I-1. Volume et temps de séjour de l'eau dans les différents réservoirs [Maurel 2006]

Réservoirs	Volume (10 ⁶ km ³)	%	Temps de résidence
Océans	1 350	97	2 500 ans
Glaciers (calotte glacière)	33	3,4	1000 à 10 000 ans
Eaux souterraines	8	0,6	1 500 ans
Lacs	0,1	< 0,01	17 ans
Eau dans le sol	0,07	< 0,01	1 an
Eau dans l'atmosphère	0,013	< 0,001	8 jours
Rivières	0,0017	0,0001	16 jours
Eau dans la matière vivante	0,0011	0,0001	Quelques heures
Total	1 391	100	-

I.1.2 Composition de l'eau de mer

I.1.2.1 Composition minérale de l'eau de mer

Plus de 99,99 % des espèces dissoutes dans l'eau de mer sont des sels. L'eau de mer est composée d'une soixantaine d'éléments dont: chlore, sodium, magnésium, calcium, potassium, brome, strontium, bore et fluor ainsi que des sulfates.

La concentration totale en sels dissous est appelée la salinité. La salinité totale des mers ouvertes sur les masses océaniques (Atlantique, Manche, Mer du Nord, Pacifique) est de l'ordre de 35 g.L⁻¹. Elle peut néanmoins subir des variations plus ou moins importantes suivant la position géographique, la profondeur et la température. Pour les mers fermées ou peu ouvertes, les valeurs de salinité peuvent être très différentes : 7 g.L⁻¹ en Mer Baltique, 13 g.L⁻¹ dans la Mer Caspienne, 20 g.L⁻¹ en Mer Noire, 36 à 39 g.L⁻¹ en Mer Méditerranée, 40 g.L⁻¹ dans la Mer Rouge, 40 à 70 g.L⁻¹ dans le Golfe arabe et jusqu'à 270 g.L⁻¹ dans la Mer Morte.

La composition relative d'une eau de mer (répartition des différents sels) reste quasi-constante dans le cas des mers ouvertes ou peu ouvertes (Tableau I-2). Dans le cas des mers fermées, il peut néanmoins y avoir de fortes variations dans la composition en fonction de l'évaporation et des apports d'eaux de surface. Les ions chlorure et sodium représentent environ 85 % de la masse en sels présents dans l'eau de mer mais il faut également noter la présence de bicarbonates, de calcium et de sulfates qui sont des sources potentielles de colmatage lors d'un procédé de dessalement. L'Organisation Mondiale de la Santé a défini des normes de potabilité pour l'eau concernant le taux en sels : la salinité globale doit être inférieure ou égale à 1 000 mg.L⁻¹ et la teneur en chlorure doit être inférieure ou égale à 250 mg.L⁻¹. En prenant comme référence l'eau de mer standard, cela équivaut à une élimination de 97,1 % pour les sels totaux et de 98,7% pour les chlorures.

Tableau I-2. Composition de l'eau de mer [Maurel 2006]

		Eau de mer standard		Mer Méditerranée		Golfe arabe	
		mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%
Salinité totale		35 000	-	39 000	-	45 000	-
Cations	Sodium Na⁺	10 760	30,7	11 973	30,7	13 830	30,7
	Magnésium Mg²⁺	1 294	3,7	1 443	3,7	1 660	3,7
	Calcium Ca²⁺	412	1,2	468	1,2	530	1,2
	Potassium K⁺	387	1,1	429	1,1	497	1,1
Anions	Chlorures Cl⁻	19 353	55,3	21 567	55,3	24 900	55,3
	Sulfates SO₄²⁻	2 712	7,7	3 003	7,7	3 500	7,7
	Bicarbonates HCO₃⁻	142	0,4	156	0,4	182	0,4
	Bromures Br⁻	67	0,2	78	0,2	86	0,2

Le pH de l'eau de mer est légèrement alcalin (valeur comprise entre 8,0 et 8,4). L'ion bicarbonate est en équilibre de dissociation avec l'ion carbonate. Le bore est également présent dans l'eau de mer en très faible quantité (4,5 ppm) principalement sous forme d'acide borique $B(OH)_3$ qui n'est que partiellement dissocié en ion borate dans la gamme de pH des eaux de mer ($pK_a = 9,14$).

Certains minéraux sont également présents comme le phosphore, les composés azotés inorganiques et le silicium. Il s'agit de nutriments mis en jeu lors de la production de matière organique. Le phosphore est présent à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{mol.L}^{-1}$ principalement sous forme HPO_4^{2-} (environ 90 %) et PO_4^{3-} (10 %). L'azote inorganique est essentiellement présent sous forme moléculaire. Une partie est également présente sous forme de nitrate NO_3^- (quelque dizaines de $\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les zones oxygénées, de nitrite NO_2^- (inférieur à $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ mais jusqu'à $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans des zones de transition entre des couches d'eau oxygénées et anoxiques) ou d'ammonium (inférieur à $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans des eaux oxygénées mais jusqu'à $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans des eaux profondes anoxiques). Le silicium est dissous sous forme d'acide orthosilicique $Si(OH)_4$. Il est principalement présent dans les régions volcaniques ($350-550 \mu\text{mol.L}^{-1}$) tandis qu'en mer profonde les concentrations vont de $25 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans l'Atlantique à $170 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans l'Océan Pacifique. Les concentrations en silicium en surface dépendent fortement de l'activité biologique puisque certains organismes ont une enveloppe constituée de silice faiblement cristallisée.

De nombreux autres éléments sont présents à l'état de traces dans l'eau de mer comme le baryum Ba^{2+} (entre 0,01 et 0,05 ppm) ou l'iode I^- (0,065 ppm). Certains ont des concentrations de l'ordre de la nanomole par litre : aluminium, vanadium, chrome, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc, arsenic, sélénium, yttrium, césium, tungstène, antimoine.

I.1.2.2 Composition en gaz dissous de l'eau de mer

Les gaz dissous dans l'eau de mer sont de l'azote (64 %) et de l'oxygène (34 %). Les concentrations diminuent lorsque la température et la profondeur augmentent. La proportion de dioxyde de carbone est 60 fois plus forte dans la mer que dans l'air (1,8 %).

I.1.2.3 Composition organique de l'eau de mer

L'océan est le plus gros réservoir de carbone organique sur Terre avec environ 700 Gt de carbone. La majeure partie du carbone organique se trouve sous forme dissoute (COD : Carbone Organique Dissous) à plus de 92 % tandis que la fraction particulaire (COP : Carbone Organique Particulaire), définie comme la fraction retenue sur un filtre de taille de pores entre 0,2 et $1 \mu\text{m}$, représente entre 2 (pour les eaux profondes) et 8 % (pour les eaux de surface) du carbone organique total (COT) présent dans l'océan soit une moyenne de 3 %. La fraction vivante du COP ne représente qu'au maximum 5 % du COP. Pour les océans ouverts, le COT et le COD sont souvent équivalents.

Matière organique particulaire

L'eau de mer contient de la matière organique particulaire (MOP) dont les constituants possèdent des tailles variées. Le phytoplancton, les levures, les bactéries et les petits organismes hétérotrophes comme le micro-zooplancton ont des tailles comprises entre 0,45 et 300 μm .

La production primaire des organismes autotrophes détermine la distribution du COP et de l'azote organique particulaire (NOP). La concentration en COP est généralement de 0,05 mg.L^{-1} à 1,00 mg.L^{-1} pour les eaux côtières, de 0,15 mg.L^{-1} en moyenne pour les eaux de surface et est quasi nulle pour les eaux profondes. La concentration en NOP est de 0,029 mg.L^{-1} pour les eaux de surface et de 0,013 mg.L^{-1} pour les eaux profondes. Le rapport entre le carbone et l'azote dans la MOP est compris entre 6,6 et 7 ce qui correspond aux proportions stœchiométriques dans les cellules planctoniques.

Les bactéries hétérotrophes constituent la majeure partie de la MOP de dimension comprise entre 0,2 et 2 μm . Leur concentration est d'environ 1×10^6 cellules par mL. En raison du milieu marin pauvre en nutriments, la plus part de ces bactéries sont dans un état de latence.

Le phytoplancton constitue l'essentiel de la biomasse vivante présente dans les océans. Sa morphologie et sa taille (de 0,2 à 200 μm) peuvent être très variables mais sa composition chimique varie peu d'une espèce à l'autre de ces micro-algues. Le phytoplancton est majoritairement constitué de protéines (50 %), de sucres (30 %), de corps gras (10 %) et d'acides nucléiques (5 %) ce qui conduit à une formule brute moyenne $\text{C}_{4,32}\text{H}_{7,10}\text{O}_{1,99}\text{N}_{0,65}$ avec un rapport entre le carbone et l'azote de 7. Certains autres éléments comme le phosphore et le soufre peuvent également être présents dans le phytoplancton. Il est à noter que les zones côtières jouent un rôle primordial dans la production biologique de l'océan. Elles ne représentent que 8 % de l'océan mais fournissent 25 à 50 % du carbone organique marin. [Thèse Rapenne 2007]

Chlorophylles

Les chlorophylles sont des récepteurs primaires et secondaires de la lumière dans le mécanisme de la photosynthèse du phytoplancton marin. Ces molécules servent à transférer l'énergie lumineuse lors de la photoréaction et à la convertir en énergie chimique de réduction ou d'oxydation. Les chlorophylles sont des tétra-pyrroles contenant un atome de magnésium central. Les trois formes de chlorophylles a, b et c diffèrent par certains substituant des cycles aromatiques. La chlorophylle-a est présente dans tous les phytoplanctons et la chlorophylle-b dans les algues vertes. La concentration en chlorophylle a est comprise entre 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux côtières tropicales et 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux côtières du Pacifique Nord et de l'Atlantique Nord.

Matière organique dissoute

La matière organique dissoute (MOD) de l'eau de mer a pour origine l'activité biologique planctonique (production primaire et secondaire), les apports continentaux par les fleuves et l'activité humaine (qui peuvent être importants en zones côtières) et les apports atmosphériques. Ils sont respectivement de 2 à 3 $\times 10^{14}$ mol de C par an pour les apports continentaux et d'environ

$1,7 \times 10^{14}$ mol de C par an pour les apports atmosphériques. La production primaire s'élève à 33×10^{14} mol de C par an dont 85 % est assuré par le phytoplancton.

La concentration en COD est comprise entre 0,5 et 4 mg.L^{-1} en eau de mer de surface mais peut atteindre 20 mg.L^{-1} pour les eaux côtières. Pour les océans ouverts, la concentration est souvent voisine de 1 mg.L^{-1} .

I.1.3 Propriétés de l'eau de mer

La présence de sels dans l'eau modifie fortement certaines propriétés (densité, compressibilité, point de congélation, coefficient d'activité) tandis que d'autres sont moins influencées (viscosité, absorption de la lumière). D'autres propriétés dépendent essentiellement de la quantité de sel dans l'eau (conductivité, pression osmotique).

La température de l'eau de mer peut varier de $-1,9^\circ\text{C}$ sous l'influence des courants polaires (point de congélation de l'eau de mer à une concentration de 35 g.L^{-1} de sels) jusqu'à 35°C au niveau de la péninsule arabique.

Les différentes propriétés de l'eau de mer dépendent de sa température, de sa salinité et de sa pression (liée à la profondeur). Elles peuvent être fortement variables d'un endroit à l'autre en raison des fortes variations de salinité, de température et de profondeur.

Les différentes propriétés de l'eau de mer utiles à la caractérisation de l'eau de mer seront présentées dans le chapitre consacré à la modélisation de la distillation membranaire sous vide (Chapitre IV).

I.2 Normes de potabilité sur les sels

Les normes de potabilité d'une eau diffèrent selon la législation des pays. Le Tableau I-3 ci-dessous présente les normes définies par la World Health Organisation (WHO) [World Health Organisation 2008] concernant la salinité totale et les différents sels présents dans l'eau.

Tableau I-3. Norme de potabilité définie par la WHO sur les sels

Paramètres	Normes
Turbidité (NTU)	< 1
pH	8
TDS (mg.L ⁻¹)	1000
Conductivité (µS.cm ⁻¹)	-
Dureté totale (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	-
Calcium (mg.L ⁻¹)	-
Magnésium (mg.L ⁻¹)	-
Sodium (mg.L ⁻¹)	200
Chlore (mg.L ⁻¹)	250
Aluminium (mg.L ⁻¹)	0,2
Fer (mg.L ⁻¹)	0,3
Cuivre (mg.L ⁻¹)	1,0
Zinc (mg.L ⁻¹)	3,0
Manganèse (mg.L ⁻¹)	0,1
Chlorine résiduel (mg.L ⁻¹)	0,6-1,0
Sulfates (mg.L ⁻¹)	250
Bore (mg.L ⁻¹)	0,5

La comparaison des Tableau I-2 et Tableau I-3 met en évidence la nécessité du traitement de l'eau de mer avant son utilisation. Ce traitement est réalisé par la filière de dessalement qui va être détaillée dans la partie suivante.

I.3 La Filière de dessalement

I.3.1 Généralités

Le dessalement de l'eau de mer pour produire de l'eau potable existe depuis l'Antiquité par évaporation. A partir de la fin des années 1940, le dessalement de l'eau de mer s'est développé à grande échelle avec les technologies de dessalement thermique par distillation. Dans les années 1950, les premières usines industrielles de dessalement sont principalement apparues au Moyen-Orient. L'Osiose Inverse (OI) est apparue en dessalement à la fin des années 1960. De nos jours, il existe plus de 15 000 usines de dessalement en activité pour une capacité de plus de 40 millions de m³ d'eau produite par jour avec une augmentation de 12 % sur les cinq dernières années. Plus de 50 % des capacités mondiales de dessalement se trouvent au Moyen-Orient avec notamment l'Arabie Saoudite qui représente 26 % du dessalement mondial. Le second rang dans le dessalement est

occupé par les USA avec 17 % de la capacité mondiale. En Europe, l'Espagne utilise le dessalement de l'eau de mer depuis 1964 notamment aux Baléares, aux Canaries et dans le sud-est du pays. L'Italie et l'Espagne représentent chacun 2,6 % des capacités mondiales de dessalement. Le Japon représente quant à lui 3,7 % du marché du dessalement. Des usines existent également au Chili, en Australie et une première sera bientôt construite à Londres en Angleterre. De nombreux autres pays comme la Chine, la Tunisie et la Jordanie s'intéressent également au dessalement [Greenlee et al. 2009].

Une installation de dessalement peut être schématiquement divisée en quatre étapes : une prise d'eau de mer, un poste de prétraitement, l'installation de dessalement proprement dite et un post-traitement.

Il existe plus de 27 procédés différents de dessalement qui peuvent être classés en deux grandes familles : les procédés avec changement de phase dits procédés thermiques qui ont une forte consommation énergétique et les procédés sans changement de phase dits procédés membranaires. La Figure I-1 présente ces différents procédés de dessalement. Le dessalement peut être réalisé à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, c'est-à-dire des eaux d'une salinité plus réduite que l'eau de mer.

Les procédés thermiques sont principalement des procédés de distillation. Le procédé de distillation consiste simplement à évaporer l'eau de mer sous forme de vapeur d'eau qui est ensuite condensée. Ce procédé est utilisé depuis l'Antiquité. De nos jours, la distillation peut être réalisée suivant différentes techniques : la distillation simple ou multiples effets, la distillation par détente successive appelée aussi multistage ou flash et la distillation par compression de vapeur.

Les procédés membranaires consistent à séparer les sels de l'eau de mer au moyen de membranes sélectives. Ils n'impliquent pas de changement de phase et peuvent fonctionner à température ambiante. Deux procédés membranaires sont actuellement utilisés en dessalement : l'osmose inverse et l'électrodialyse.

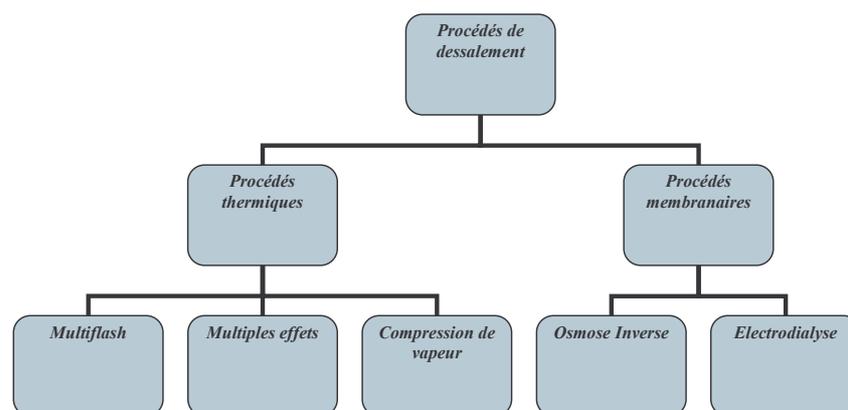


Figure I-1. Les différents procédés de dessalement

Depuis 2001, le procédé le plus utilisé au monde pour le dessalement (en termes de nombre de m³ totaux produits) est un procédé membranaire : l'osmose inverse qui représente 53 % des capacités mondiales de production d'eau. En 2003, 75 % des nouvelles usines de dessalement utilisaient l'OI

contre seulement 51 % en 2001. Le choix d'un type de technologie est souvent lié à la nature des ressources en eau et des ressources énergétiques des pays concernés. Les pays du Moyen-Orient utilisent encore majoritairement la distillation thermique pour deux raisons : la présence sur place d'énergies fossiles et la forte concentration en sels des eaux de mer locales (55 g.L^{-1} dans le Golfe Persique). En Arabie Saoudite, 86 % du dessalement se fait par distillation flash et utilise majoritairement l'eau de mer alors qu'aux USA 84 % du dessalement se fait par des technologies membranaires mais seulement 7 % à partir d'eau de mer. En Italie, seulement 20 % du dessalement est effectué par OI contre 69 % en Espagne. [Greenlee et al. 2009]

En 2005, l'usine de dessalement d'Ashkelon en Israël est devenue la plus grande usine de dessalement d'eau de mer par OI avec une capacité de $333\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$. D'autres grandes usines de dessalement peuvent être trouvées à Wadi Ma'in en Jordanie ($150\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) et Alger en Algérie ($200\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). Actuellement, de grandes usines de dessalement par OI sont en projet en Australie, avec Véolia à Sydney ($250\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ avec une possible extension à $500\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) et avec Suez-Degremont à Melbourne ($450\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$).

I.3.1.1 Les Procédés thermiques de distillation

La Distillation multiflash

La distillation multiflash (Figure I-2) est un procédé de distillation basé sur le principe de la vaporisation instantanée (distillation flash). L'eau de mer prétraitée pénètre dans l'installation où elle est préchauffée en traversant les condenseurs des différents étages du procédé. Elle est ensuite introduite dans une chaudière ou réchauffeur où elle est chauffée jusqu'à une température d'environ 110°C . L'eau de mer chaude est alors introduite dans le bas du premier étage où règne une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante. Il en résulte une vaporisation instantanée par détente (distillation flash).

La vapeur ainsi produite se condense sur les parois du condenseur et est recueillie. L'eau de mer restante pénètre dans la chambre suivante où règnent une température et une pression plus basses. Il se produit ainsi une nouvelle distillation flash dans cette chambre. Le phénomène se répète jusqu'à la dernière chambre. Les écarts de pressions entre les chambres permettent l'écoulement de l'eau de mer et de l'eau douce produite jusqu'à la dernière chambre sans l'utilisation de pompes [Maurel 2006]. Ce procédé permet d'obtenir une production supérieure à $25\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ avec une salinité de 50 à 100 mg.L^{-1} pour une consommation électrique de 1 à 3 kWh.m^{-3} d'eau produite.

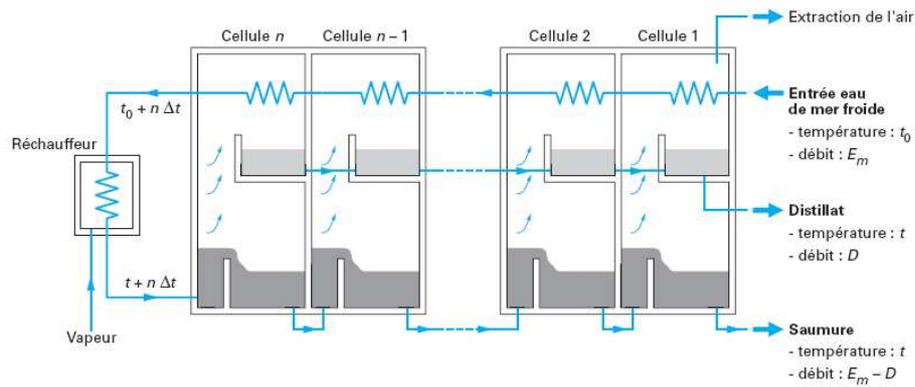


Figure I-2. La distillation multflash [Danis, SIDEM]

La Distillation à multiples effets

La distillation à simple effet reproduit le cycle naturel de l'eau. Dans une enceinte fermée, un serpentin de chauffage porte à ébullition l'eau de mer. La vapeur produite se condense au contact d'un deuxième serpentin alimenté par l'eau de mer froide. Enfin, un éjecteur ou une pompe évacue les gaz incondensables. Deux groupes électropompes soutirent l'eau condensée et l'eau de mer concentrée ou saumure.

La distillation à multiples effets (Figure I-3) consiste simplement à la juxtaposition de plusieurs cellules fonctionnant selon le principe de l'effet simple. Le fluide caloporteur porte à l'ébullition l'eau de mer admise dans la première cellule où règne la température la plus haute. La vapeur émise par l'ébullition de l'eau de mer est transférée dans la cellule voisine où une pression légèrement inférieure est maintenue. La température d'ébullition diminuant avec la pression, l'eau de mer présente dans la deuxième cellule est alors vaporisée grâce à la vapeur issue du premier effet. Il s'agit du deuxième effet. L'opération peut être répétée plusieurs fois [Maurel 2006]. Ce procédé permet d'obtenir une production de 10 000 à 25 000 m³.j⁻¹ avec une salinité de 1 à 50 mg.L⁻¹ pour une consommation énergétique de 1 à 2 kWh.m⁻³ d'eau produite.

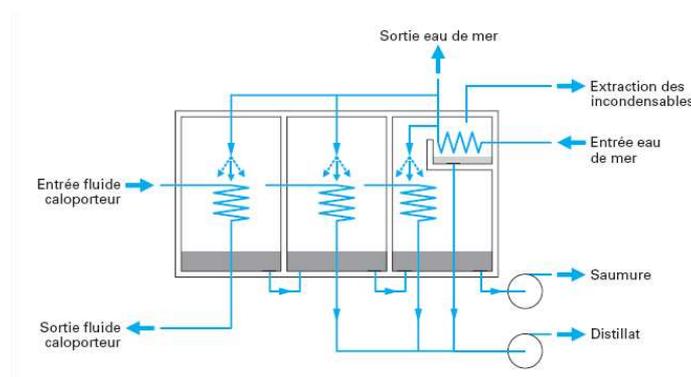


Figure I-3. La distillation multiple effets [Danis, SIDEM]

La Compression de vapeur

Lors de la distillation par compression de vapeur (Figure I-4), l'eau de mer est portée à ébullition dans une enceinte thermiquement isolée. La vapeur produite est aspirée par un compresseur qui élève sa température de saturation. Cette vapeur traverse ensuite un faisceau tubulaire placé à la base de l'enceinte et se condense en provoquant l'évaporation de l'eau salée. Ce procédé permet d'obtenir une production maximum $5\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ avec une salinité de $1\text{ à }50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une consommation énergétique de $12\text{ à }17\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ d'eau produite.

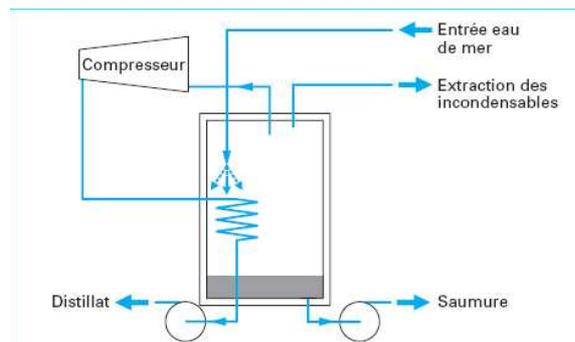


Figure I-4. La compression de vapeur [Danis, SIDEM]

Outre leur consommation énergétique élevée, les procédés de distillation présentent plusieurs contraintes techniques. Tout d'abord, il est nécessaire d'évacuer les gaz incondensables présents dans l'eau de mer qui se sont évaporés lors du processus de distillation. Des prétraitements sont également requis comme une chloration, une filtration par tamisage à $0,5\text{ mm}$ et un traitement antitartre.

I.3.1.2 Les Procédés membranaires

L'Osmose Inverse

L'osmose inverse sera détaillée dans la partie suivante.

L'Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électromembranaire permettant la concentration et la déminéralisation de solutions contenant des espèces chargées. La force motrice est un gradient de potentiel appliqué entre deux électrodes. Entre ces électrodes, sont placées alternativement des membranes échangeuses d'anions et des membranes échangeuses de cations. Le champ électrique provoque un déplacement des ions présents dans l'eau. Ces ions se concentrent dans un compartiment (concentrat) tandis que l'autre est appauvri en sel.

En raison de sa consommation électrique, l'électrodialyse n'est compétitive (face à l'osmose inverse) et donc utilisée que pour le traitement des eaux saumâtres de concentration inférieure à $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [Danis]

I.3.2 L'Osmose Inverse (OI)

I.3.2.1 Principe de l'Osmose Inverse

L'OI peut être mise en œuvre sur l'eau de mer ou les eaux saumâtres. Cette partie se consacrera uniquement au dessalement de l'eau de mer par OI.

Lorsqu'une solution concentrée et une solution diluée sont séparées par une membrane dense et semi-perméable, l'eau diffuse au travers de la membrane de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. Ce phénomène naturel est celui de l'osmose (Figure I-5).

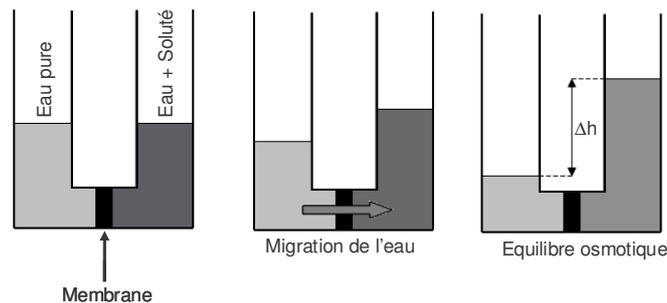


Figure I-5. Principe de l'osmose

En effet, la loi d'évolution naturelle d'un système chimique découle du second principe de la thermodynamique. Le potentiel chimique d'une solution constituée d'un solvant (eau) et de plusieurs solutés (sels) dépend de la concentration de chacun des constituants. Le potentiel d'une solution d'eau pure est plus élevé que le potentiel d'une solution saline. Pour deux solutions de potentiels chimiques différents en contact, la tendance naturelle sera donc une diminution du potentiel le plus élevé. Dans le cas d'une mise en contact direct des deux solutions, les solutés se répartiront par diffusion des sels de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée. Dans le cas d'une mise en contact indirecte avec une membrane semi-perméable, le solvant traversera la membrane de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée jusqu'à ce que le système atteigne un équilibre lorsque la différence de hauteur Δh sera équivalente à la pression osmotique.

L'OI a lieu lorsqu'une pression supérieure à cette pression osmotique est appliquée sur la solution la plus concentrée, dans le cas présent l'eau de mer. Sous l'action de cette pression, l'eau du compartiment contenant l'eau de mer traverse la membrane vers le compartiment contenant l'eau pure. Les membranes d'OI sont des membranes denses et peuvent rejeter jusqu'aux ions monovalents.

La production d'eau à travers la membrane d'osmose est définie à partir de la relation:

$$Q_p = L_p S (P - \Delta\pi) \quad \text{I-1}$$

Avec	Q_p	débit massique de perméat traversant la membrane (kg.s ⁻¹)
	L_p	coefficient de perméabilité à l'eau de la membrane (kg.s ⁻¹ .m ² .Pa ⁻¹)
	S	surface de la membrane (m ²)
	P	pression de travail (Pa)
	Δπ	différence de pression osmotique (Pa)

La différence de pression osmotique est définie dans le cas de solution thermodynamiquement idéale à partir de la relation de Van't Hoff :

$$\Delta\pi = 10^3 RT(C_f - C_p) \quad \text{I-2}$$

Avec	Δπ	différence de pression osmotique (Pa)
	C_f	concentration en sels dans l'alimentation (mol.kg ⁻¹)
	C_p	concentration en sels dans le perméat (mol.kg ⁻¹)
	T	température (K)
	R	constante molaire des gaz (8,314 J.mol ⁻¹ K ⁻¹)

Dans le cas de l'eau de mer, **Δπ** est généralement de 2 300 à 2 600 kPa mais peut monter à 3 500 kPa ce qui implique des pressions de travail **P** de 6 000 à 8 000 kPa. La productivité d'une membrane d'osmose inverse dépend ainsi fortement de la concentration en sel. Augmenter la concentration en sel revient à augmenter la **Δπ** et donc la pression à appliquer pour produire un débit voulu. Pour des raisons énergétiques, techniques et économiques évidentes, les pressions applicables sont limitées et donc la concentration maximale en sels admissible sur les membranes l'est aussi. Dans le cas d'une pression appliquée de 6 000 kPa à 20°C, la concentration maximum sera de 70 g.L⁻¹. Il convient de noter que la pression de travail doit être généralement plus de 2 fois supérieure à la différence de pression osmotique ce qui donne alors une concentration maximum de seulement 35 g.L⁻¹.

Le transfert des sels à travers la membrane est défini par la loi de Henry :

$$Q_s = BS(C_f - C_p) \quad \text{I-3}$$

Avec	Q_s	débit de sels traversant la membrane (kg.s ⁻¹)
	B	coefficient de perméabilité aux sels de la membrane (kg ² .s ⁻¹ .m ² .mol ⁻¹)
	S	surface de la membrane (m ²)

La mise en œuvre de l'OI se fait grâce à un module, la plupart du temps sous forme de membrane spiralée, dans lequel la filtration est tangentielle. Le schéma de principe du module est donné sur la Figure I-6.

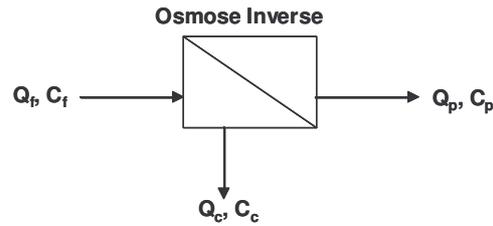


Figure I-6. Schéma de principe d'un module d'osmose inverse

Plusieurs paramètres définissent les performances de l'OI. Le taux de conversion R_w est le rapport entre le débit de perméat et le débit d'alimentation :

$$R_w = 100 \frac{Q_p}{Q_f} \quad \text{I-4}$$

Avec Q_f débit d'alimentation d'un module membranaire en eau de mer (kg.s^{-1})

Il est généralement de 35 à 45 % suivant la composition de l'eau de mer, sa salinité, les prétraitements utilisés etc. La production d'eau est de 12 à 17 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à des pressions de 6 000 à 8 000 kPa. Ces flux sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par les procédés de dessalement par distillation.

Le taux de rejet en sels R_s est le rapport entre les sels présents dans le perméat et dans l'alimentation du module considéré :

$$R_s = 100 \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad \text{I-5}$$

Pour le NaCl, il est généralement de 99.4 à 99,8 %. En raison du passage d'une partie des sels à travers la membrane, la salinité du perméat d'osmose inverse n'est pas nulle. Les valeurs admises sont d'environ 500 mg.L^{-1}

Le dernier paramètre défini est le facteur de concentration CF :

$$CF = \left(\frac{1}{1 - R_w} \right) [1 - R_w (1 - R_s)] \quad \text{I-6}$$

En raison de la limite due à la pression osmotique précédemment évoquée, l'osmose inverse est limitée dans son facteur de concentration (2 à 3 maximum).

Le débit (Equation I-7) et la concentration (Equation I-8) des concentrats rejetés se déduit de l'équation I-4 :

$$Q_c = (1 - R_w) Q_f \quad \text{I-7}$$

$$C_c = C_f \left(\frac{1}{1 - R_w} \right) - C_p \left(\frac{R_w}{1 - R_w} \right) \quad \text{I-8}$$

Avec Q_c débit de concentrat d'un module membranaire (kg.s^{-1})

C_c concentration en sels dans le concentrat (mol.kg^{-1})

Une des principales limitations de l'osmose inverse est le phénomène de polarisation de concentration (Calabro et al. 1996). Le rejet des sels par la membrane conduit à une accumulation de ces sels au niveau de la membrane. La concentration en sels au niveau de la membrane augmente alors fortement par rapport à la concentration dans l'alimentation. Ce phénomène entraîne de nombreux effets négatifs sur le procédé :

- une diminution du taux de rejet due à l'augmentation du passage des sels pour de fortes concentrations (voir Equation I-3)
- une précipitation possible des sels en surface de membrane
- une réduction du flux de perméat due à l'augmentation de la pression osmotique pour de fortes concentrations (voir Equation I-2)
- une accumulation de matières en surface de membrane pouvant conduire à la formation d'un dépôt.

I.3.2.2 La Filière de dessalement par Osmose Inverse

La Figure I-7 présente un schéma simplifié de la filière de dessalement par osmose inverse depuis l'eau de mer jusqu'à l'eau potable. Les différents éléments de la filière sont: la prise d'eau de mer, les prétraitements, l'osmose inverse et les post-traitements. Les Figure I-8 et Figure I-9 détaillent le schéma de l'unité d'osmose inverse à un ou plusieurs étages. Les pourcentages indiqués (Recovery) sont les taux de conversion R_w . Les concentrations en sels (Total Dissolved Salts ou TDS) sont également mentionnées en entrée et en sortie des installations. La première installation (Figure I-8) ne comporte qu'un seul étage d'OI tandis que la seconde installation (Figure I-9) retraite les perméats issus du premier étage d'OI afin de diminuer la concentration en sels en sortie d'installation.

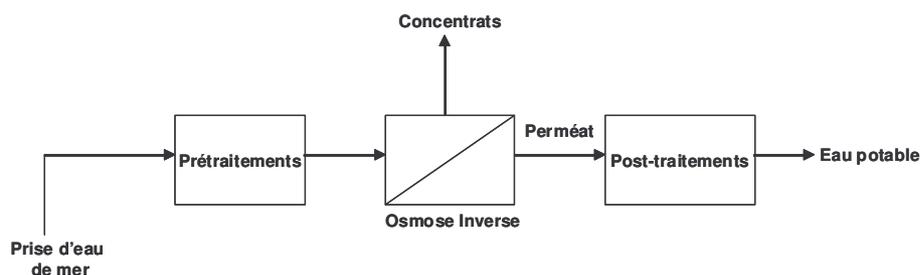


Figure I-7. Schéma simplifié de la filière de dessalement par osmose inverse

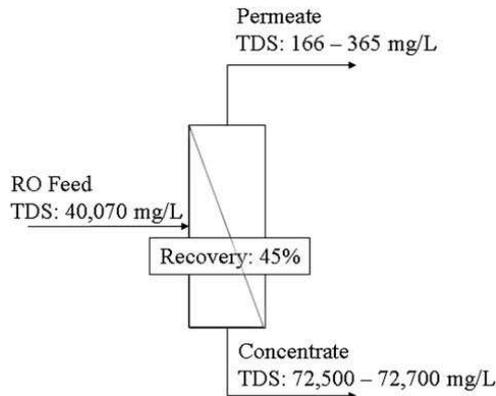


Figure I-8. Schéma d'une unité de dessalement par OI à un étage à Eni Gela en Sicile [Reverberi and Gorenflo, 2007]

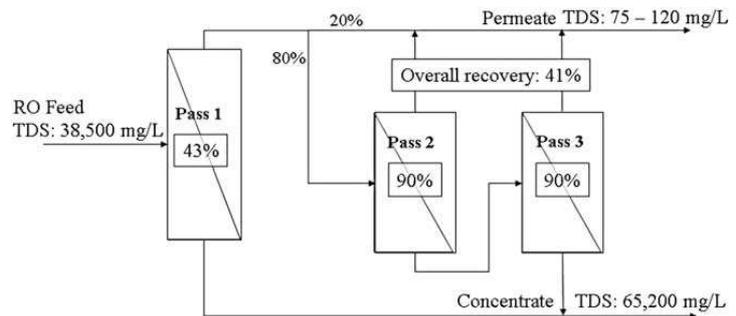


Figure I-9. Schéma d'une unité de dessalement par OI à plusieurs étages à Fujairah en Arabie Saoudite [Sanz et al. 2007]

La prise d'eau de mer

La prise d'eau de mer est la première étape de la filière de dessalement. Elle doit permettre d'obtenir une eau en entrée de filière de la meilleure qualité possible et surtout minimiser les matières en suspension présentes. Il existe deux technologies : les forages côtiers et les prises d'eau de surface.

Les forages côtiers permettent d'obtenir une eau de très bonne qualité et relativement stable. Le prélèvement s'effectue à travers le sol qui sert de filtre naturel. Cependant, cette technique est limitée en débit suivant la nature du terrain et elle est ainsi utilisée pour des usines de dessalement de capacité inférieure à $40\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$. L'inconvénient de cette méthode est le colmatage éventuel au cours du temps du filtre.

Les prises d'eau en pleine mer (ou open intake) sont effectuées en zones profondes, éloignées de la côte et protégées des pollutions par rejets et des forts courants. Cette technique permet d'obtenir des débits supérieurs à $100\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ mais des variations de la qualité de l'eau peuvent avoir lieu avec la présence de particules, colloïdes, polluants hydrocarbures ou d'organismes biologiques.

Les prétraitements

La présence de particules, de colloïdes, de matières organiques, de micro-organismes, de carbonate de calcium etc. peut provoquer un colmatage important sur la membrane d'OI et réduire sa durée de vie. L'OI présente ainsi une forte dépendance à la qualité des prétraitements. Le colmatage peut intervenir de plusieurs façons : les particules colloïdes argileuses peuvent coaguler avec les métaux Al, Fe ou les silicates pour former un gâteau sur la membrane ; les matières organiques dissoutes peuvent s'adsorber sur la membrane ; les carbonates de calcium peuvent provoquer un entartrage tandis que les micro-organismes forment des biofilms.

Le pouvoir colmatant de l'eau de mer est caractérisé par le Silt Density Index (SDI) :

$$SDI = 100 \left(\frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t} \right) \quad \text{I-9}$$

Où t_1 et t_2 sont les temps de filtration de 500 mL d'eau de mer sur une membrane de 0,45 microns à 207 kPa (ASIM Standard Method D4189) respectivement au temps 0 et après t minutes de filtration (généralement $t = 15$ minutes). Le SDI doit être inférieur à 5 pour l'OI. L'utilisation du SDI est largement répandue dans le dessalement. Cependant, cet indice présente plusieurs limitations : il n'utilise pas une membrane d'osmose mais une membrane de microfiltration, la pression utilisée pour ce test est très inférieure aux pressions appliquées en OI et les essais sont effectués en mode frontal et non tangentiel comme en OI.

Afin de prévenir le colmatage des membranes d'OI, plusieurs techniques de prétraitement existent : les prétraitements conventionnels et les prétraitements membranaires.

Le premier type de prétraitement est l'ajout d'acide (généralement acide sulfurique ou acide chlorhydrique lorsqu'il y a risque de précipitation des sulfates) afin de diminuer le pH à 5-7 et ainsi augmenter la solubilité des carbonates de calcium et empêcher leur précipitation qui cause l'entartrage. Le deuxième prétraitement est la floculation en ligne qui permet d'agglomérer les particules entre elles pour former des flocs en neutralisant les charges négatives des particules. Ce traitement est effectué par ajout de 5 à 30 mg.L⁻¹ de sels ferriques ou aluminiques comme le chlorure de fer ou le sulfate d'aluminium (moins utilisé car l'aluminium peut attaquer les membranes) ; ou par ajout de 0,2 à 1,0 mg.L⁻¹ de polymères organiques à faible poids moléculaire comme le chlorure de diméthylamonium ou les polyamines. Une filtration gravitaire ou une filtration sous pression a ensuite lieu à travers un filtre particulaire (sable anthracite, gravier...). Dans le cas de fort colmatage organique possible, la floculation et la filtration sur sable peuvent être remplacées par une coagulation et une décantation. Enfin, l'eau de mer est traitée par des filtres de 1 à 10 microns afin d'éliminer les dernières particules. Une désinfection par ozone ou chloration peut aussi avoir lieu. Dans le cas du chlore, celui-ci devra être éliminé ensuite par ajout de charbon actif ou de bisulfite de sodium afin de ne pas dégrader la membrane d'osmose sensible au chlore.

Récemment, des prétraitements faisant appel aux procédés membranaires tels que la microfiltration et ultrafiltration sont apparus et ont été mis en place sur des filières de production industrielle. La nanofiltration est également étudiée. L'ultrafiltration est le procédé le plus étudié car il permet une meilleure rétention de la matière organique que la microfiltration et des flux plus importants que la nanofiltration [Shon et al. 2008, Shon et al. 2009]. Cependant, les procédés membranaires peuvent ne faire que déplacer le problème du colmatage qui ne se retrouve plus sur la membrane d'osmose mais désormais sur la membrane de prétraitement. De nouvelles pistes de prétraitements hybrides sont ainsi en cours d'étude dans l'objectif d'améliorer la rétention des matières organiques avant osmose inverse et de limiter le colmatage des membranes d'ultrafiltration [Tansakul et al. 2009, Thèse Tansakul 2009]. Il s'agit de filtrations membranaires combinées à la coagulation ou à une adsorption par charbon actif.

Les post-traitements

Les post-traitements consistent principalement à reminéraliser l'eau en la diluant avec une autre source d'eau potable afin d'ajuster sa salinité à des salinités acceptables pour la consommation. Sa dureté et son alcalinité sont également augmentées. Un traitement complémentaire pour éliminer le bore et une chloration peuvent également avoir lieu.

I.3.2.3 Le problème du rejet des concentrats d'osmose inverse

Un des principaux problèmes liés à l'osmose inverse est le rejet des concentrats. Une usine de dessalement par osmose inverse a en réalité trois types de rejets : les rejets des eaux de lavage de membrane, les rejets des prétraitements et les rejets de concentrats d'OI.

Les eaux de lavage chimique représentent un faible débit par rapport aux autres rejets et sont principalement constituées de matières dissoutes. Elles peuvent être acides ou alcalines. Ces rejets peuvent être minimisés en augmentant l'efficacité du prétraitement. Les rejets d'eau des prétraitements ont une charge élevée en minéraux, matières organiques et biologiques (2 à 10 % pour les rejets de prétraitements conventionnels et 5 à 10 % pour les rejets de prétraitements membranaires). Un traitement par floculation a parfois lieu avant leur rejet dans la mer.

Cependant, le principal rejet est celui des concentrats d'osmose inverse. Le volume et la salinité de ces concentrats dépend du taux de conversion de l'osmose inverse. En considérant une eau de mer à 40 g.L^{-1} , un perméat à 500 mg.L^{-1} , un débit d'alimentation de $40\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ et un taux de conversion de 45 %, le débit rejeté de concentrats sera de $22\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ (Equation I-7) avec une concentration de 72 g.L^{-1} (Equation I-8). La concentration pourra atteindre 112 g.L^{-1} pour un taux de conversion de 60 %. Le Tableau I-4 donne un exemple de composition d'un rejet de concentrats d'osmose inverse par rapport à la composition d'eau de mer en alimentation.

Tableau I-4. Composition de l'eau de mer d'alimentation et des concentrats pour l'usine d'OI de Dhekelia à Chypre [Loizides 2004]

Ions	Eau de mer d'alimentation (mg.L ⁻¹)	Concentrats (mg.L ⁻¹)	Ratio
Calcium	450	891,2	1,98
Magnésium	1 452,3	2 887,7	1,98
Sodium	12 480	24 649,2	1,98
Potassium	450	888	1,97
Bicarbonate	100	315,3	1,97
Carbonate	0,2	0,4	2
Sulfate	3 406	6 745,1	1,98
Chlorure	22,099	43 661,5	1,98
Total	40 498,2	80 028,4	1,98

Les rejets de concentrats se font dans la mer. Ils sont fortement chargés en sels. Ils ont donc une densité plus élevée et auront tendance à couler vers le fond de la mer. Etant différents en salinité du milieu ambiant, ils auront un impact important sur la vie marine au niveau du rejet [Fritzmman et al. 2007]. Cet impact dépendra de l'hydrodynamique locale au point de rejet, de la composition et salinité du rejet, et du type de vie biologique présente. Un des principaux impacts est le stress osmotique causé aux organismes lorsque la concentration en sels dans l'eau rejetée est plus élevée que la concentration dans l'eau constituant le corps des organismes [Fritzmman et al. 2007]. Plusieurs études ont été menées pour estimer l'impact des rejets.

Loizides [Loizides 2004] a étudié le rejet de concentrats à 72 g.L^{-1} à 5 m de profondeur par l'usine de Dhekelia (production de $40\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). La salinité mesurée était de 59 g.L^{-1} au point de rejet et encore de 39 g.L^{-1} à 200 m. Tout rejet, malgré la dilution avec l'eau de mer, entraîne ainsi une augmentation locale de la salinité. Fernandez-Torquemada [Fernandez-Torquemada et al. 2005] a trouvé des résultats identiques à l'usine d'Alicante en Espagne (production de $50\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) avec un rejet à 68 g.L^{-1} et une hausse de la salinité moyenne de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ à plus de 4 km du point de rejet. Cette modification de la salinité entraîne une modification à plus ou moins long terme de la vie marine locale. Loizides [Loizides 2004] a constaté la disparition de différents organismes comme les échinodermes, scaphopodes et gastropodes après trois ans d'activité de l'usine de Dhekelia et l'apparition de crustacées ainsi que la forte augmentation des polychètes. Certains organismes comme les *posidonia oceanica* sont essentiels à la vie marine et sont fortement perturbés par la salinité. Leur mortalité augmente avec la salinité et plus de 50 % meurent en 15 jours avec une salinité de 45 g.L^{-1} . Leur disparition provoque une augmentation de la turbidité de l'eau, une diminution de la qualité de l'eau et une baisse de l'activité biologique [Sadhawani et al. 2005, Meerganz von Medeazza 2005].

Plusieurs solutions sont possibles pour éviter un trop fort impact des rejets en mer mais il n'existe pas à l'heure actuelle de réels traitements des concentrats [Fritzmman et al. 2007]:

- dilution des rejets avec de l'eau mer avant leur rejet dans le milieu
- diminution du taux de conversion
- dispersion des rejets sur des grandes surfaces maritimes
- dilution des rejets avec des eaux sortant d'autres procédés
- rejet dans des zones maritimes turbulentes
- rejet en profondeur (8 à 10 m)
- rejet à fortes vitesses ($> 3,5 \text{ m.s}^{-1}$)

Hadji [Hadji et al. 2009] a étudié une solution alternative pour réduire ces rejets par l'évaporation naturelle des concentrats d'OI. Ce procédé est simple et économique mais nécessite de large surface d'évaporation et un temps de séjour important. De plus, les sels précipités peuvent se retrouver dans le sol.

I.3.2.4 La consommation énergétique et le coût de l'osmose inverse

Comme pour toute technologie, le coût énergétique et économique du procédé doit être réduit au maximum. Il est aujourd'hui inférieur à 1 \$.m⁻³ d'eau produite. Le principal coût est celui de la pompe qui doit appliquer la pression de travail et représente une consommation électrique de 7 à 10 kWh.m⁻³ d'eau produite sans récupération d'énergie. Il est plus important pour le traitement des eaux de mer que pour celui des eaux saumâtres moins concentrées. Le coût énergétique et économique augmente également avec la concentration en sels. Outre les systèmes de récupération d'énergie (baisse de la demande énergétique à 5 à 7 kWh.m⁻³), il est intéressant d'envisager le couplage de l'OI avec des sources d'énergie renouvelable comme le solaire, l'éolien ou la géothermie.

I.3.3 Conclusion

Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse est une solution qui a prouvé son intérêt pour subvenir au besoin en eau potable dans certaines régions. Ses performances et son coût énergétique la rendent aujourd'hui compétitive face aux procédés « historiques » de dessalement thermique. Cependant, ce procédé possède encore des limitations. La principale limitation est due à la pression de travail qui doit être appliquée pour vaincre la pression osmotique. Cette pression osmotique est d'autant plus importante que la concentration en sels augmente ce qui limite les taux de conversion pouvant être obtenus avec l'osmose inverse. Cela entraîne deux problèmes majeurs : un problème économique en limitant la production d'eau et un problème environnemental en empêchant de minimiser les volumes de concentrats. Ces concentrats sont actuellement majoritairement rejetés sans traitement dans l'eau de mer dont il modifie fortement l'équilibre et la biodiversité.

Parmi les autres limitations de l'osmose inverse, il faut noter le phénomène de polarisation de concentration qui contribue à réduire les flux produits et le phénomène de colmatage qui rend le procédé très sensible à la qualité des prétraitements.

Afin de répondre à ces limitations, cette étude s'intéresse à une technologie alternative pour traiter les concentrats résultant de l'osmose inverse dans le but de réduire leur volume et d'augmenter le taux de conversion global de l'installation de dessalement d'eau de mer. Il s'agit de la technologie de la distillation membranaire et plus particulièrement de la distillation membranaire sous vide qui peut également être une alternative à l'osmose inverse dans le dessalement direct de l'eau de mer. Elle va être présentée dans le paragraphe suivant.

I.4 La Distillation Membranaire sous Vide (DMV)

I.4.1 Généralités sur la Distillation Membranaire (DM)

I.4.1.1 Introduction.

La Distillation Membranaire (DM) est un procédé hybride combinant à la fois un procédé thermique et un procédé membranaire. La membrane met en contact direct un liquide côté alimentation et une phase liquide ou gazeuse côté perméat. La force de transfert du procédé est la différence de pressions partielles entre les deux côtés de la membrane qui provoque une évaporation du côté alimentation. La membrane sert uniquement de support à l'interface liquide-gaz et n'intervient pas dans le procédé séparatif. La membrane macroporeuse doit être hydrophobe afin d'empêcher le liquide de pénétrer à l'intérieur des pores de la membrane.

Le procédé de distillation membranaire comporte plusieurs étapes. Tout d'abord le fluide à traiter, sous forme liquide, s'évapore au voisinage des pores de la membrane à l'interface entre les phases liquide et vapeur du côté alimentation de la membrane. Les molécules du fluide sont ensuite transportées, sous forme vapeur uniquement, à travers les pores de la membrane. Enfin, le fluide sous forme vapeur se condense de l'autre côté de la membrane par divers procédés.

Plusieurs résistances font obstacle à ce double transfert de matière (transport des molécules) et de chaleur (évaporation) :

- des résistances dues aux polarisations éventuelles de concentration et de température,
- une résistance au transfert de matière dans la membrane due au piégeage de gaz dans les pores,
- une résistance au transfert de chaleur due aux pertes de chaleur par conduction dans la matrice membranaire.

La distillation membranaire comporte de nombreux avantages comparés aux autres procédés séparatifs :

- un travail à des pressions faibles et des températures inférieures à la température d'ébullition du liquide à traiter
- une grande sélectivité du procédé avec un taux de rejet en sel théoriquement de 100 %
- un faible espace nécessaire pour le procédé et une zone limitée où appliquer le vide dans le cas de la distillation membranaire sous vide.
- un colmatage plus faible que pour les autres procédés séparatifs

- une plus faible sensibilité aux concentrations de l'alimentation comparativement aux autres procédés membranaires
- une possibilité de couplage avec des énergies renouvelables comme celles solaire [Banat et al 2002] ou géothermique [El. Amali et al. 2000].

Cependant, la DM présente quelques inconvénients qui l'ont empêchée jusqu'à maintenant d'être développée industriellement :

- un faible flux de perméat par rapport à celui de l'osmose inverse
- une absence de conception de membranes et de modules spécialement destinés à la distillation membranaire
- une assez forte consommation énergétique du procédé ce qui rend nécessaire un couplage avec des énergies renouvelables ou un système performant de récupération d'énergie

Le procédé de DM fut breveté pour la première fois en 1963 par B.R.R. Bodell aux USA. (United States Patent n°285,032) et la première publication date de 1967 [Findley 1967]. Cependant, les recherches furent rapidement abandonnées en raison des faibles productions de perméat comparées à l'OI et de l'absence de membranes adaptées et utilisables pour ce nouveau procédé. Dans les années 1980, les recherches sur la distillation membranaire connurent un renouveau avec l'apparition sur le marché de nouvelles membranes poreuses et hydrophobes qui conviennent parfaitement à la DM [Gore 1982, Anderson et al. 1985, Schnieder et al. 1984]. L'intérêt pour la DM a connu une envolée à partir des années 1990 avec un nombre toujours croissant de publications sur le sujet. Certains aspects de la DM ont largement été étudiés comme l'influence des conditions opératoires tandis que d'autres comme le colmatage et les analyses énergétiques n'ont que rarement été abordés [El-Bourawi et al. 2006]. Cependant, les applications industrielles du procédé restent encore marginales. Cela s'explique par le fait que peu d'études portent sur la conception de module membranaire dédié à la DM [Khayet & Matsuura 2001, Kahyet & Matsuura 2003, Feng et al. 2004].

Les principes de la distillation membranaire ont été examinés et résumés par Lawson et Lloyd dans une publication décrivant l'état de l'art de la distillation membranaire [Lawson & Lloyd 1997]. Une nouvelle publication a fait le point sur l'état de l'art de la DM en 2006 [El-Bourawi et al. 2006]. Deux thèses ont été conduites au laboratoire sur le sujet [Thèse Couffin 2000, Thèse Wirth 2002].

I.4.1.2 Les Différents types de distillation membranaire

Il existe quatre configurations possibles de distillation membranaire: la Direct Contact Membrane Distillation (DCMD), l'Air Gap Membrane Distillation (AGMD), la Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD) et la Vacuum Membrane Distillation (VMD) (Distillation Membranaire Sous Vide ou VMD). La différence entre ces configurations vient de la façon dont est générée la différence transmembranaire de pression partielle [Lawson & Lloyd 1997, El-Bourawi et al. 2006].

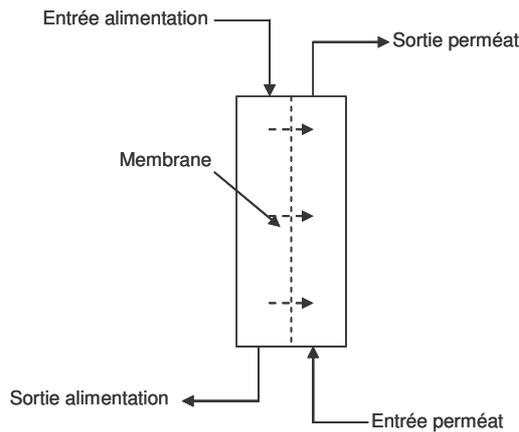


Figure I-10. Direct Contact Membrane Distillation (DCMD)

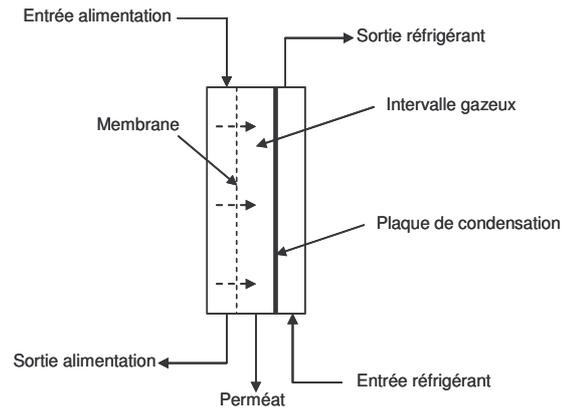


Figure I-11. Air Gap Membrane Distillation (AGMD)

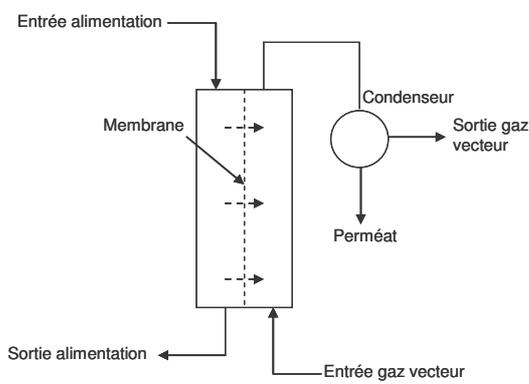


Figure I-12. Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD)

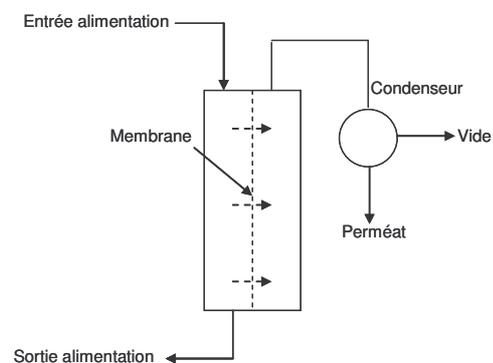


Figure I-13. Vacuum Membrane Distillation (VMD)

La Direct Contact Membrane Distillation (DCMD)

Pour la DCMD ou distillation membranaire à contact direct (Figure I-10), la différence transmembranaire de pression partielle est générée par une différence de température entre l'alimentation liquide chaude et un liquide froid recueillant le perméat de part et d'autre de la membrane hydrophobe. Les molécules volatiles s'évaporent ainsi à l'interface liquide chaud/vapeur et traversent la membrane sous forme gazeuse pour ensuite être recondensées à l'interface vapeur/liquide froid. La recondensation a ainsi lieu à l'intérieur du module membranaire.

La DCMD se caractérise par des flux de perméat relativement faibles en comparaison avec les autres configurations de distillation membranaire. Il est à noter les fortes pertes de chaleur par conduction dans la membrane et l'importance des phénomènes de polarisation de température et de concentration. Au contraire, la résistance au transfert de matière est faible. Cette configuration présente également un risque de mouillage plus important avec la présence de deux phases liquides de part et d'autre de la membrane.

La DCMD est de loin la configuration qui a été le plus étudiée au détriment des autres configurations et notamment de la VMD.

L'Air Gap Membrane Distillation (AGMD)

Pour l'AGMD ou distillation membranaire à intervalle gazeux (Figure I-11), la différence transmembranaire de pression partielle est générée par une différence de température entre l'alimentation liquide chaude et une surface froide de part et d'autre de la membrane hydrophobe. Un intervalle gazeux inerte et stagnant est placé entre la membrane et cette surface froide. Les molécules volatiles s'évaporent ainsi à l'interface liquide chaud/vapeur et traversent la membrane sous forme gazeuse puis l'intervalle gazeux avant de se recondenser au contact de la surface froide. La recondensation a ainsi lieu à l'intérieur du module membranaire.

L'AGMD se caractérise par les flux de perméat les plus faibles en comparaison avec les autres configurations de distillation membranaire. Contrairement à la DCMD, les pertes de chaleur par conduction dans la matrice membranaire sont relativement faibles. Il est à noter la présence d'une résistance supplémentaire aux transferts de chaleur et de matière due au film gazeux (transfert par diffusion moléculaire dans le film gazeux). Son épaisseur joue un rôle important mais elle est difficile à contrôler pour des raisons techniques.

La Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD)

Pour la SGMD ou distillation membranaire à entraînement gazeux (Figure I-12), la différence transmembranaire de pression partielle est générée par une différence de température entre l'alimentation liquide chaude et un gaz vecteur froid inerte de part et d'autre de la membrane hydrophobe. Les molécules volatiles s'évaporent ainsi à l'interface liquide chaud/vapeur et traversent la membrane sous forme gazeuse puis sont entraînées par le gaz vecteur. La recondensation de cette vapeur a lieu grâce à un condenseur à l'extérieur du module membranaire.

La SGMD a été développée comme une solution intermédiaire entre la DCMD et l'AGMD. Elle présente ainsi de faibles pertes de chaleur par conduction dans la membrane (DCMD) et une faible résistance au transfert de matière (AGMD). Contrairement à l'AGMD où le film gazeux est statique, le mouvement du gaz vecteur en SGMD augmente le coefficient de transfert de chaleur. La vitesse de ce gaz joue alors un rôle très important. Pour ces raisons, la SGMD permet d'obtenir des flux de perméat plus importants. Cependant, la SGMD entraîne des coûts supplémentaires : un apport continu de gaz vecteur inerte est nécessaire et la récupération de chaleur lors de la condensation du perméat n'est pas aisée.

La Vacuum Membrane Distillation (VMD)

Pour la VMD ou distillation membranaire sous vide (Figure I-13), la différence transmembranaire de pression partielle est générée, non plus par une différence de température, mais par une basse pression ou pression de vide inférieure à la pression partielle de vapeur de l'alimentation liquide chaude et appliquée du côté perméat de la membrane hydrophobe. Les molécules volatiles s'évaporent ainsi à l'interface liquide chaud/vapeur et traversent la membrane sous forme gazeuse. La recondensation de la vapeur se fait grâce à un condenseur à l'extérieur du module membranaire.

La VMD est une des configurations qui a été le moins étudiée. Néanmoins, elle présente deux avantages importants: les flux de perméat obtenus sont plus importants que pour les autres configurations et les phénomènes de conduction de chaleur à travers la membrane sont fortement réduits voire négligeables. Cela entraîne un phénomène de polarisation de température ainsi réduit. Néanmoins, le risque de mouillage des pores est plus élevé.

I.4.1.3 Les Applications de la distillation membranaire.

La DM a été étudiée en laboratoire pour de nombreuses applications qui ont montré leurs potentialités et leur intérêt [Lawson & Lloyd 1997, El-Bourawi et al. 2006, Thèse Couffin 2000, Thèse Wirth 2002].

La DM peut ainsi être utilisée pour séparer des composés présents dans l'eau comme des composés non volatils (ions, colloïdes, macromolécules, métaux lourds) [Drioli et al. 1986, Lawson & Lloyd 1996, Mengual & Pena 1997, Khayet et al. 2003], des composés organiques volatils à l'état de traces comme le benzène, le chloroforme ou le trichloréthylène ainsi que des composés organiques comme les alcools de solutions aqueuses diluées. Le traitement de solutions d'acides humiques a également été abordé [Khayet et al. 2004, Khayet & Mengual 2004]

La distillation membranaire peut ainsi être utilisée dans de nombreuses industries :

- Industrie nucléaire avec la concentration de solutions radioactives [Khayet et al. 2006], le traitement des eaux résiduaires ou la production d'eau pure.
- Industrie textile avec l'extraction des colorants [Banat et al. 2005] ou le traitement des eaux résiduaires [Calabro et al. 1991]
- Industrie chimique avec la concentration d'acides [Tomaszewska 1993, Tomaszewska et al. 1995, Tang et al. 2003], l'extraction de composés organiques volatils de l'eau [Sarti et al. 1993, Qureshi et al. 1994, Banat & Simandl 1996, Banat & Al-Shannag 2000, Banat & Simandl 2000, Duan et al. 2001], la séparation de solution azéotropique alcool-eau [Bandini et al. 1997, Banat & Simandl 1999, Bandini & Sarti 1999, Garcia-Payo et al. 2000] ou d'émulsion eau-huile [Gryta & Karakulski 1999], le traitement de solutions aqueuses contenant des métaux lourds [Zolotarev et al. 1994, Sudoh et al. 1997]
- Industrie pharmaceutique et biomédicale avec l'extraction d'eau du sang [Sakai et al. 1986, Sakai et al. 1988] ou l'hémodialyse [Capuano et al. 2000], le traitement de solutions de protéines [Ortiz de Zárate et al. 1998], la cristallisation [Curcio et al. 2002, Curcio et al. 2005] ou le traitement des eaux résiduaires.
- Industrie agro-alimentaire avec la concentration de jus [Calabro et al. 1994, Lagana et al. 2000, Nene et al. 2002, Varming et al. 2004, Lagana et al. 2000], de vitamines [Nigmatullui et al. 1993] ou de lait.

Une des principales applications de la DM reste néanmoins la production d'eau distillée soit par le traitement d'eaux résiduaires urbaines soit par le dessalement de l'eau [Banat & Simandl 1998, Gujt et al. 1999, Martinez-Diez & Vazquez-Gonzalez 1999, Martinez-Diez & Florido-Diaz 2001, Drioli et al. 2002, Hsu et al. 2002, Bouguecha et al. 2002, Alkhaibi & Lior 2004, Cath et al. 2004, Hanemaaijer et al. 2006].

Quelques études ont également porté sur la création d'un système intégré combinant la DM et les technologies membranaires classiques pour le dessalement de l'eau de mer afin d'augmenter l'efficacité globale du procédé de dessalement [Drioli et al. 2002, El-Zhanati & El-Khaitib 2007, Macedonio et al. 2007]. En traitant les concentrats d'osmose inverse par de la DM, le taux de conversion est passé de 40 % (OI seule) à 88 % (OI et DM) [Drioli et al. 2002]. Enfin, certaines études se sont consacrées à l'utilisation de la DM pour la cristallisation des sels [Curcio et al. 2001, Drioli et al. 2002, Bouguecha et al. 2002, Tun et al. 2005].

Il convient de souligner que les applications concernant le dessalement des eaux utilisent principalement la DCMD ou l'AGMD qui ne nécessitent pas de condensation extérieure du perméat. Au contraire, la DMV et la SGMD, qui nécessitent une condensation extérieure du perméat, sont plutôt utilisées pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) dans l'eau.

Plus particulièrement, la DMV a ainsi été principalement étudiée pour l'élimination de COV dans l'eau [Bandini et al. 1992, Sarti et al. 1993, Lawson & Lloyd 1996, Banat & Simandl 1996, Bandini et al. 1997, Bandini & Sarti 1999, Couffin et al. 1998, Izquierdo-Gil et al. 2004]. Elle a également été utilisée pour l'élimination d'éthanol dans une solution de fermenteur pour éviter l'inhibition des micro-organismes [Hoffman et al. 1987]. Seules quelques rares études ont porté sur l'utilisation de la DMV pour le dessalement de l'eau de mer [Bandini et al. 1997, Wirth & Cabassud 2002, Banat et al. 2003, Alkhaibi & Lior 2005, Xu et al. 2006, El-Zhanati & El-Khaitib 2007]. Les principaux résultats de ces études seront développés dans le paragraphe suivant. La DMV peut présenter plusieurs avantages dans le dessalement de l'eau de mer : ses flux de perméat sont les plus importants de la DM et elle est moins limitée par les phénomènes de polarisation.

I.4.2 Les Mécanismes de transferts en DMV

Le procédé de distillation membranaire est régi par différents mécanismes de transfert de chaleur et de matière qui interviennent à la fois du côté alimentation, dans la membrane et du côté perméat. Dans le cas particulier de la DMV, ces phénomènes de transfert ne sont plus qu'existants dans la phase liquide d'alimentation et dans la membrane. Dans l'alimentation, le transfert de matière est lié au phénomène de polarisation de concentration et le transfert de chaleur à celui de polarisation de température. La compréhension des mécanismes de transfert sert de base à la modélisation de la DMV qui sera présentée au Chapitre IV. Les mécanismes décrits sont applicables dans le cas général de la DM. Cependant, ils sont décrits plus précisément dans le cas de la DMV appliquée au dessalement de l'eau de mer. Dans ce cas précis, ce sont les molécules d'eau qui traversent la membrane.

I.4.2.1 Le Transfert de matière

Le transfert de matière en distillation membranaire peut être modélisé par analogie avec les résistances d'un circuit électrique dont certaines sont en série et d'autres en parallèle comme illustré sur la Figure I-14. [Lawson & Lloyd 1996].

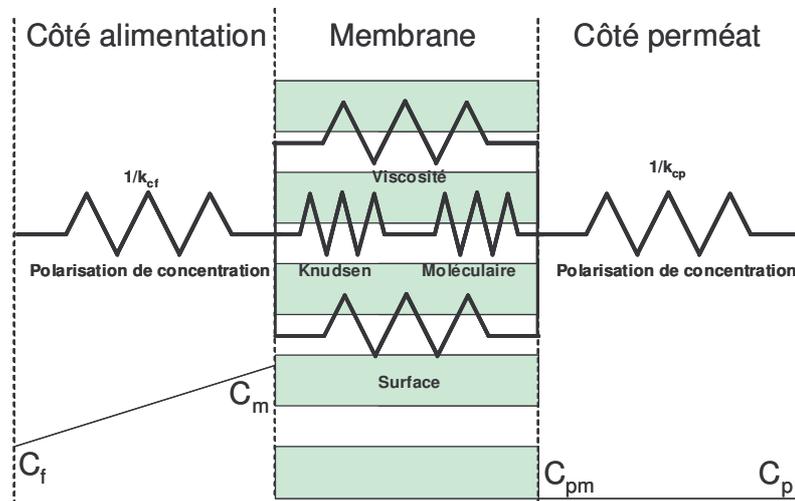


Figure I-14. Résistances au transfert de matière

Transfert dans la membrane (Résistance $1/k_{me}$)

La force de transfert de matière dans le milieu poreux de la membrane est due à un gradient de pression partielle de vapeur Δp_{H_2O} de part et d'autre de la membrane. Dans le cas du dessalement de l'eau par DMV, ce gradient de pression partielle est généré par la différence entre, d'une part la pression partielle de vapeur de l'eau dans l'alimentation, et d'autre part par la pression partielle de vapeur d'eau du côté perméat. Dans le cas présent, un unique composé, l'eau, s'évapore et donc cette pression partielle de vapeur d'eau du côté perméat est égale à la pression de vide P_p appliquée du côté perméat. Il en résulte l'équation suivante :

$$\Delta p_{H_2O} = p_m - p_p = \alpha_{H_2O} X_{H_2O} p_m^* - p_p \quad \text{I-10}$$

Avec	Δp_{H_2O}	différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane (Pa)
	α_{H_2O}	coefficient d'activité de l'eau (-)
	X_{H_2O}	fraction molaire d'eau dans l'alimentation (-)
	p_m	pression partielle de vapeur de l'eau de mer à la membrane (Pa)
	p_m^*	pression partielle de vapeur de l'eau pure à la membrane côté alimentation à température T_m (Pa)
	p_p	pression partielle d'eau côté du perméat (Pa)

L'hypothèse principale est de considérer que l'équilibre liquide-vapeur est atteint à l'interface de la membrane (Vapor-Liquid Equilibrium ou VLE). De plus, l'interface liquide-vapeur est considérée

comme plan [Lawson & Lloyd 1997]. Pour l'eau pure, la pression partielle de vapeur est donnée en Pa à la température T_m en °C par l'équation d'Antoine (B_1 et B_2 sont les coefficients pour convertir respectivement les mmHg en Pa et les °C en K). La température au niveau de l'interface liquide-vapeur est assimilée à la température T_m dans l'alimentation au voisinage proche de la membrane.

$$p_m^* = B_1 \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T_m + B_2 + A_3}\right) \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} A_1 = 18,3036 \\ A_2 = 3\,816,44 \\ A_3 = -46,13 \\ B_1 = 133,32 \\ B_2 = 273,15 \end{array} \quad \text{I-11}$$

Une notion importante est celle du libre parcours moyen l des molécules qui va déterminer quel type de résistance est dominante dans le transfert de matière au sein de la membrane. Il est défini par la théorie cinétique des gaz.

$$l = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}PN\sigma^2} \quad \text{I-12}$$

Avec **N** Nombre d'Avogadro (mol^{-1})

σ Diamètre moyen des molécules d'eau ou diamètre de collision ($2,53 \times 10^{-10}$ m)

Dans le milieu poreux de la membrane, il est possible d'appliquer le modèle du DGM (Dusty Gaz Model) qui utilise la théorie du film et distingue quatre types de mécanismes possibles au sein de la membrane suivant les types de résistances: la diffusion de Knudsen, la diffusion interne ou de surface, la diffusion moléculaire et le flux visqueux. Des simplifications peuvent être apportées en considérant comme dominante une des quatre résistances précédemment citées.

La première résistance est due aux collisions des molécules de gaz diffusantes avec les parois des pores sous l'action du gradient de pression. Il s'agit de la diffusion de Knudsen qui est dominante si le libre parcours moyen des molécules est très grand par rapport au diamètre moyen des pores. Cette diffusion est dominante en DMV si le vide est suffisamment poussé [Lawson & Lloyd 1996, Wirth & Cabassud 2002, Banat et al. 2003, Khayet et al 2004, Idakm et al. 2007]. Le transfert de Knudsen peut avoir tendance à sous-évaluer le flux obtenu qui se traduit par l'équation suivante :

$$J_{H_2O} = k_k \Delta p_{H_2O} \quad \text{I-13}$$

Avec **J_{H_2O}** flux molaire d'eau ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

k_k coefficient de transfert de matière dans la membrane ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$) :

$$k_k = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r}{\chi \delta RT} \sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M_{H_2O}}} = \frac{K_M}{\sqrt{M_{H_2O}}} \quad \text{I-14}$$

Avec **ε** porosité de la membrane (-)

r rayon des pores (m)

χ facteur de tortuosité (-)

δ épaisseur de la membrane (m)

- R** constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T_m** température à la membrane (K)
- M_{H₂O}** masse molaire de l'eau (kg.mol^{-1})
- K_M** perméabilité de Knudsen ($\text{s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

La seconde résistance est due à la diffusion interne dans la matrice membranaire. Elle est négligeable pour deux raisons. Tout d'abord, pour une membrane hydrophobe, les interactions entre les molécules et la membrane sont faibles. De plus l'aire de diffusion de surface dans la membrane est petite comparée à l'aire des pores en raison de la porosité importante des membranes [Lawson & Lloyd 1997, Khayet & Matsuura 2004].

La troisième résistance est due aux collisions des molécules de gaz diffusantes entre elles. Il s'agit de la diffusion moléculaire dont le flux se traduit par l'équation suivante:

$$J_{H_2O} = k_m \Delta p_{H_2O} \quad \text{I-15}$$

Avec **k_m** coefficient de transfert de matière dans la membrane (s.m^{-1}) :

$$k_m = \frac{\varepsilon.P_{total}D_{wa}}{\chi\delta RT_m} \frac{1}{p_a} \quad \text{I-16}$$

Avec **D_{wa}** coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

p_a pression partielle d'air (Pa)

Elle est surtout à prendre en compte en AGMD [Alklaibi et al 2006, Guijt 2002]. Cette diffusion est proportionnelle à la pression partielle d'air dans les pores. En DMV, l'air est uniquement présent à l'état de traces dans les pores et cette résistance peut ainsi être négligée [Idakm et al. 2007].

La quatrième et dernière résistance est due à la viscosité de la vapeur. Il s'agit d'un régime de Poiseuille qui est dominant si le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre du diamètre moyen ou inférieur. Le transfert de Poiseuille peut avoir tendance à surévaluer le flux obtenu qui se traduit par l'équation suivante :

$$J_{H_2O} = k_p \Delta p_{H_2O} \quad \text{I-17}$$

Avec **k_p** coefficient de transfert de matière dans la membrane (s.m^{-1}) :

$$k_p = \frac{1}{8} \frac{\varepsilon.r^2}{\chi\delta} \frac{p_{H_2O}}{\mu RT_m} \quad \text{I-18}$$

Avec **μ** viscosité de la vapeur d'eau ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$)

p_{H₂O} pression partielle d'eau dans la membrane (Pa)

Cependant, une étude récente par simulation a montré une diminution du flux à haute température et grande taille de pores lorsqu'il y avait un passage du régime de Knudsen à celui de Poiseuille [Idakm et al. 2007]

Entre les régimes de Poiseuille et de Knudsen, il existe un régime de transfert transitoire [Schofield et al. 1990, Lawson & Lloyd 1997, Mengual et al. 2004] :

$$J_{H_2O} = k_{kp} \Delta p_{H_2O} \quad \text{I-19}$$

Avec k_{kp} coefficient de transfert de matière dans la membrane (s.m⁻¹) :

$$k_{kp} = \frac{M_{H_2O} \cdot u \cdot (k_1 + \frac{k_2}{\lambda})}{\delta} \quad \text{I-20}$$

Avec u, k_1, k_2 coefficients déterminés expérimentalement par perméation gazeuse :

$$u = \left(\frac{8RT}{\pi M_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad \text{I-21} \quad k_1 = \frac{2}{3} \frac{r\varepsilon}{\chi RT} \quad \text{I-22} \quad k_2 = \frac{1}{32} \frac{\pi r^2 \varepsilon}{\chi RT} \quad \text{I-23}$$

Entre les régimes de diffusion moléculaire et de Knudsen, il existe un régime de transfert transitoire [Jiraratananon et al 2006] :

$$J_{H_2O} = k_{km} \Delta p_{H_2O} \quad \text{I-24}$$

Avec k_{km} coefficient de transfert de matière dans la membrane (s.m⁻¹) :

$$k_{km} = \frac{\varepsilon \cdot P_{total} D_{wa}}{\chi \delta RT_m} \ln \left(\frac{p_a^p \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M_{H_2O}}} + P_{total} D_{wa}}{p_a^f \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M_{H_2O}}} + P_{total} D_{wa}} \right) \quad \text{I-25}$$

Avec p_a^f pression partielle d'air du côté alimentation (Pa)

p_a^p pression partielle d'air du côté perméat (Pa)

P_{total} pression totale (Pa)

Transfert dans la couche limite côté alimentation (Résistance 1/k_{ct})

Le transfert de matière dans la couche limite côté alimentation est lié au phénomène de polarisation de concentration. Ce phénomène résulte du fait que la concentration en soluté est plus importante au niveau de la membrane que dans l'alimentation. Il apparaît ainsi une résistance au sein d'une couche limite formée dans l'alimentation et un transfert de matière. Cette résistance dépend de l'hydrodynamique et de la diffusion des composés dans l'alimentation mais son impact est plus limité que pour d'autres procédés de filtration membranaire. Elle est caractérisée par un coefficient de polarisation de concentration (CPC ou ζ) :

$$\zeta = \left(\frac{\omega_m - \omega_p}{\omega_f - \omega_p} \right) = \left(\frac{\omega_m}{\omega_f} \right) \quad \text{I-26}$$

Avec ω_f fraction massique de sels dans l'alimentation

ω_p fraction massique de sels dans le perméat

ω_m fraction massique de sels à la membrane

Les fractions massiques dans le perméat sont considérées comme nulles puisque seule la phase vapeur aqueuse traverse la membrane.

La polarisation de concentration se modélise en se basant sur la loi de Fick [Bandini et al. 1992] :

$$N = \rho K_l \ln \left(\frac{\omega_m - \omega_p}{\omega_f - \omega_p} \right) = \rho K_l \ln \left(\frac{\omega_m}{\omega_f} \right) \quad \text{I-27}$$

Avec ρ masse volumique du mélange (kg.m^{-3})

K_l coefficient de transfert de matière (m.s^{-1})

N flux massique total ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Le coefficient de transfert de matière peut être déterminé suivant les corrélations générales dans le cas de fibres creuses ou de membranes planes :

$$Sh = \frac{K_l dh}{D} = a_2 Re^{\alpha_2} Sc^{\beta_2} \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0.14} \quad \text{I-28}$$

Avec Sh nombre de Sherwood (-)

Re nombre de Reynolds (-)

Sc nombre de Schmidt (-)

D coefficient de diffusion du composé dans la solution ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

dh diamètre hydraulique (m)

a_2, α_2, β_2 constantes déterminées expérimentalement (-)

Le facteur de correction de la viscosité $\left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0.14}$ peut être négligé en DMV [Lawson & Lloyd 1997].

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad \text{I-29} \quad Re = \frac{\rho v dh}{\mu} \quad \text{I-30}$$

En DMV, le phénomène de polarisation de concentration dans l'alimentation peut être négligé pour des membranes fibres creuses peu perméables [Wirth & Cabassud 2002]. Par contre, il doit être pris en compte pour des membranes perméables. Il est plus important pour de fortes températures et de fortes concentrations. Pour des membranes planes, il n'est pas limitant et semble pouvoir être négligé même pour des membranes très perméables, des températures élevées et des concentrations élevées qui sont les conditions les plus défavorables [Renou 2003]. Cependant, ces résultats sont à confirmer car ils dépendent fortement du nombre de Reynolds et de l'hydrodynamique du système.

Transfert dans la couche limite côté perméat (Résistance $1/k_{cp}$)

Le transfert de matière dans la couche limite côté perméat est dû au phénomène de polarisation de concentration. Il s'agit du même phénomène que précédemment mais il est inexistant dans le cas de la DMV puisqu'il n'existe pas de gradients de concentration dans la phase vapeur.

I.4.2.2 Le Transfert de chaleur

De même que pour le transfert de matière, le transfert de chaleur en distillation membranaire peut être modélisé par analogie avec les résistances d'un circuit électrique dont certaines sont en série et d'autres en parallèle comme illustrée sur la Figure I-15. [Schofield et al. 1990, Lawson & Lloyd 1996, Mengual et al. 2004]. Le transfert de chaleur est généralement limitant en DMV.

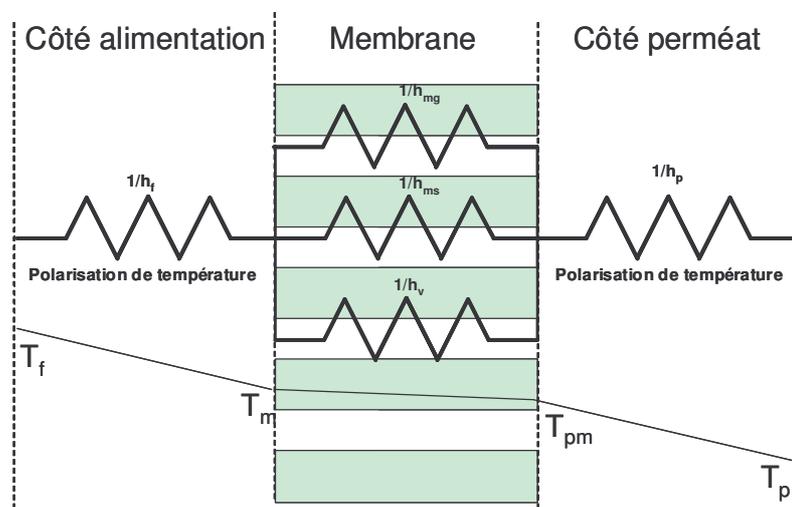


Figure I-15. Résistances au transfert de chaleur

Transfert dans la membrane (Résistances $1/h_{mv}$, $1/h_{ms}$ et $1/h_v$)

Le flux de chaleur transféré Q dans le milieu poreux de la membrane peut se diviser en deux flux de chaleur : le flux de chaleur dû à la vaporisation de l'eau d'alimentation Q_{vapeur} et le flux de chaleur dû à la conduction dans la membrane ou dans les pores $Q_{conduction}$

$$Q = Q_{vapeur} + Q_{conduction} \tag{I-31}$$

La première résistance thermique $1/h_v$ est due au changement de phase liquide-vapeur à l'entrée des pores de la membrane où se situe l'interface liquide-vapeur:

$$Q_{vapeur} = J_{H_2O} \Delta H_{vH_2O} = h_v \Delta T_m = h_v (T_m - T_{pm}) \tag{I-32}$$

Avec ΔH_{vH_2O} chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau ($J \cdot mol^{-1}$)

T_{pm} température de la membrane côté perméat (K)

T_m température de la membrane côté alimentation (K)

h_v coefficient de transfert de chaleur lié à la vapeur ($W.m^{-2}.K^{-1}$) :

$$h_v = \frac{J\Delta H_v}{(T_m - T_{pm})} \quad I-33$$

Le flux de chaleur Q_{vapeur} est le flux réellement utile en distillation membranaire. Il doit être maximisé en réduisant le phénomène de polarisation de température ainsi que la conduction thermique dans la membrane.

La seconde résistance thermique $1/h_m$ est due à la conduction dans la membrane. Cette résistance peut elle-même être divisée en deux résistances thermiques : une résistance thermique $1/h_{ms}$ due à la conduction dans la matrice membranaire qui est négligeable en DMV [Bandini et al. 1988] et une résistance thermique $1/h_{mg}$ due à la conduction dans la vapeur par convection. Cela se traduit par :

$$Q_{conduction} = h_m \Delta T_m = \frac{\lambda_m}{\delta} (T_m - T_{pm}) \quad I-34$$

Avec h_m coefficient de transfert de chaleur dans la membrane ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

λ_m coefficient de conduction thermique à travers la membrane ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

$$\lambda_m = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad I-35$$

Avec λ_g coefficient de conduction thermique dans le gaz ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

λ_s coefficient de conduction thermique dans la matrice membranaire ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Cette résistance doit être minimisée en augmentant la porosité car il s'agit d'un phénomène limitant. Il peut être négligé en DMV. Néanmoins, certaines études considèrent que la conductivité dans la membrane ne peut être négligée en régime transitoire [Idakm et al. 2007]

Finalement le flux de chaleur est :

$$Q = (h_m + h_v)(T_m - T_{pm}) \quad I-36$$

Il est possible de définir l'efficacité d'évaporation **EE** donnant la quantité de chaleur utile transférée par rapport à la quantité totale de chaleur transférée :

$$EE = \frac{J_{H_2O} \Delta H_{vH_2O}}{J_{H_2O} \Delta H_{vH_2O} + \frac{\lambda_m}{\delta} (T_m - T_{pm})} \quad I-37$$

Transfert dans la couche limite côté alimentation (Résistance $1/h_f$)

Le transfert de chaleur dans la couche limite côté alimentation est lié au phénomène de polarisation de température. Ce phénomène résulte du fait que la température de la solution est inférieure au niveau de la membrane que dans l'alimentation. Il apparaît ainsi une résistance au sein d'une couche limite formée dans l'alimentation et un flux de chaleur dans la couche limite de l'alimentation. Cette résistance dépend de l'hydrodynamique et du coefficient de conduction de

chaleur. Elle est caractérisée par un coefficient de polarisation de température (TPC ou τ) [Thèse Wirth 2002, Banat et al. 2003]. Ce coefficient de polarisation de température est spécifique à la DMV.

$$\tau = \frac{T_f - T_m}{T_f - T_p} \quad \text{I-38}$$

- Avec **T_f** température dans l'alimentation (K)
T_m température dans l'alimentation au voisinage de la membrane (K)
T_p température dans le perméat (K)

Ce coefficient permet de déterminer la limitation dominante dans le procédé. Si τ tend vers 0, T_m tend vers T_f et la résistance au transfert de chaleur dans la phase liquide est négligeable. Le procédé est alors contrôlé par la résistance de la membrane. Si τ tend vers 1, T_m tend vers T_p et la résistance au transfert de chaleur de la membrane est négligeable. Le procédé est alors contrôlé par la résistance dans l'alimentation.

Du côté de l'alimentation, le flux de chaleur dans la couche limite est ainsi :

$$Q = h_f \Delta T_f = h_f (T_f - T_m) \quad \text{I-39}$$

- Avec **h_f** coefficient de transfert de chaleur dans l'alimentation (W.m⁻².K⁻¹)

Le coefficient de transfert de chaleur peut être déterminé suivant des corrélations générales dans le cas de fibres creuses ou membranes planes. Ces corrélations sont similaires à celle des échangeurs de chaleur rigides et non poreux. Par hypothèse, les membranes, non rigides et poreuses, sont donc assimilées à ces échangeurs.

$$Nu = \frac{h_f dh}{\lambda_l} = a_1 Re^{\alpha_1} Pr^{\beta_1} \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0.14} \quad \text{I-40}$$

- Avec **Nu** nombre de Nusselt (-)
Re nombre de Reynolds (-)
Pr nombre de Prandtl (-)
λ_l coefficient de conduction du liquide (W.m⁻¹.K⁻¹)
dh diamètre hydraulique (m)
a₁, α₁, β₁ constantes déterminées expérimentalement

Le facteur de correction de la viscosité $\left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0.14}$ peut être négligé en DMV [Lawson & Lloyd 1997].

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda_l} \quad \text{I-41} \quad Re = \frac{\rho v dh}{\mu} \quad \text{I-42}$$

Cette résistance doit être minimisée en maximisant le mélange grâce à un fort débit. En VDM, le phénomène de polarisation de température dans l'alimentation peut être négligé dans le cas de membranes fibres creuses peu (résultats d'expériences) ou très perméables (résultats de simulations) [Wirth & Cabassud 2002].

Transfert dans la couche limite côté perméat (Résistance $1/h_p$)

Le transfert de chaleur dans la couche limite côté perméat est lié au phénomène de polarisation de température. Il s'agit du même phénomène que précédemment. Le flux de chaleur dans la couche limite du côté perméat est alors :

$$Q = h_p \Delta T_p = h_p (T_{pm} - T_p) \quad \text{I-43}$$

Avec h_p coefficient de transfert de chaleur dans le perméat ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

T_p température dans le perméat (K)

T_{pm} température de la membrane côté perméat (K)

Ce phénomène est limitant en SGMD car le phénomène de polarisation de température est localisé du côté perméat mais pas en DMV où les températures dans le perméat sont considérées comme constantes.

I.4.2.3 Conclusion.

Le mécanisme prédominant qui régit le transfert de matière dans la membrane en DMV est la diffusion de Knudsen (si le vide est suffisamment poussé). Pour des membranes très perméables, la limitation de la distillation membranaire est due au transfert de chaleur dans la couche limite d'alimentation (polarisation de température) tandis que pour des membranes peu perméables (peu poreuses et avec de petits pores), la limitation de la distillation membranaire est due au transfert de matière dans la membrane.

Le paragraphe suivant va s'intéresser plus particulièrement à la description du rôle de la membrane dans la DMV et à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances de la DMV. Les résultats sont valables pour la distillation membranaire en général. Des précisions seront apportées pour certains résultats valables pour la DMV en dessalement de l'eau de mer.

I.4.3 Rôle de la membrane et influence des conditions opératoires sur les performances de la DMV

I.4.3.1 La Membrane

Les membranes utilisées en distillation membranaire doivent être poreuses et hydrophobes. La taille maximum des pores est limitée (0,1 à 1 μm) afin d'éviter le mouillage des pores. En raison de l'absence de membranes commerciales spécialement destinées à la distillation membranaire, des membranes macroporeuses destinées à la microfiltration sont généralement utilisées.

La membrane doit avoir une faible résistance au transfert de matière, une faible conductivité thermique (0,22 à 0,45 $\text{W.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le PVDF et PTFE), une pression d'intrusion (Liquid Entry Pressure LEP) élevée (voir paragraphe suivant), une bonne stabilité thermique et une résistance chimique excellente. Les caractéristiques de la membrane ont une influence très importante sur le flux de perméat obtenu. [Lawson & Lloyd 1997].

Plusieurs matériaux répondent aux attentes de la distillation membranaire : le polytétrafluoroéthylène ou téflon (PTFE), le fluorure de polyvinylidène (PVDF), le polypropylène (PP) et polyéthylène (PE).

Dans le cas de la DMV où la diffusion de Knudsen est dominante, la caractéristique de la membrane sera son coefficient de perméabilité de Knudsen (Equation I-14). Les différents paramètres de la membrane vont avoir une influence sur cette perméabilité : épaisseur, tailles des pores, porosité et tortuosité. La pression d'intrusion liquide doit également être prise en considération.

Interface liquide vapeur et mouillage

L'interface entre la phase liquide d'alimentation et la phase vapeur du perméat est théoriquement localisée en entrée des pores de la membrane en raison de la tension de surface de la membrane hydrophobe qui empêche le liquide de pénétrer dans les pores de la membrane. Néanmoins, un mouillage partiel ou total peut intervenir notamment en cas de présence en solution de composés actifs de surface. Le mouillage partiel est la pénétration du liquide dans les pores de la membrane sur une certaine longueur. Le mouillage total est la pénétration du liquide sur la totalité de la longueur des pores de la membrane jusqu'au côté perméat.

En DMV, le mouillage peut intervenir si la pression d'entrée du liquide (Liquide Entry Pressure ou LEP) est supérieure à la pression hydrostatique transmembranaire propre à chaque membrane. Cette pression est donnée par l'équation de Laplace-Cantor :

$$LEP > \Delta P_{\text{interface}} = P_{\text{liquid}} - P_{\text{vapor}} = \frac{-2B\gamma_L \cos \theta}{r_{\text{max}}} \quad \text{I-44}$$

Avec γ_L tension superficielle du liquide

- r_{\max} rayon du plus grand pore
- θ angle de contact entre liquide et membrane
- B** facteur de forme du pore (1 si cylindrique et < 1 si ellipse)

La position de cette interface liquide-vapeur est très importante car elle agit sur la longueur de diffusion et donc sur la qualité du perméat et l'efficacité de transfert. Elle dépend de plusieurs facteurs : le matériau membranaire (nature, hydrophobicité), la structure de la membrane (taille des pores, distribution de tailles des pores, épaisseur, porosité), les conditions opératoires (température, pression de vide en DMV), la nature du liquide à traiter (tension superficielle).

Épaisseur de la membrane

Le flux de perméat diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane. En effet, une plus grande épaisseur entraîne une diminution de la perméabilité ce qui entraîne une augmentation de la résistance au transfert de matière dans la membrane. Néanmoins, deux autres paramètres doivent aussi être pris en compte. Premièrement, l'augmentation de l'épaisseur diminue les pertes par conduction thermique dans la membrane. Ces pertes sont néanmoins négligeables en DMV. Deuxièmement, l'augmentation de l'épaisseur diminue le risque de mouillage de la membrane. Généralement, l'épaisseur optimum trouvée est comprise entre 30 et 60 μm (pour la DCMD).

Pores de la membrane

Le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la porosité qui est généralement comprise entre 30 et 85 %. En effet, une forte porosité entraîne une plus grande surface d'évaporation à l'interface et de plus faibles pertes thermiques par conduction dans le matériau de la membrane [Lawson & Lloyd 1997, El-Bourawi et al. 2006].

Le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la taille des pores qui est généralement comprise entre 0,1 μm et 1 μm . Cela correspond au passage d'un régime de diffusion de Knudsen (pores de petite taille) à un régime transitoire Knudsen-visqueux (pores de grandes tailles). Cependant, une grande taille de pores favorise le mouillage des pores et il existe donc une valeur de taille optimum de pores [Bandini et al 1991] qui maximise la perméabilité et minimise les pertes de chaleur par conduction tout en limitant un éventuel mouillage. En DMV, la taille des pores est généralement plus petite (inférieure à 0,45 μm). L'influence de la taille des pores reste néanmoins peu étudiée en DCMD et en DMV.

La distribution de taille des pores n'a été que rarement étudiée et n'a pas encore apportée de conclusion définitive [Khayet et Matsuura 2004].

Tortuosité de la membrane

Le flux de perméat diminue avec l'augmentation de la tortuosité de la membrane. La tortuosité est la longueur moyenne des pores rapportée à l'épaisseur de membrane. Généralement, le facteur de

tortuosité est considéré comme égal à 2 [Bandini et al. 1997]. L'influence de ce facteur a néanmoins été que rarement étudiée en raison de la difficulté à le mesurer.

Propriété de surface de la membrane

Le flux de perméat dépend fortement de la surface chimique de la membrane. Les membranes utilisées sont généralement hydrophobes. Certaines sont néanmoins des membranes hydrophiles dont l'énergie de surface a été rendue aussi faible que possible par divers traitement de surface. Il existe également des membranes hydrophobes qui ont été recouvertes d'un léger film polymère hydrophile pour augmenter la résistance de la membrane puis qui ont subi un traitement de surface par des agents actifs pour prévenir le mouillage des pores. Il est à noter que peu d'études sur la conception d'une membrane propre à la distillation membranaire ont été effectuées. [Lawson & Lloyd 1997, El-Bourawi et al. 2006]

Géométrie et configuration de la membrane

Les membranes de distillation membranaire peuvent avoir diverses géométries : planes ou fibres creuses. Dans tous les cas, le module doit répondre à plusieurs exigences : permettre une alimentation avec une grande turbulence, entraîner une faible perte de charge le long du module, faciliter une éventuelle récupération de chaleur et avoir une stabilité et une bonne isolation thermique. Il a également été expérimenté des modules en spirale pour l'AGMD couplée avec énergie solaire [Koschikowski et al. 2003]. La configuration du module membranaire peut avoir une très forte influence sur le flux de perméat [Lawson & Lloyd 1996]. La configuration doit permettre d'obtenir les coefficients de transfert de chaleur les plus élevés possible dans l'alimentation [Banat et al. 2008].

Les fibres creuses présentent une plus grande aire spécifique et un plus grand coefficient de transfert de matière. L'utilisation de fibres creuses torsadées montre des résultats proches de ceux des fibres creuses droites [Thèse Wirth 2002]. Le flux est néanmoins plus important pour les fibres torsadées mais la mise en œuvre technique est plus complexe et coûteuse. La configuration originale externe/interne n'est pas adaptée à l'échelle industrielle du dessalement et présente des flux de perméat plus faibles en raison d'une intrusion de liquide dans les pores et une augmentation de la pression au voisinage de la membrane par confinement de la vapeur [Wirth & Cabassud 2002].

I.4.3.2 Influence des conditions opératoires

Les différents paramètres opératoires et leur influence sur le flux de perméat vont être passés en revue dans cette partie.

Différence de pression transmembranaire

Le flux de perméat augmente évidemment avec l'augmentation de la différence de pression transmembranaire qui est la force de transfert mais cette relation n'est pas linéaire à cause des phénomènes de polarisation de concentration et de température.

En DMV, le flux de perméat augmente avec la réduction de pression de vide du côté perméat. Cependant, la réduction de la pression de vide entraîne également une augmentation de la pression hydrostatique transmembranaire et ainsi un plus grand risque de mouillage des pores. Néanmoins, l'effet de la pression hydrostatique reste encore à étudier plus attentivement.

Le flux de perméat en DMV est très sensible à la pression de vide lorsque la température est élevée [Banat et al 2008]

Température côté alimentation

L'influence de la température de l'alimentation liquide est bien connue en distillation membranaire et en DMV. La gamme de température est généralement de 20 à 80 °C ce qui reste en dessous de la température normale d'ébullition de l'eau. Le flux de perméat augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température d'alimentation du fait de l'augmentation de la pression partielle de vapeur selon l'équation d'Antoine (Equation I-11). L'efficacité d'évaporation (Equation I-37) augmente également avec la température.

Cependant, les effets de polarisation de température augmentent avec la température [Lawson & Lloyd 1996, Khayet et al. 2003, Cabassud & Wirth 2003]. Il faut noter que ces résultats sont valables pour des composés non volatils. Il faut également faire attention à ce que l'augmentation de température (à très hautes températures > 80 °C) n'entraîne pas un passage de la diffusion de Knudsen au régime de Poiseuille ce qui entraînerait une légère diminution du flux de perméat [Idakm et al. 2007]. Le flux de perméat en VMD est très sensible à la température lorsque les pressions de vides sont élevées [Banat et al 2008]

Une chute de température dans l'alimentation peut également avoir lieu le long du module membranaire ce qui entraîne une différence de température entre l'entrée et la sortie du module et implique ainsi l'utilisation d'un coefficient local de polarisation de température. En DMV et pour des fibres creuses de faible longueur, cette différence peut être négligée [Thèse Wirth 2002]. A ces pertes thermiques dues au procédé de distillation membranaire en lui-même, il faut ajouter des pertes thermiques vers l'environnement en cas de mauvais calorifugeage du module de distillation membranaire.

Température côté perméat

L'influence de la température du côté perméat est considérée comme nulle dans le cas de la DMV puisque la température du côté perméat n'intervient pas dans la force de transfert. Elle ne doit être prise en compte que dans le cas de la DCMD, AGMD ou SGMD.

Différence de température transmembranaire

L'influence de la différence de température transmembranaire est considérée comme nulle dans le cas de la DMV puisque la force de transfert n'est pas générée par une différence de température transmembranaire. Elle ne doit être prise en compte que dans le cas de la DCMD, AGMD ou SGMD.

Vitesse de circulation côté alimentation

Les études montrent que le flux de perméat augmente lorsque la vitesse de circulation du fluide d'alimentation augmente. En effet, l'augmentation de la vitesse entraîne une meilleure agitation de l'alimentation qui ainsi accroît les coefficients de transfert de chaleur et de matière du côté de l'alimentation. Les phénomènes de polarisation de concentration et de température sont ainsi réduits.

Cependant, les études divergent sur un point. Plusieurs études montrent que le flux de perméat augmente avec l'augmentation du débit (régime laminaire) puis atteint une valeur asymptotique constante (fort régime turbulent) [Bouguecha & Dhahi 2002, Alklaibi & Lior 2004, Thèse Wirth 2002]. Au contraire, d'autres études montrent seulement une augmentation linéaire du flux avec le débit [Phattaranawik et al. 2003, Mengual et al. 2004]. Néanmoins, toutes les études concluent sur l'obtention de meilleur flux de perméat à forts débits.

Il faut encore noter deux points. Tout d'abord, si l'augmentation du nombre de Reynolds (régime hydrodynamique) est proportionnelle à celle de la vitesse de liquide, les pertes de charge augmentent proportionnellement à la vitesse au carré. La consommation énergétique de la circulation sera donc fortement augmentée. Ensuite, la valeur maximum de débit ne doit pas entraîner une pression hydrostatique supérieure à la pression d'entrée du liquide (LEP) et afin d'éviter un mouillage des pores.

Débit de fluide côté perméat

L'influence de la différence du débit de fluide côté perméat est nulle dans le cas de la DMV. Elle ne doit être prise en compte que dans le cas de la DCMD et SGMD.

Concentration de solutés dans l'alimentation

Tout d'abord, il faut noter que l'effet de la concentration en solutés dans l'alimentation est moins marqué que pour les autres procédés de filtration membranaire [Lawson & Lloyd, 1997]. Dans le cas de composés non volatils comme les sels en solution aqueuse, le flux décroît lorsque la concentration augmente pour deux raisons. La première est que la hausse de concentration provoque une réduction de la pression partielle de vapeur dans l'alimentation (modification du coefficient d'activité). La seconde est une augmentation des phénomènes de polarisation de concentration [Schofield et al. 1990]. Ces deux phénomènes sont plus forts à hautes concentrations. Toutefois, l'influence sur le flux de perméat de la polarisation de concentration et de la diminution de la pression partielle de vapeur est moindre que celle de la polarisation de température.

Des études en DMV ont été menées pour le NaCl et ont montré une diminution de flux acceptable (inférieure à 30%) pour des concentrations jusqu'à 300 g.L⁻¹ [Thèse Wirth 2002]. Néanmoins, à fortes concentrations, une précipitation des sels peut intervenir et faire apparaître un dépôt en surface de membrane ce qui produit une nouvelle résistance et ainsi une diminution du flux. Ce problème sera abordé dans un paragraphe ultérieur consacré au colmatage.

La DMV présente de nombreux avantages qui peuvent la rendre intéressante pour le dessalement direct de l'eau de mer ou le traitement des concentrats d'osmose inverse. Elle permet en effet d'atteindre des flux de perméat plus importants que les autres configurations de distillation membranaire et les phénomènes de polarisation de concentration et de température sont plus limités à la fois par rapport aux autres configurations de DM et à l'OI. Deux points peuvent être critiques dans le cas du dessalement de l'eau de mer ou le traitement des concentrats. Le premier aspect est le colmatage cristallin, organique et biologique qui peut intervenir sur les membranes et qui sera présenté dans la partie suivante. Le deuxième aspect concerne la consommation énergétique du procédé. La réduction des coûts énergétiques par le couplage de la DMV avec des énergies renouvelables comme l'énergie solaire est donc envisagée. Cet aspect sera également présenté dans une partie ultérieure.

I.5 Le Colmatage en DMV

Le phénomène de colmatage en distillation membranaire reste encore relativement peu étudié et mal compris, notamment pour le dessalement de l'eau de mer. Il a été principalement étudié en DCMD sur des fibres creuses [He et al. 2008, He et al. 2009, Gryta 2005] mais très peu en VMD [Alklaibi & Lior 2004]. Il a néanmoins une très grande importance car le colmatage peut provoquer une réduction du flux de perméat par deux phénomènes : un blocage des pores partiel ou total ce qui diminue la surface d'évaporation disponible ou la formation d'un gâteau en surface de membrane qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle résistance au transfert de matière. En cas de colmatage par adsorption, il peut également modifier l'hydrophobicité de la membrane. La valeur de la pression hydrostatique peut augmenter et dépasser la valeur de la LEP, provoquant ainsi un passage de l'eau d'alimentation à travers les pores de la membrane : il s'agit alors d'un mouillage des pores.

Néanmoins, l'étude du colmatage a montré que les phénomènes sont plus limités que pour les autres procédés de filtration membranaire. En effet, la membrane ne sert pas directement à la séparation mais est uniquement utilisée comme support de l'interface liquide-vapeur. De plus, aucune forte pression n'est appliquée sur cette membrane comme pour les autres séparations membranaires et les tailles des pores sont relativement importantes en comparaison notamment avec l'OI et la nanofiltration [Alklaibi & Lior 2004]. Le colmatage peut être de trois types : un colmatage cristallin inorganique, un colmatage organique et un colmatage biologique. La suite de ce paragraphe présentera le colmatage en DM de façon générale et précisera les données disponibles pour le colmatage avec l'eau de mer.

I.5.1 Le Colmatage cristallin

Le colmatage cristallin peut intervenir en distillation membranaire du fait de la précipitation et cristallisation des sels présents dans l'alimentation. Dans le cas de l'eau de mer, il s'agit du chlorure de sodium qui est majoritaire dans la solution d'alimentation mais également des sels à base de calcium ou de magnésium qui sont moins solubles. Il a été reporté en DCMD [Tun et al. 2005, Gryta et al. 2001].

Le chlorure de sodium peut précipiter sous forme d'halite (cristaux cubiques de NaCl). Le sulfate de calcium peut précipiter, suivant son hydratation, sous forme d'anhydrite (CaSO_4), d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ou de gypse (cristaux en aiguilles de $\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$). Le carbonate de calcium peut précipiter sous forme de calcite (cristaux cubiques de CaCO_3), d'aragonite (cristaux en aiguilles de CaCO_3) ou de vaterite (cristaux sphériques de CaCO_3).

Les phénomènes de polarisation de concentration et de température peuvent avoir une influence très importante sur ce colmatage. En effet, pour un sel dont la solubilité décroît avec l'augmentation de température (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4), les phénomènes de polarisation de température encourageront la formation de cristaux dans l'alimentation et non en surface de membrane où la température est plus élevée. Par contre pour un sel dont la solubilité croît avec l'augmentation de température comme (NaCl), les phénomènes de polarisation de concentration et de température vont provoquer une cristallisation en surface de membrane où la température sera plus basse et la concentration plus élevée. Un travail à haute température et faible flux pourrait limiter ce phénomène.

La cristallisation et la précipitation d'un sel sont caractérisées par deux grandeurs : la constante de solubilité K_{sp} du sel qui représente le produit des concentrations des ions constituant le sel lorsque celui-ci est à l'équilibre et l'indice de saturation **SI** (Saturation Index). Lorsque cet indice est supérieur à 1, le sel est en sursaturation et il précipitera. Lorsque cet indice est inférieur à 1, le sel est en sous-saturation et ne précipitera pas. Lorsque cet indice est égal à 1, la solution est saturée à l'équilibre. Ainsi, pour un sel AB :



$$K_{SP} = [A]_{eq}^{v+} [B]_{eq}^{v-} \quad \text{I-46}$$

$$SI = \frac{(A)^{v+} (B)^{v-}}{K_{SP}^0} = \frac{[A]^{v+} [B]^{v-}}{K_{SP}} \left(\frac{\alpha_{+/-}}{\alpha_{+,-,eq}} \right) \quad \text{I-47}$$

Avec **(A)** activité de A

(B) activité de B

K_{sp}^0 constante de solubilité pour les activités

[A] concentration molaire en A

[B] concentration molaire en B

K_{sp} constante de solubilité pour les concentrations

$\alpha_{+/-}$ coefficient d'activité du sel AB en solution sursaturée

$\alpha_{+/-,eq}$ coefficient d'activité du sel AB en solution saturée

Lorsque le sel est en sursaturation, la précipitation n'est pas instantanée. La période d'induction t_{ind} est définie comme le temps entre la création de la sursaturation et l'apparition des premiers cristaux de précipité. Cette période dépend du temps d'apparition des premiers nucléi puis du temps de croissance des cristaux. Lorsque cette période est atteinte, la concentration en sels dans la solution chute brutalement pour atteindre la concentration d'équilibre et s'y stabiliser.

$$\ln t_{ind} = \frac{C_1}{T^3 (\ln SI)^2} + C_2 \quad \text{I-48}$$

Avec C_1 , C_2 constantes dépendant du mode de nucléation hétérogène ($C_2 \neq 0$) ou homogène ($C_2 = 0$)

Plusieurs études ont porté sur des solutions aqueuses contenant du NaCl pour des membranes à fibres creuses en DMV [Wirth & Cabassud 2002] ou des membranes planes en DCMD [Safavi & Mohammadi 2009]. Elles ont montré des décroissances de flux limitées de l'ordre de 30 à 35 % pour une concentration passant de 15 g.L⁻¹ à 300 g.L⁻¹. A fortes concentrations en sels, le phénomène de polarisation de concentration peut devenir important et s'ajouter à celui de température.

Récemment, He et al. [He et al. 2008, He et al. 2009] ont mené plusieurs expériences en DCMD avec des fibres creuses pour étudier le phénomène de cristallisation de solutions sursaturées de calcium (0,7 à 1,4 g.L⁻¹ et $T_f = 60$ à 90°C) sur les membranes lors de la DM. Grâce à des travaux de modélisation et de calcul des SI par le logiciel Stream Analyzer de OLI Systems Inc. pour des solutions de forte force ionique, il a comparé les SI du sulfate de calcium au niveau des membranes (Equation I-47) et dans la solution d'alimentation pour des sulfates de calcium. Les indices de saturation sont plus importants au niveau de la membrane contrairement à ce qu'avait montré Chernyshov pour des sels de BaSO₄ (Chernyshov et al. 2003). Pour ces sels, la solubilité décroît avec la température. Au niveau de la membrane, la concentration est plus élevée (facteur augmentant l'indice de saturation) et la température (facteur diminuant l'indice de saturation) plus basse que dans l'alimentation. Si l'indice de saturation est plus élevé à la membrane, cela implique que l'effet de la polarisation de concentration est plus important que celui de la température, en ce qui concerne la précipitation des sels. Cependant, ce résultat peut dépendre de l'importance du flux de perméat qui accroît la polarisation lorsqu'il augmente. En effet, Chernyshov a obtenu des flux plus faibles et a observé un indice de saturation plus élevé dans l'alimentation qu'à la membrane. Une détermination empirique du SI à la membrane a pu être faite par He :

$$SI(T_m, C_m) = SI(T_m, C_b) + b_{T_m} (C_m - C_f) \quad \text{I-49}$$

$$b_{T_m} = 0.0224e^{0.0205T_m} \text{ pour l'anhydrite} \quad \text{I-50}$$

$$b_{T_m} = 0.0.049e^{0.003T_m} \text{ pour le gypse} \quad \text{I-51}$$

Avec $SI(T_m, C_m)$ indice de saturation à la membrane

$SI(T_m, C_f)$ indice de saturation dans l'alimentation

C_m	concentration en sel à la membrane (mmol.L^{-1})
C_f	concentration en sel dans l'alimentation (mmol.L^{-1})

Le temps d'induction dépend fortement de la température et du degré de saturation. Il diminue lorsque ces deux paramètres augmentent. Pour des cristaux de sulfate de calcium, He [He et al.2008] a constaté une réduction du temps d'induction de 507 à 30 minutes pour un passage d'un SI de 1,8 à 1,98 avec une température de 55°C, et une réduction de 210 à 0 minutes pour un passage d'une température de 60 à 90°C avec un **SI** de 1,93.

Pour le sulfate de calcium, les sels de gypse semblent précipiter en priorité en raison d'une nucléation plus rapide que ceux d'anhydrite et d'une tension interfaciale plus basse [He et al. 2008]. Pour les carbonates de calcium, il s'agit de la calcite qui précipite [He et al. 2008].

Dans le cas d'un mélange de sulfate et de carbonate de calcium, les vitesses de précipitation respectives de gypse et de calcite sont très difficiles à prévoir et dépendent fortement des conditions opératoires et des ratios en chacun des sels. Dans certaines conditions, la précipitation de la calcite est plus rapide que celle du gypse et peut servir de nucléi à celle-ci. Lorsque la concentration en carbonate est élevée et celle en sulfate plus faible, le taux de précipitation est rapide au début puis il ralentit. Lorsque la concentration en sulfate est élevée et celle en carbonate plus faible, le taux de précipitation est lent au début puis il accélère. Cela s'explique par la constante de solubilité beaucoup plus faible pour la calcite que pour le gypse [He et al. 2009].

Lorsque les sels cristallisent sur la membrane, ils peuvent recouvrir les pores et ainsi diminuer la surface disponible pour l'interface liquide-vapeur ce qui peut réduire le flux de perméat de vapeur. Deux autres effets sont possibles : une augmentation du mouillage des pores et une altération de la membrane.

L'effet de la cristallisation des sels sur le flux de perméat obtenu conduit à des résultats contradictoires. He ne trouve pas de diminution du flux même lorsque la sursaturation est élevée pour des sels de sulfate de calcium [He et al. 2008] ou de carbonate de calcium [He et al. 2009]. Dans le cas le plus défavorable, la décroissance n'a été que de 11 % sur 6 heures lors de la présence simultanée de sulfate de calcium (SI = 1,21) et de carbonate de calcium (SI = 49) à 75°C. Un traitement à l'acide HCl pour abaisser le pH et limiter la précipitation des carbonates n'est pas forcément nécessaire [He et al. 2009]. Gryta obtient une forte décroissance du flux due au blocage des pores pour des eaux usées concentrées en sels (NaCl majoritaire et présence de Mg, K et Ca) à 48.9 g/L [Gryta et al. 2006, El-Bourawi et al. 2006]. Cependant, cette décroissance peut également être due en partie à la présence de matière organique dans ces eaux usées.

L'effet de la cristallisation des sels sur la mouillabilité des pores a été mis en évidence par Gryta [Gryta et al. 2005, Gryta et al. 2008] qui a constaté un mouillage important des pores au voisinage des cristaux de CaCO_3 pour des eaux chargées en matières organiques (TDS = 409-430 mg.L^{-1} , COT = 6,8-8,5 mg.L^{-1}). Ce phénomène a pour effet de provoquer une chute du flux de perméat et d'augmenter la salinité du perméat. Gryta a également montré un possible dépôt des sels à l'intérieur des pores de la membrane [Gryta et al. 2008].

L'effet de la cristallisation des sels sur la membrane a été constaté par He [He et al. 2008]. Des dommages mécaniques des pores ont été observés à cause des cristaux en forme d'aiguilles de sulfate de calcium.

Enfin, la précipitation du carbonate de calcium (Equation I-52) peut également entraîner un dégazage de CO_2 qui va traverser les pores de la membrane et se retrouver dans le perméat. [He et al. 2009] suivant les équations suivantes :



Lorsque les sels ont précipité, ils peuvent être facilement éliminés par un simple passage de l'eau [He et al. 2008]. Gryta a nettoyé les membranes par un lavage au HCl (élimination du $CaCO_3$ par abaissement du pH), un lavage à l'eau pure (élimination des sels par dissolution) et séchage de la membrane (élimination du mouillage). Cependant, le mélange de différents sels peut former un agglomérat plus compact et plus difficilement détachable [He et al. 2009].

Tun [Tun et al. 2005] et Yun [Yun et al. 2006] ont montré plusieurs étapes dans l'évolution du flux de perméat lors de la cristallisation respective d'un mélange de sels de Na_2SO_4 et NaCl, et de sels de NaCl. La première étape est la chute progressive du flux jusqu'à atteindre le point de saturation. Au point de saturation, le déclin de flux est alors brutal avec la précipitation des sels. Un nouveau régime de flux très bas [Yun et al. 2006] voire nul [Tun et al. 2005] est alors atteint lorsque la membrane est quasi totalement recouverte par les sels. La position de ce point dépend fortement des conditions expérimentales. Des cristaux en forme d'aiguilles (Na_2SO_4) et des cubes (NaCl) ont été observés sur la membrane par Tun.

La cristallisation des sels peut être valorisée en créant un procédé hybride de cristallisation membranaire (Membrane Cristallisation ou MCr) combinant la distillation membranaire et la cristallisation [Yu et Drioli 1989, Curcio et al. 2001, Curcio et al. 2002, Drioli et al. 2002, Bouguecha et al. 2002, Tun et al. 2005, Mariah et al. 2006]. Deux phases entrent ainsi en jeu : une phase d'évaporation de l'eau et une phase de cristallisation. Ces deux phases sont séparées dans leur localisation. L'évaporation de l'eau se fait ainsi par le procédé de distillation membranaire tandis que la cristallisation des sels est provoquée dans un réservoir séparé comme illustré sur la Figure suivante. En éliminant les cristaux formés, ce procédé permet d'atteindre de taux de conversion proche de 100 % [Drioli 2002]

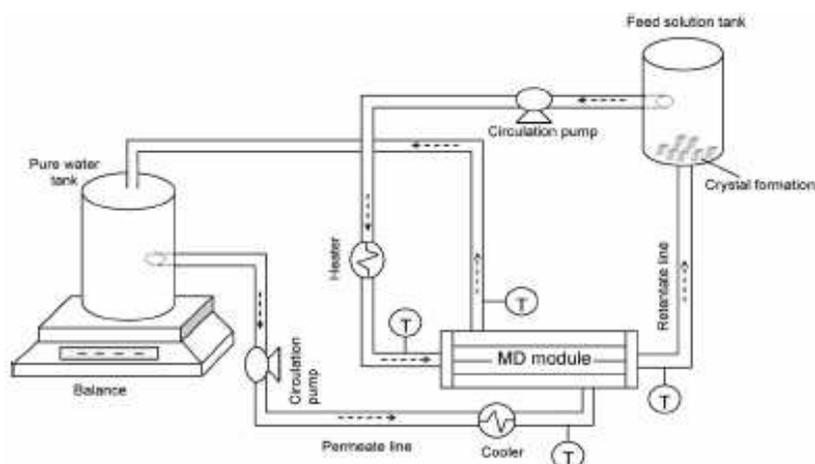


Figure I-16 Principe de la cristallisation membranaire [Mariah et al. 2006]

Plusieurs études ont ainsi été réalisées pour la distillation membranaire à très hautes concentrations dans l'optique de cristalliser les sels pour valorisation. Peu ont été effectuées dans le but de tester les limites acceptables de la distillation membranaire (en termes de concentration d'alimentation) et de trouver un compromis entre productivité et hautes concentrations.

I.5.2 Le Colmatage organique

Le colmatage organique résulte du dépôt de matières organiques naturelles (NOM) en surface de membrane. Ce colmatage dépend de plusieurs facteurs dont les caractéristiques de la surface de la membrane. Une plus grande hydrophobicité et une taille de pores plus faible a tendance à augmenter le colmatage [Khayet et al 2004]. Cependant, le colmatage dépend également de la nature de la matière organique, des conditions opératoires de la distillation membranaire (température, pression transmembranaire, vitesse de circulation) et des caractéristiques de l'alimentation (pH, force ionique).

La présence du colmatage organique varie fortement suivant les études et la nature de la solution à traiter du fait de la grande variété de matières organiques mais aucune étude n'a été menée jusqu'alors de façon approfondie avec de l'eau de mer en DMV. Néanmoins, dans tous les cas, le phénomène de colmatage semble moins important que pour les autres procédés de filtration membranaire. Srisurichan [Srisurichan et al 2005] a étudié le traitement de solutions d'acides humiques (de 20 à 100 mg.L⁻¹ à 70°C) par DCMD et montre un colmatage très limité avec un déclin de flux de moins de 6 %. D'autres études (solutions d'acide humique de 10 à 50 mg.L⁻¹) ont montré une réduction de flux plus importante suivie d'une stabilisation du flux [Khayet et al 2004, Khayet et Mengual 2004]. Il est toutefois difficile de déterminer quelle part tient le colmatage et non l'augmentation de la concentration (modification du coefficient d'activité et de la pression partielle dans l'alimentation) dans la réduction du flux observée.

Les effets du pH et de la force ionique ont été étudiés pour le traitement de solutions contenant des acides humiques et semblent jouer un rôle limité dans le colmatage organique [Srisurichan et al 2005, Khayet et al. 2004].

La présence de sels et notamment de CaCl_2 peut avoir un effet sur le colmatage organique. Tant que la concentration reste faible [Khayet et al 2004], aucun changement ne se produit mais à fortes concentrations, un colmatage plus important est observé [Srisurichan et al 2005]. En effet, l'ion Ca^{2+} forme un complexe avec certaines matières organiques dont les acides humiques et ce complexe précipite uniquement en surface de membrane en formant un fin dépôt. Il peut avoir pour effet d'augmenter la résistance au transfert de chaleur et diminuer la surface des pores disponibles pour la vaporisation de l'eau.

La réversibilité du colmatage organique a également été étudiée mais les conclusions varient suivant les études du fait de la grande variété possible de colmatage organique. Les complexes formés par le Ca^{2+} et les acides humiques sont ainsi totalement éliminés par un lavage à l'eau et avec une solution de soude à 0,1 M [Srisurichan et al 2005]. D'autres études ont montré une irréversibilité du colmatage organique [Khayet et al 2004, Kahyet et Mengual 2004].

Il existe divers moyens de lutte contre le colmatage organique en distillation membranaire. Le colmatage organique peut être éliminé totalement en séparant les matières organiques colmatantes de l'alimentation par un prétraitement. Avant le traitement d'une solution salée et organique de mucus intestinal pour la production d'héparine, Gryta a ainsi séparé ces matières par ébullition durant 30 minutes puis par récupération sous forme d'un dépôt après filtration [Gryta 2000, Gryta 2006].

Pour conclure ce paragraphe, il convient de noter le manque d'information pour le traitement d'une solution d'eau de mer par DMV et le colmatage possible.

I.5.3 Le Colmatage biologique

Le phénomène de colmatage biologique peut intervenir en distillation membranaire du fait de la croissance des micro-organismes présents dans l'eau de mer qui forment un biofilm s'attachant sur la membrane. Un autre problème peut résulter du passage des micro-organismes à travers la membrane, contaminant ainsi l'eau produite. Ce colmatage biologique n'a que peu été étudié pour le traitement de l'eau de mer.

Néanmoins, certaines études de la distillation membranaire s'y sont consacrées pour le traitement des eaux résiduaires salées [Gryta 2002]. Des observations MEB ont été réalisées sur des membranes utilisées pour ce traitement et ont montré un colmatage biologique existant mais très limité. En effet, les conditions opératoires de la distillation membranaire sont défavorables à la croissance des micro-organismes (fortes températures). Cela est particulièrement vrai pour les bactéries aérobies (*pseudomonas faecalis*) dont la croissance est inhibée. La présence de bactéries anaérobies (*streptococcus faecalis*) et de champignons (*aspergillus fungi*) peut néanmoins être détectée. En outre, les *streptococcus faecalis* peuvent passer au travers de la membrane [Gryta 2000, Gryta 2002]. Un prétraitement par nanofiltration et ajout d'acide hypochlorique (pH = 5) a empêché totalement ce colmatage même après 1400 heures de fonctionnement [Gryta 2002]

Il faut néanmoins noter que le phénomène de polarisation de température favorisera la croissance des micro-organismes plutôt en surface de membrane que dans l'alimentation. La température y est en effet plus faible. De plus, certaines bactéries peuvent être résistantes à la température. Néanmoins, il convient de rappeler la faible présence de micro-organismes dans l'eau de mer. Aucune étude n'a pour le moment abordé le colmatage biologique en DMV pour le dessalement de l'eau de mer.

I.6 Couplage de la DMV et de l'énergie solaire

Le traitement direct de l'eau de mer par la DMV peut être envisagé en réduisant la consommation énergétique du procédé. Une des solutions les plus intéressantes est de coupler la DMV avec l'énergie solaire. Pour la distillation membranaire, cela a déjà fait l'objet de plusieurs études présentées dans la suite de ce paragraphe.

I.6.1 Collecteurs et distillateurs solaires

Une des solutions de couplage entre la DMV et l'énergie solaire peut être l'utilisation de collecteurs ou distillateurs solaires pour chauffer l'eau avant le module de DMV. La première étude de couplage qui a montré la faisabilité du procédé et l'adaptation de la DM au régime transitoire d'ensoleillement a été réalisé par Hogan [Hogan et al. 1991] avec de la DCMD.

Un couplage de l'AGMD pour des membranes en spirales (Procédé Memstill) a été étudié avec des collecteurs solaires [Bier et al. 1994 ; Koschikowski et al. 2003] (Figure I-17). Les simulations ont montré un flux possible de perméat de $28 \text{ L.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ de collecteurs pour un jour d'été et de bonnes conditions météorologiques. Le minimum obtenu était en décembre de $11 \text{ L.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ de collecteurs.

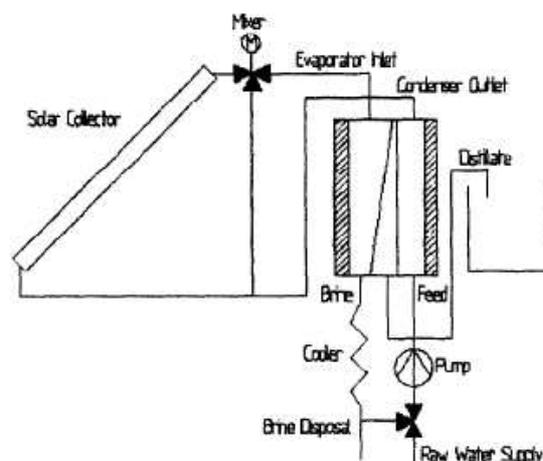


Figure I-17. Couplage de l'AGMD et de collecteurs solaires [Koschikowski et al. 2003]

Banat [Banat et al. 2002] a étudié le couplage de la DCMD à fibres creuses avec un distillateur solaire (qui sert à la fois à préchauffer l'eau pour la DCMD mais également produit de l'eau pure par

évaporation). Il a montré que l'effet de la concentration en sel (NaCl) était très limité et qu'il pouvait atteindre des flux maximum de $1,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ce maximum de flux intervient trois heures après l'irradiance solaire maximum en raison du temps de chauffe dans le distillateur solaire. De plus, plus de 80% de la production d'eau vient du module de DCMD et non du distillateur (Figure I-18)

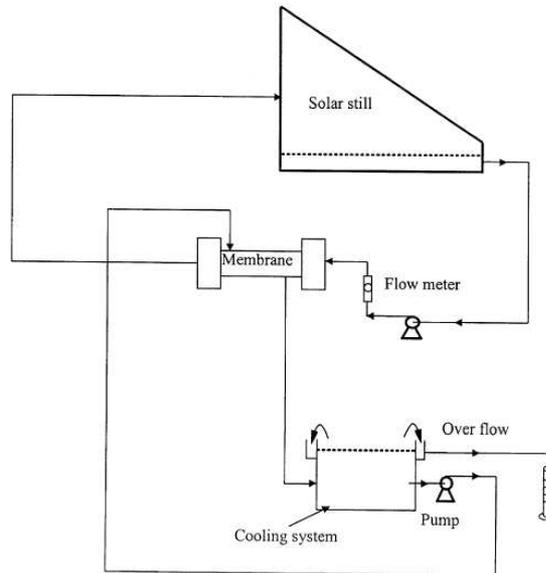


Figure I-18. Couplage de la DCMD et d'un distillateur solaire [Banat et al. 2002]

Le couplage de la DCMD par membranes planes a été réalisé par Ding [Ding et al. 2005]. (Figure I-19). Ce couplage intègre également des récupérations énergétiques.

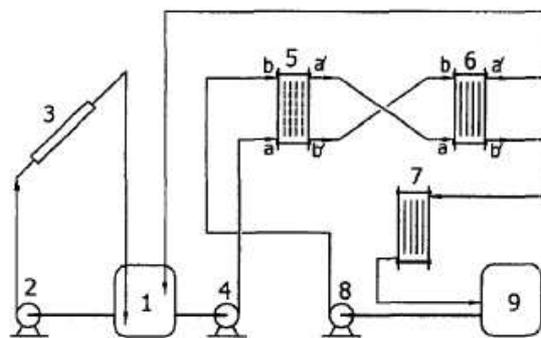


Fig. 1. Flow sheet of the SPMD pilot plant. 1 feed tank, 2 solar energy collector pump, 3 solar energy collector, 4 feed pump, 5 membrane module; 6 heat exchanger for energy recovery, 7 heat exchanger for permeate cooling, 8 permeate pump, 9 permeate tank.

Figure I-19. Couplage de la DCMD et de collecteurs solaires [Ding et al. 2005]

Dans le cadre du Projet SMADES [Banat et al. 2007], des collecteurs solaires thermiques de 72 m^2 ont été utilisés pour chauffer une eau servant à alimenter un échangeur de chaleur qui chauffe l'eau d'alimentation des modules de DCMD. Ils ont obtenus des flux de 2 à $11 \text{ L.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ de collecteurs ce qui est supérieur aux 2 à $6 \text{ L.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$ obtenus pour les distillateurs solaires seuls.

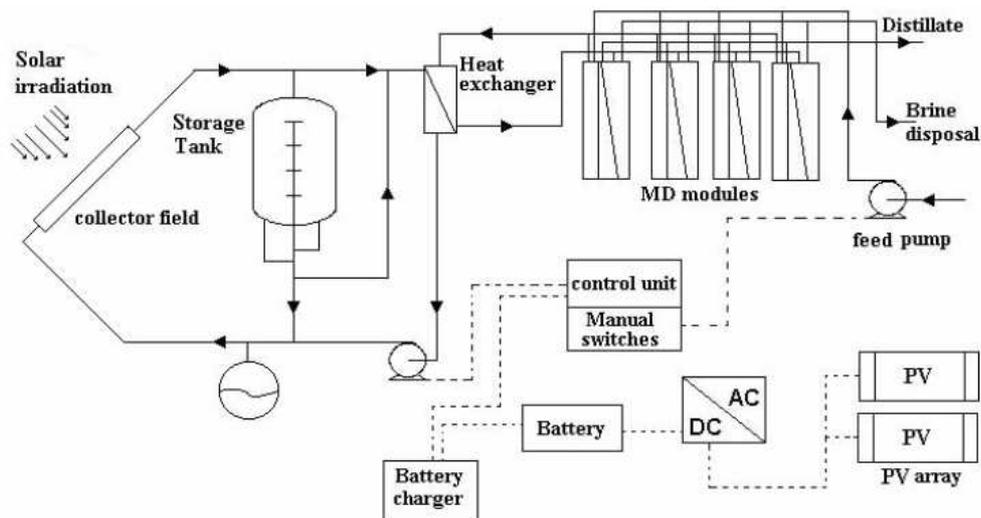


Figure I-20. Couplage de la DMD et de collecteurs solaires [Banat et al. 2007]

Des collecteurs solaires ont également été utilisés pour chauffer l'eau d'alimentation d'un module de DMV par fibres creuses [Wang et al. 2009]. Pour une surface de $0,09 \text{ m}^2$, il a pu obtenir des flux de $280 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$ en août et $174,6 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$ en octobre.

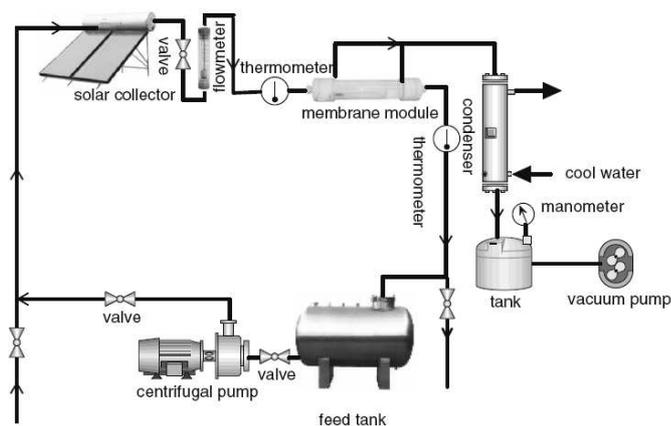


Figure I-21. Couplage de la VMD et de collecteurs solaires [Wang et al. 2009]

Récemment, le projet européen MEDESOL (Seawater Desalination by Innovative Solar-Powered Membrane Distillation System) a été lancé dans le but de coupler la DCMD et l'énergie solaire sur plusieurs étages de distillation membranaire en Espagne [Blanco Galvez et al. 2009]. L'apport d'énergie solaire se fait par des collecteurs concentrateurs solaires paraboliques dans le but d'obtenir une capacité de $0,5$ à $50 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Un autre projet européen MEDIRAS (Membrane Distillation in Remote Area) a été lancé en septembre 2008 pour coupler l'AGMD (procédé utilisé précédemment par Koschikowski [Koschikowski et al. 2003]) et les collecteurs solaires thermiques pour de petites unités ($20 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

I.6.2 Les Etangs solaires

Une autre solution de couplage de la DMV avec l'énergie solaire est l'utilisation d'un étang solaire.

Le phénomène à la base des étangs solaires a été observé pour la première fois par Kalecinsky au début du XX^{ème} siècle dans le lac de Medve en Transylvanie à la fin de l'été avec une température de 70°C à 1.32 m de profondeur à cause du gradient de salinité présent dans le lac. Le phénomène a également été observé par Anderson dans un lac salé de l'état de Washington avec 50°C à 2 m de profondeur, par Wison et Wellman dans le lac Vanda en Antarctique avec 25°C à 60 m de profondeur alors que la surface était gelée à -20°C. L'idée des étangs solaires artificiels vient de Rudolph Bloch en Israël en 1954. Des étangs solaires artificiels furent ensuite construits en Australie, Inde, Canada, Portugal, Koweït et Turquie. En 1974, des études furent menées à l'Université d'Etat de l'Ohio sous la tutelle de Nielsen [Tabor 1981].

Des étangs solaires furent développés à Margarita de Savoya en Italie [Delyannis et al 1987], El Paso au Texas [Lu et al 2001], au Cap Vert [Szacsvey et al en 1999], à l'Université de Ancona en Italie [Caruso et al en 1999] et à l'ENIT de Tunis [Haissiri et al en 2001].

Dans les étangs classiques, un courant convectif est présent. Lorsqu'un paquet de fluide froid au fond du lac absorbe le rayonnement solaire, sa température augmente et sa masse volumique diminue. Le paquet de fluide, plus léger, remonte en surface où il perd de la chaleur par évaporation et par échange thermique avec l'air ambiant. Sa température diminue et sa masse volumique augmente. Le paquet de fluide replonge donc vers le fond de l'étang.

Dans un étang solaire à gradient de salinité, le phénomène de convection est supprimé pour stocker la chaleur au fond de l'étang qui devient alors un capteur solaire et une zone de stockage de chaleur. En effet, l'eau chauffée au fond ne peut remonter car elle est plus concentrée en sel et donc plus dense [Secan et al. 2007, Lu et al. 2001, Ben Mansour et al. 2006, Dah et al. 2005, Karakilcik 2006].

Un étang solaire comporte trois couches d'eaux salées stratifiées en densité.

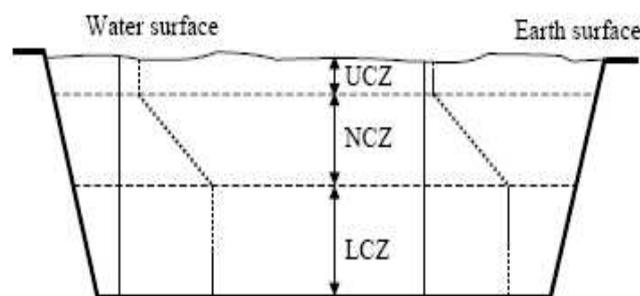


Figure I-22. Etang solaire [Secan et al. 2007]

L'Upper Convective Zone (UCZ) est la couche supérieure moins épaisse (0,2 à 0,8 m) et moins dense principalement constituée d'eau douce. Elle sert de collecteur solaire et de protection vis-à-vis

des influences extérieures comme le vent et la pluie. Le phénomène de convection existe dans cette zone. Elle doit être alimentée en eau douce afin de compenser les pertes par évaporation.

La Non Convective Zone (NCZ) est la couche intermédiaire plus épaisse (moitié de l'étang 0,5 à 2 m) dite à gradient de concentration. La température et la concentration augmentent avec la profondeur. Elle sert d'isolant thermique et massique pour la couche inférieure et empêche ainsi un transfert de chaleur par convection entre la LCZ et l'UCZ.

La Lower Convective Zone (LCZ) est la couche inférieure en sel. Sa concentration en sels et sa température (environ 70 °C) sont constantes. Son épaisseur varie de 0,5 à 2 m suivant l'application de l'étang et l'énergie thermique requise. Elle sert au stockage de la chaleur.

Les performances de l'étang solaire dépendent de la surface de captation [Szacsvey et al en 1999], la profondeur totale [Husain et al en 2003], l'épaisseur des différentes couches, la concentration en sel et le sel utilisé. La température de la LCZ augmente si l'épaisseur de la NCZ augmente ou si l'épaisseur de la LCZ diminue. Par contre la concentration en sel de la LCZ a peu d'influence [That et al 2000].

Les étangs solaires sont une solution adaptée et économique pour le stockage de la chaleur. La production d'eau est constante même la nuit ou en présence de nuage. Les rejets de saumures d'un procédé de dessalement peuvent être utilisés pour créer un nouvel étang. La chaleur est extraite facilement de la zone de stockage. Cependant, l'efficacité de capture est inférieure aux autres procédés solaires (il faut une surface 2 à 3 fois plus grande pour un même rendement thermique), la gamme de température est limitée entre 30 et 90 °C, il est nécessaire d'avoir du sel et plusieurs problèmes de maintenance peuvent intervenir : prolifération d'algues dans la UCZ, nécessité de maintenir constamment la stabilité de la NCZ ou possibilité d'une pollution par le sel.

L'utilisation d'un étang solaire couplée avec l'AGMD a été testée par l'Université d'El Paso au Texas avec un étang expérimental [Lu et al. 2001, Walton et al. 2004] pour des solutions aqueuses de NaCl jusqu'à 269 g.L⁻¹. L'eau chaude de la NCZ est utilisée dans un échangeur de chaleur pour chauffer l'eau d'alimentation du module d'AGMD ce qui évite une déstabilisation de l'étang solaire. L'eau de refroidissement provient également de l'étang solaire.

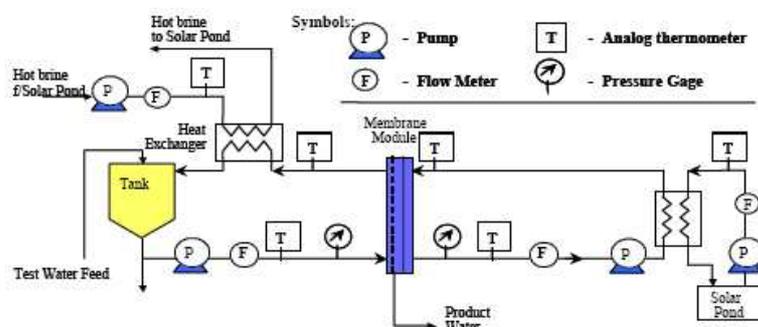


Figure I-23. Couplage de l'AGMD et d'un étang solaire [Walton et al. 2004]

Diverses configurations de couplage de DM avec l'énergie solaire ont été envisagées soit à l'aide de collecteurs thermiques et de distillateurs solaires soit à l'aide d'un étang solaire. Cependant, aucune étude n'a porté pour le moment sur le couplage de la VMD et de l'énergie solaire.

I.7 Conclusion

La DMV est une technologie qui semble adaptée au dessalement direct de l'eau de mer ou au traitement des concentrats d'OI en raison de la faible influence des phénomènes de polarisation de concentration ou de température. Ses mécanismes de transfert de matière et de chaleur sont bien connus et l'effet des conditions opératoires (pression de perméat, température d'alimentation et régime hydrodynamique) a déjà été étudié pour des solutions faiblement concentrées en sels ou des solutions plus concentrées mais constituées uniquement de certains sels présents dans l'eau de mer (NaCl principalement). Les études ont montré un colmatage plus limité que pour les autres procédés membranaires. L'utilisation de la DMV en dessalement nécessite néanmoins l'approfondissement de certains points.

Tout d'abord, la DMV doit être étudiée pour des solutions représentatives de l'eau de mer concentrée ou des concentrats, c'est-à-dire des solutions constituées de l'ensemble des sels présents dans l'eau de mer. L'effet des conditions opératoires doit être vérifié pour ces nouvelles solutions. Pour ces eaux, mais également pour des eaux réelles, les limitations de la DMV à hautes concentrations en sels (en termes de flux de perméat) doivent être examinées. Ces limitations peuvent être dues aux polarisations de concentration et de température mais également à un colmatage cristallin, organique ou biologique des membranes. Ces analyses ont pour objet de déterminer les performances de la DMV à hautes concentrations, pour le traitement des concentrats d'OI.

La seconde possibilité consiste à traiter directement l'eau de mer. Une étude avec une eau de mer réelle doit être réalisée afin de préciser les conditions opératoires et les performances attendues pour ce procédé. Néanmoins, le principal aspect à développer est la réduction de la consommation énergétique. Une des solutions envisagées est pour cela un couplage de la DMV avec des technologies solaires.

Chapitre II Matériels et méthodes

Ce chapitre présente le matériel et le protocole expérimental utilisés pour effectuer l'ensemble des expériences de distillation membranaire sous vide (DMV). Il décrit le pilote de DMV et les modules membranaires utilisés pour les expériences. Les différentes eaux d'alimentation seront également décrites dans le présent chapitre ainsi que les différentes méthodes d'analyses mises en œuvre. Les membranes et les méthodes utilisées pour leur caractérisation feront l'objet du Chapitre III.

II.1 Le Pilote de DMV

Le pilote à échelle laboratoire de DMV mobile a été conçu dans le cadre des études menées par Nathalie Couffin sur les composés organiques volatils organohalogénés [Couffin et al 1998, Thèse Couffin 2000]. Il a ensuite été modifié pour être utilisable dans le cadre d'une étude sur le dessalement de l'eau de mer par David Wirth [Thèse Wirth 2002, Wirth et al 2002]. Afin de mener à bien le présent travail, des modifications y ont été apportées. La Figure II-1 présente le schéma de principe du pilote de DMV.

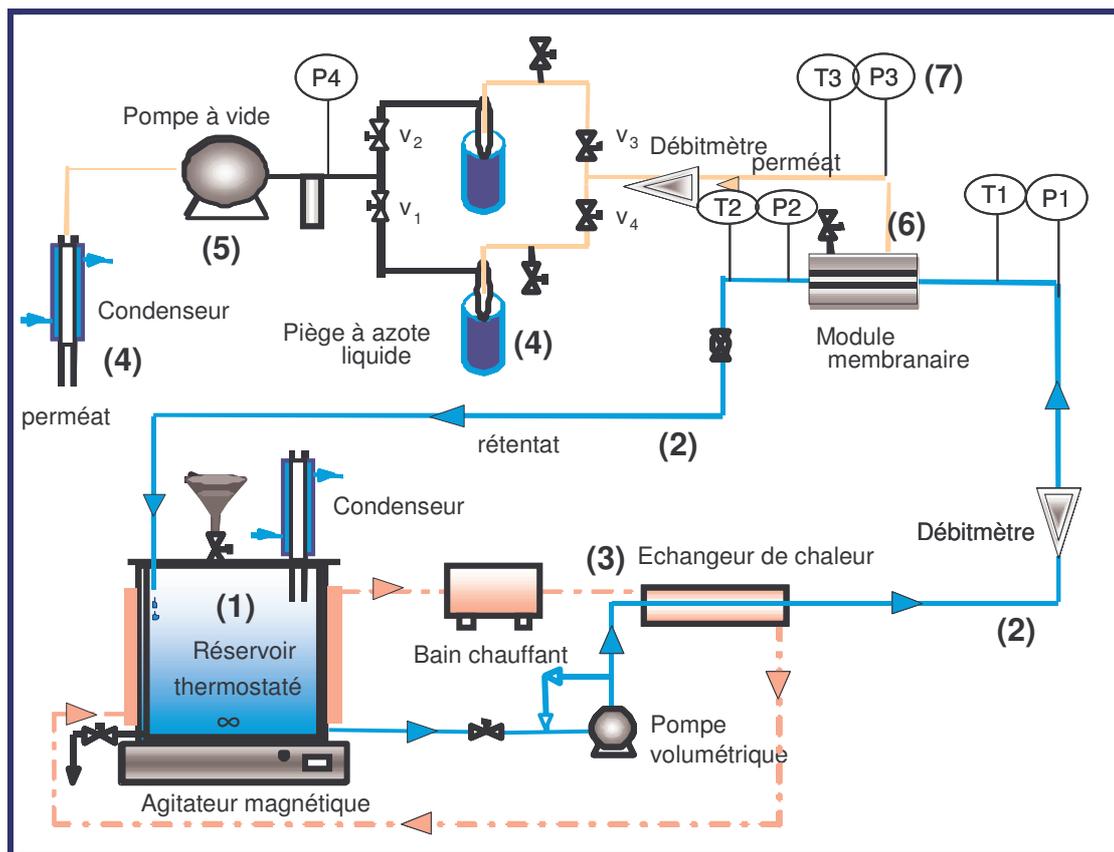


Figure II-1. Schéma de principe du pilote de DMV

II.1.1 Description du pilote

Le pilote expérimental se compose des éléments suivants :

- Un réservoir d'alimentation thermostaté (1)
- Un circuit d'alimentation (2)
- Un groupe de chauffe (3)
- Un groupe de condensation (4)
- Un groupe de vide (5)
- Un module membranaire (6)
- Un ensemble d'instrumentation (7)
- Un système informatique pour l'acquisition des données

II.1.1.1 Réservoir d'alimentation

Le réservoir d'alimentation, en acier inoxydable, est rempli avec 4 L de la solution d'alimentation. Les différentes solutions d'alimentation seront présentées dans le paragraphe II-5. Le réservoir est maintenu à une température constante grâce à une double enveloppe où circule de l'eau régulée en température. Un condenseur à circulation d'eau est placé au dessus du réservoir afin d'éviter les pertes en eau par évaporation. Un barreau magnétique et un agitateur assurent l'homogénéisation de la solution d'alimentation.

II.1.1.2 Circuit d'alimentation

Le circuit d'alimentation est équipé d'une pompe volumétrique (A/B Pompes) qui permet de maintenir un débit liquide constant à l'entrée du module membranaire et de recirculer le rétentat vers le réservoir d'alimentation. Le débit de circulation (25 à 250 L.h⁻¹) est mesuré à l'aide d'un débitmètre magnétique.

II.1.1.3 Groupe de chauffe

Le groupe de chauffe est composé d'un bain polystat (-25°C / 150°C) à affichage numérique dont la précision est de l'ordre de 0,1°C (Bioblock Scientific, France). Il alimente la double enveloppe du réservoir d'alimentation et un échangeur de chaleur à co-courant de la solution d'alimentation. Cet échangeur permet de contrôler et de réguler la température de la solution. Une résistance thermique chauffante placée autour des tuyaux du circuit de perméat permet d'éviter toute condensation avant le passage dans le débitmètre. Un calorifugeage de l'ensemble des circuits a également été réalisé à l'aide d'un manchon d'isolation en caoutchouc synthétique.

II.1.1.4 Groupe de condensation

Le groupe de condensation est composé de deux éléments : un condenseur situé sur le circuit de perméat après le groupe de vide et un système de deux pièges à azote liquide situé entre le module membranaire et le groupe de vide. Le condenseur permet de récupérer le perméat sous forme liquide afin de l'analyser. Le système de pièges à azote liquide permet également la condensation et la récupération d'échantillons de perméat avant le groupe de vide, ce qui évite ainsi une possible contamination par le passage de la vapeur dans le groupe de vide. Dans la thèse de David Wirth [Thèse Wirth 2002], l'ensemble du perméat était condensé dans ce piège à azote liquide et la mesure de la masse de liquide condensé servait à déterminer le débit de perméat. Dans la présente étude, un débitmètre massique permet de mesurer le débit de perméat (voir II.1.1.7) et ces pièges servent uniquement à prélever des échantillons pour analyse (volume d'environ 5 mL pour chaque échantillon).

Le système de pièges à azote liquide est constitué de deux pièges en verre placés en parallèle et fonctionnant alternativement. Ce fonctionnement alternatif permet d'éviter de rompre le vide pendant les prélèvements et donc d'assurer la continuité du circuit de perméat. Chacun de ces deux pièges peut ainsi être isolé et retiré du système grâce à deux vannes placées respectivement en amont et en aval des pièges tandis que le second piège continue d'être utilisé. De l'azote liquide à -196°C est versé dans deux Dewaere qui sont ensuite placés sous les pièges en verre afin d'en refroidir les parois et de condenser la vapeur sous vide. La température très basse de l'azote liquide permet la condensation totale et quasi instantanée de la vapeur qui se retrouve sous forme solide (glace) et peut ainsi être récupéré pour analyse après fusion.

II.1.1.5 Groupe de vide

Le groupe de vide est composé d'une unité de pompage roots (RP 15C Vario Vaccubrand) qui permet d'obtenir un vide limite théorique de 100 Pa pour un débit nominal de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Il s'agit d'une pompe fonctionnant avec deux pistons rotatifs symétriques qui provoquent un déplacement de l'air (ou de la vapeur d'eau) du circuit perméat vers le refoulement de la pompe. La courbe caractéristique de la pompe à vide est donnée en annexe n°II.

Le groupe de vide est équipé d'une vanne à membrane manuelle permettant de fixer une pression de vide avec une précision de 100 Pa.

II.1.1.6 Modules membranaires

Plusieurs types de modules membranaires peuvent être adaptés sur le pilote. Il s'agit de modules plans ou de modules fibres creuses. Les caractéristiques de ces modules membranaires sont détaillées dans le paragraphe II.2.

II.1.1.7 Ensemble d'instrumentation

L'ensemble d'instrumentation permet de mesurer des paramètres fondamentaux comme la température, la pression et les débits en plusieurs points du pilote.

La température est mesurée en trois points du pilote : en entrée et en sortie du module membranaire sur le circuit d'alimentation et en sortie du module membranaire sur le circuit de perméat (respectivement les températures **T1**, **T2** et **T3** sur le schéma de la Figure II-1). Les capteurs de températures (Sonde PT100 avec une précision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$) sont directement reliés au système d'acquisition qui enregistre simultanément les valeurs de température. Les différentes sondes de température ont été étalonnées en utilisant un thermomètre de référence. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée en annexe II.

Deux manomètres numériques enregistrent la pression en entrée et sortie du module sur le circuit d'alimentation avec une précision de ± 400 Pa (respectivement, les pressions **P1** et **P2** sur le schéma de la Figure II-1). Un troisième manomètre numérique permet de mesurer la pression du côté perméat avec une précision de ± 400 Pa (pression **P3** sur le schéma de la Figure II-1). Enfin, un manomètre digital est placé entre le groupe de condensation par pièges à azote liquide et la pompe à vide (pression **P4** sur le schéma de la Figure II-1) et mesure les pressions avec une précision de 100 Pa. Les sondes de pression ont été étalonnées en utilisant un manomètre à aiguille ITEC de limite de détection -1 bar relatif et de précision 0,005 bars. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée en annexe II. La pression **P4** est inférieure à la pression **P3**. Les mesures de pression utilisées pour le calcul de la perméabilité des membranes (voir Chapitre III), sont les mesures données par le capteur **P3** qui est le plus proche du module membranaire. De même, lorsque les pressions de perméat seront mentionnées dans la suite de la thèse, il s'agira des pressions **P3**.

Comme expliqué dans le paragraphe II.1.1.4, le débit de perméat vapeur était auparavant [Thèse Couffin 2000, Thèse Wirth 2002] mesuré par pesée du perméat récupéré sous forme de glace au niveau des pièges à azote liquide durant le temps d'échantillonnage (5 à 8 minutes). Cependant, cette méthode présentait plusieurs limitations. Tout d'abord, les quantités de perméat récupérées sont faibles à cause de la capacité des pièges ce qui oblige à intervenir rapidement pour éviter un bouchage des pièges par condensation. Deuxièmement, une partie du perméat peut condenser avant les pièges et ne pas être prise en compte. Enfin, les pièges ne permettent pas une mesure en continu du débit. Afin de remédier à toutes ces limitations, une nouvelle solution a été mise en place : un débitmètre massique thermique Bronkhorst placé avant les pièges à azote liquide. Ce débitmètre doit répondre à une exigence primordiale : pouvoir fonctionner pour un faible débit de vapeur d'eau sous vide.

Le principe du débitmètre est le suivant. Une partie du fluide circule dans un tube capillaire monté en dérivation de la conduite où il est chauffé par une résistance thermique. Connaissant la capacité calorifique du gaz, la différence de température entre l'amont et l'aval de l'élément chauffant permet de déduire le débit massique. Toutefois, une précaution importante est nécessaire. En effet, tout passage d'eau liquide dans le débitmètre doit être évité afin de ne pas boucher le capillaire de

dérivation. Pour cela, une résistance thermique chauffante a été mise en place afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau avant ou dans le débitmètre. La gamme de mesure du débitmètre est comprise entre 0,0017 et 0,08 L.h⁻¹. La limite de détection a été évaluée en considérant le bruit de fond résiduel du débitmètre due à l'aspiration de la pompe. L'incertitude de mesure est de 0,6 %.

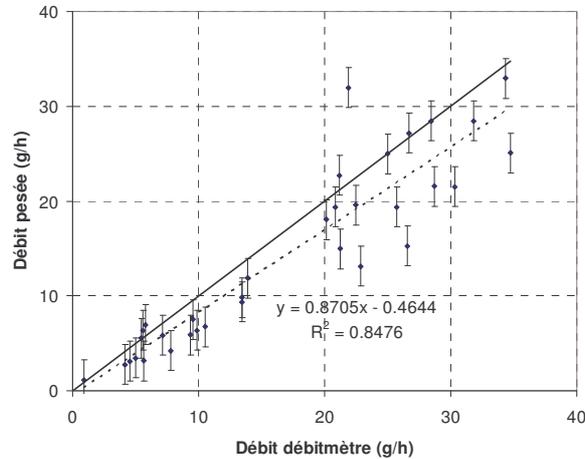


Figure II-2. Comparaison des débits mesurés par le débitmètre et par pesée

Une comparaison des débits obtenus par les deux méthodes a été effectuée et est représentée sur la Figure II-2. Le débit mesuré par pesée est inférieur d'environ 13 % à celui mesuré par le débitmètre. Pour les raisons précédemment décrites, l'ensemble des résultats présentés dans cette thèse a été obtenu en utilisant les mesures fournies par le nouveau débitmètre.

II.1.1.8 Système d'acquisition

Le système d'acquisition des données comporte deux parties. La première partie est composée d'un PC et d'une carte d'acquisition permettant d'enregistrer dans un fichier texte les différentes mesures brutes de température (**T1**, **T2**, **T3**) et de pression (**P1**, **P2**, **P3**). Ce fichier est ensuite transférable vers un tableur de type Excel pour un traitement ultérieur des données. La deuxième partie du système d'acquisition des données est constituée d'un second ordinateur équipé d'une interface d'acquisition fournie avec le débitmètre de perméat vapeur. Toutes les données sont acquises toutes les 5 secondes. Afin d'éliminer les instabilités ponctuelles, une moyenne de ces valeurs instantanées est effectuée sur trois minutes. Ce sont ces nouvelles valeurs moyennées qui sont utilisées dans le traitement ultérieur des données.

II.1.2 Les Conditions opératoires

La gamme des conditions opératoires est résumée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Conditions opératoires

Pression de perméat (Pa)	Température d'alimentation (°C)	Débit d'alimentation (L.h ⁻¹)
100 à 10 000	20 à 60	25 à 250

II.2 Les Modules membranaires

Le pilote de DMV peut fonctionner avec plusieurs types de modules membranaires qui vont être présentés dans ce paragraphe : des modules plans et des modules à fibres creuses.

II.2.1 Les Modules plan

II.2.1.1 Module plan standard

Le module membranaire plan standard a été principalement utilisé durant cette étude. Il est réalisé en polypropylène (PP) et comporte deux plaques de contention en polypropylène placées entre deux plaques en inox de façon à assurer l'étanchéité du module (Figure II-3). Le module membranaire a été calorifugé afin d'éviter les pertes thermiques en utilisant un isolant mince multicouche thermo-réflexeur Trisoreflex.

La surface membranaire disponible est de $5,77 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ (rectangle de 3,5 cm x 16,5 cm). Différentes membranes planes (cf. II.3) peuvent être utilisées dans ce module. La veine liquide pour l'écoulement du rétentat le long de la membrane est de 1 mm et permet, compte tenu de la gamme de débit d'alimentation ($6,94 \times 10^{-6}$ à $6,94 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) d'obtenir des vitesses d'alimentation de 0,2 à 2,0 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui se traduit par des nombres de Reynolds de 400 à 8 200 (Régime laminaire à turbulent).

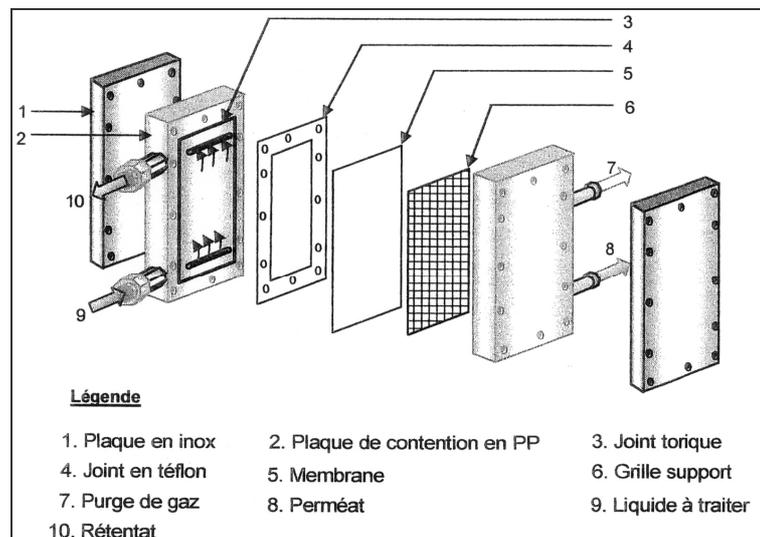


Figure II-3. Vue éclatée du module plan standard

Son utilisation a été privilégiée du fait de la disponibilité de membranes planes pour la distillation membranaire (commerciales ou fournies par un partenaire du projet européen).

II.2.1.2 Module à faible surface membranaire

Un module membranaire plan utilisant une membrane sous forme de disque a également été réalisé et utilisé (Figure II-4). La membrane a une surface disponible de $9,62 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (disque de diamètre 3,5 cm). L'intérêt de ce module est d'offrir une surface de filtration plus petite, ce qui permet de tester sur la même installation des membranes très perméables. Son fonctionnement est différent de celui du module membranaire plan standard rectangulaire puisqu'il permet une filtration en batch sans alimentation continue. Ce module membranaire est constitué d'un petit réservoir fermé calorifugé par un isolant mince multicouche thermo-réflécteur Trisoreflex et situé au-dessus de la membrane. Le liquide d'alimentation à la température souhaitée est introduit dans ce réservoir. Il n'y a ainsi aucune agitation ni circulation du liquide d'alimentation (vitesse et nombre de Reynolds nuls) et la température d'alimentation ne peut être maintenue sur une longue durée. La sortie de perméat se fait à la base du module de l'autre côté de la membrane.

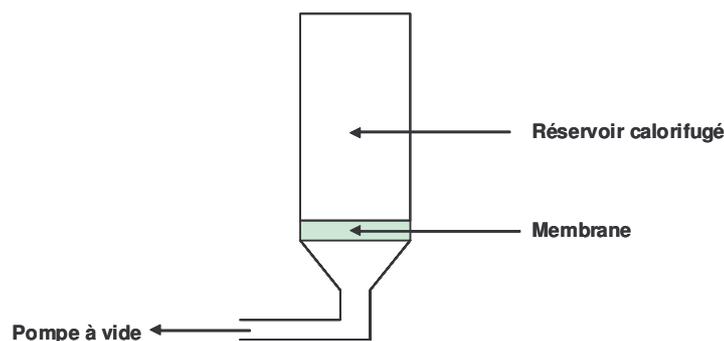


Figure II-4. Schéma de principe du module plan à faible surface

II.2.2 Les Modules fibres creuses

Un module membranaire expérimental à fibres creuses a également été réalisé et caractérisé afin de déterminer sa possible utilisation dans le cadre du dessalement de l'eau de mer par DMV. Le module a une longueur de 20,3 cm pour un diamètre de 1,6 cm. Il est constitué de trois fibres creuses fournies par l'Université de Calabre (UNICAL) dans le cadre du Projet européen MEDINA. Elles ont une longueur utile de 12,5 cm pour une surface filtrante de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Le module fonctionne avec un débit d'alimentation de $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ lors d'une filtration interne-externe ce qui équivaut à une vitesse de circulation de $1,83 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un nombre de Reynolds de 2 400.

II.3 Les Membranes

Différentes membranes planes ont été utilisées durant cette étude. Les caractéristiques données par les constructeurs sont présentées dans le Tableau II-2. Elles ont également été caractérisées par différentes méthodes : mesure d'hydrophobicité, mesure de LEP (Liquid Entry Pressure), observations MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et EDS (Electronic Diffusion Scanning), mesure de perméabilité. Ces différentes méthodes et ces résultats seront présentés dans le chapitre III.

Tableau II-2. Description des membranes

Membrane	Fabricant	Matériau	Epaisseur (mm)	Diamètre moyen de pores (μm)	Porosité (%)
GVS PVDF	GVS	PVDF	0,199	0,2	n.c.
Durapore	Millipore	PVDF	0,125	0,2	75
Fibres creuses	UNICAL	PVDF	0,205	0,1	75
GVS PTFE	GVS	PTFE	0,218	0,2	n.c.
Fluoropore	Millipore	PTFE	0,175	0,2	70
GVS Acrylique	GVS	Acrylique	0,202	0,2	n.c.

Certaines membranes sont commerciales (Durapore et Fluoropore de Millipore) tandis que les autres ont été fournies par des partenaires du Projet européen MEDINA : GVS ou UNICAL.

Les membranes fibres creuses de l'Université de Calabre (UNICAL) ont respectivement un diamètre interne et externe de 1,68 et 1,27 mm.

II.4 Les Méthodes d'analyse

II.4.1 La Conductimétrie

Les mesures de conductimétrie permettent de quantifier la présence globale en sels dans les différentes eaux d'alimentation. Elles ont été réalisées avec un conductimètre CDM 210 de Meter Lab. Il peut travailler dans une gamme de conductivité de $0,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $400 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une précision de 0,2 %.

Une comparaison des mesures de conductivité sera effectuée, pour une même expérimentation, entre les valeurs obtenues dans l'alimentation initiale, le rétentat et le perméat. Ces mesures apporteront ainsi des informations sur le taux de concentration des sels dans l'alimentation et le rétentat ainsi que sur le taux d'élimination des sels dans le perméat.

II.4.2 La COT-Métrie (Carbone Organique Total ou COT)

Les mesures de COT permettent de quantifier la présence globale en matière organique carbonée dissoute et particulaire dans les différentes eaux d'alimentation. Cependant, dans les eaux de mer, le COT peut être assimilé au Carbone Organique Dissous puisqu'il représente 97 % du COT (voir Chapitre I). Les mesures ont été réalisées avec un COT-mètre TOC-V de Shimadzu. Aucune pré-filtration n'a été effectuée au préalable. Le carbone organique volatil de l'eau de mer est considéré comme négligeable. Le COT a donc été assimilé au NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). L'intérêt est que la mesure de NPOC se fait directement tandis que la mesure de COT se fait par soustraction de la mesure de Carbone Inorganique (Inorganic Carbon ou IC) à la mesure de Carbone Total (Total Carbon ou TC) ce qui multiplie les erreurs potentielles sur la mesure.

Le principe de la mesure est le suivant. Tout d'abord l'échantillon est acidifié par de l'acide sulfurique et purgé par du gaz pour éliminer le carbone inorganique et l'éventuel carbone organique volatil restant. L'échantillon est ensuite envoyé dans un réacteur catalytique thermique avec catalyseur de platine (680°C) où l'ensemble de la matière organique subit une oxydation catalytique la transformant en gaz carbonique qui est ensuite entraîné par un gaz vecteur inerte détecté par un détecteur infrarouge, donnant ainsi le résultat de la mesure. Un étalonnage préalable est effectué avec des échantillons standards de COT connu.

L'incertitude de mesure sur le COT-mètre est de 0,1 mg.L⁻¹ et la limite inférieure de détection est de 1,0 mg. L⁻¹ pour des eaux salées.

II.4.3 Les Observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Electron Detection Scan (EDS)

Les observations des membranes vierges ou colmatées ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage ou MEB (Scanning Electronic Microscopy ou SEM). Les membranes utilisées lors des expériences sont retirées du module membranaire après vidange du circuit d'alimentation. Sans rinçage ni nettoyage préalable, les membranes sont séchées durant 24 h dans une atmosphère sèche à température ambiante puis recouvertes d'une fine couche de carbone avant observation par MEB. La couche conductrice de carbone (épaisseur de quelques Angströms) sert à éviter une accumulation d'énergie apportée par les électrons sur la membrane non conductrice et ainsi une détérioration de celle-ci. Le MEB (JEOL 5410 LV Instrumentation) fonctionne sous un vide primaire (environ 3×10^{-3} Pa). La surface des membranes, côté exposé aux solutions salines, est observée avant et après filtration.

L'identification qualitative des éléments présents sur la membrane a également été effectuée par EDS (Electron Detection Scan) réalisée avec une sonde SDD Bruker Quantax de 30 mm². Suite à l'envoi d'électrons en un point de la surface de la membrane, un spectre d'émission des éléments présents en ce point est obtenu. Chaque élément présent peut être identifié par sa raie d'émission

(principale, secondaire ou tertiaire) dont la position est fixe sur le spectre. En cas de présence de l'élément, un pic est alors visible. Il est à souligner que cette mesure est une mesure qualitative. L'intensité des pics peut être comparée sur un même spectre de réponse mais pas entre deux spectres de réponse différents.

La Figure II-5 et les Tableau II-3, Tableau II-4, Tableau II-5 et Tableau II-6 présentent la position des pics des éléments éventuellement détectables sur le spectre d'émission complet.

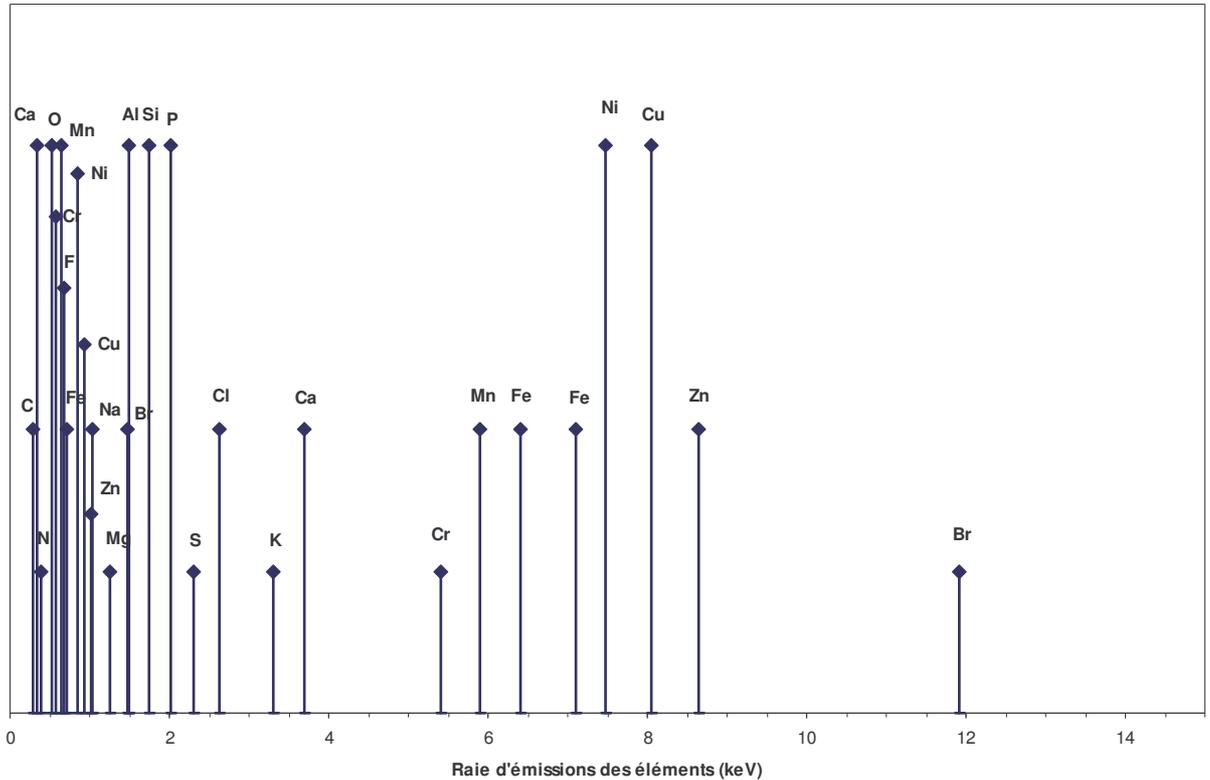


Figure II-5. Spectre des raies d'émission pour les différents éléments

Tableau II-3. Spectre des raies d'émission pour les différents éléments

Elements (Raie)	C	Ca (Secondaire)	N	O	Cr (Secondaire)	Mn (Secondaire)
Position de la raie (keV)	0,282	0,341	0,392	0,523	0,571	0,636

Tableau II-4. Spectre des raies d'émission pour les différents éléments (suite)

Elements (Raie)	F	Fe (Secondaire)	Ni (Secondaire)	Cu (Secondaire)	Zn (Secondaire)
Position de la raie (keV)	0,677	0,704	0,849	0,928	1,009

Tableau II-5. Spectre des raies d'émission pour les différents éléments (suite)

Elements (Raie)	Na	Mg	Br (Secondaire)	Al	Si	P	S	Cl	K
Position de la raie (keV)	1,041	1,254	1,480	1,487	1,740	2,015	2,308	2,622	3,313

Tableau II-6. Spectre des raies d'émission pour les différents éléments (fin)

Elements (Raie)	Ca	Cr	Mn	Fe	Fe (Tertiaire)	Ni	Cu	Zn	Br
Position de la raie (keV)	3,691	5,414	5,898	6,403	7,100	7,477	8,047	8,638	11,923

II.5 Les Eaux

II.5.1 L'Eau osmosée

L'eau osmosée est produite au laboratoire à partir d'eau du réseau urbain par un osmoseur Purelab Prima constitué d'un pré-filtre à 20 μm , d'un pré-filtre à 5 μm , d'une cartouche de prétraitement et de trois membranes d'osmose inverse. Elle est utilisée pour l'ensemble des mesures de perméabilité des membranes. Elle a également servi de solvant à la préparation des eaux de mer synthétiques et été utilisée pour le rinçage des circuits d'alimentation et réservoirs du pilote. Enfin, les membranes ont été rincées avec l'eau osmosée après utilisation. Sa conductivité est inférieure à $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et sa valeur de COT est inférieure à $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH de l'eau osmosée est mesuré à 6,57.

II.5.2 Les Eaux de mer synthétiques

Différentes « eaux de mer » synthétiques ont été préparées pour cette étude afin de simuler la constitution minérale d'une eau de mer à différentes concentrations. Sa composition minérale a été définie dans le cadre du Projet européen MEDINA : pour une salinité de $34\,541 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, elle est composée de $10\,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sodium, $380 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de potassium, $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de calcium, $1\,350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de magnésium, $19\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure, $2\,700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate, $142 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de bicarbonate, $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonate et $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de brome. Ces eaux synthétiques ont été préparées en diluant des sels commerciaux Roth dans de l'eau osmosée : NaCl (Pureté 99,8 %), Na_2SO_4 (Pureté 98,0 %), KCl (Pureté 99,0 %), NaHCO_3 (Pureté 99,5 %), KBr (Pureté 99,5 %), MgCl_2 hexahydraté (Pureté 99 %), CaCl_2 (Pureté 94 %).

Le Tableau II-7 donne la composition des eaux synthétiques de différentes salinités totales à savoir $36,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $94,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $148,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $291,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement pour les eaux synthétiques SW 35, SW 95, SW 150 et SW 300.

Une eau synthétique a été préparée à forte concentration en sels de façon similaire à l'eau synthétique SW 300 sans les ions calcium, c'est-à-dire sans utiliser le chlorure de calcium CaCl_2 . Sa composition est aussi donnée dans le Tableau II-7 et sa concentration totale est de $287,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tableau II-7. Composition des eaux synthétiques (g.L⁻¹)

Espèces	Concentration (g.L ⁻¹)									Conductivité à 20°C (mS.cm ⁻¹)	pH
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Total		
SW 35	11,0	0,4	0,4	1,4	19,9	2,8	0,2	0,1	36,2	35,3	9,14
SW 95	28,6	1,0	1,1	3,7	51,8	7,4	0,4	0,2	94,2	77,8	8,76
SW 150	45,0	1,6	1,7	5,8	81,9	11,6	0,6	0,3	148,6	106,4	8,48
SW 300	90,1	3,3	3,4	11,6	157,6	23,2	1,3	0,6	291,1	149,3	7,96
SW 300b	90,1	3,3	0,0	11,6	157,6	23,2	1,3	0,6	287,7	138,6	8,13

II.5.3 L'Eau de mer réelle

L'eau de mer utilisée pour cette étude est une eau de la mer Méditerranée prélevée par Véolia, partenaire du Projet européen MEDINA. Le prélèvement (open intake) est réalisé par une pompe immergée située au fond de la mer près des côtes sous 1 à 1,5 m d'eau. Après dessablage, l'eau est convoyée par transporteur routier jusqu'au laboratoire dans des bidons non réfrigérés. Le temps entre le prélèvement et la réception de l'eau est estimé à 24 h. Elle est ensuite conservée dans une cuve agitée et réfrigérée à 4 °C durant trois semaines maximum.

La composition de cette eau de mer est donnée, en termes de sels présents, dans le Tableau II-8. Ces données ont été fournies par Véolia. Sa composition est proche de l'eau synthétique de référence qui a été choisie pour cette étude. Seuls quelques éléments à l'état de traces n'ont pas été pris en compte dans l'eau synthétique (Bore B, Strontium Sr et Silicate SiO₂).

Tableau II-8. Composition de l'eau de mer (g.L⁻¹)

Espèces	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	B ⁻	Sr	SiO ₂	Total
Concentration (g.L ⁻¹)	11,750	0,435	0,450	1,410	21,700	2,960	0,172	0,071	0,0053	0,0081	0,0005	38,9619

Le Tableau II-9 donne une valeur moyenne ainsi que les valeurs extrêmes des différents paramètres observés au cours d'une année. Les Tableau II-10 et Tableau II-11 présentent respectivement l'évolution dans l'année des paramètres physico-chimiques (Tableau II-10) et biologiques (Tableau II-11) fournie par Véolia. Les dates du Tableau II-10 correspondent aux différents échantillons reçus tout au long de l'étude (soit huit au total sur neuf mois). Les mesures de bactéries et planctons ont été réalisées par cytométrie et les mesures de chlorophylles par fluorimétrie. Il convient de noter une assez grande stabilité des paramètres au cours de l'année ce qui permet de considérer les échantillons représentatifs de l'eau de mer. Les manipulations réalisées avec différentes eaux de prélèvement sont ainsi comparables.

Tableau II-9. Caractéristiques de l'eau de mer au prélèvement

Paramètres	Moyenne	Minimum	Maximum
Température (°C)	17,7	12,7	27,5
pH	8,12	7,74	8,40
Turbidité (NTU)	0,45	0,11	1,81
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	56,8	54,1	58,9
UV 254 (m ⁻¹)	1,03	0,42	2,12
COT (mg.L ⁻¹)	1,30	0,96	3,30
DCO (mg.L ⁻¹)	1,15	0,71	1,42

Tableau II-10. Evolution des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer pour les différents prélèvements (Mesures sur site)

Date	T (°C)	pH	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	O ₂ (mg.L ⁻¹)	Turbidité (NTU)	UV 254 (m ⁻¹)	SDI ₃
31-10-08	19,5	8,2	57,6	7	0,19	1	15,8
09-12-08	15,4	8,3	58,0	7,8	0,25	0,9	22,3
16-01-09	14,3	8,2	57,7	n.c.	0,18	1,4	n.c.
09-03-09	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10-04-09	14,8	8,2	55,9	6,8	0,21	1,3	16
23-04-09	15,9	8,2	55,7	5,1	0,28	1,3	15,7
20-05-09	18,4	7,9	55,8	5,7	0,29	1,5	19,8
07-07-09	20,5	8,2	56	6,9	n.c.	n.c.	17

Tableau II-11. Evolution des paramètres biologiques et organiques (Mesures sur site)

Date	Bactérie (nb.mL ⁻¹)	Plancton (nb.mL ⁻¹)	COT (ppm)	Chlorophylle-a (µg.L ⁻¹)
14-10-08	164000	23328	1,10	n.c.
18-11-08	n.c.	n.c.	1,13	0,266
28-01-09	146500	10225	1,17	n.c.
07-05-09	n.c.	n.c.	1,03	0,097

La Figure II-6 présente l'évolution des valeurs de COT de l'eau de mer mesurées au laboratoire au cours de cette étude. Deux remarques sont à noter. Tout d'abord, ces mesures ont été effectuées après convoyage par transporteur routier. Elles semblent légèrement supérieures aux valeurs mesurées sur site mais elles restent dans l'intervalle des mesures sur site de COT. Cela est confirmé par la valeur moyenne trouvée, à savoir un COT en laboratoire de 1,49 mg.L⁻¹ contre une valeur moyenne sur site de 1,30 mg.L⁻¹ (Tableau II-9). Cela est probablement dû à une évolution de l'eau de mer durant le transport. De plus, les valeurs de COT observées sont très faibles et proches de la limite de détection des appareils de COT-Mètre (1 mg.L⁻¹ pour des eaux salées) ce qui rend parfois difficiles les interprétations des résultats pour les plus faibles valeurs de COT.

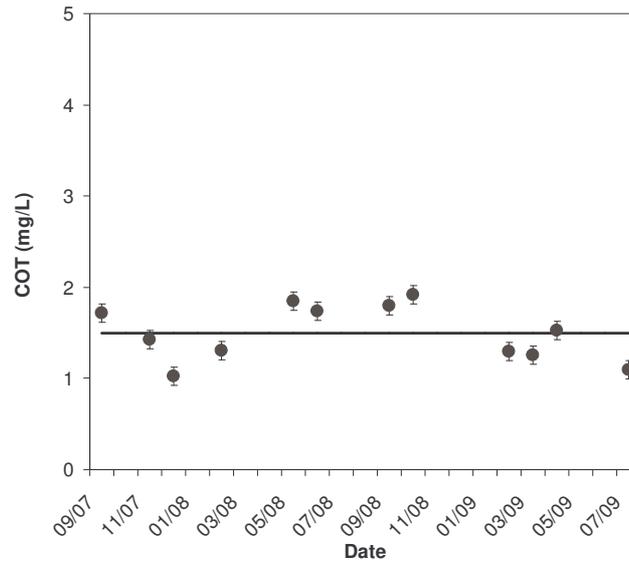


Figure II-6. Evolution des valeurs de COT de l'eau de mer pour les différents échantillons reçus

La valeur de la conductivité de l'eau de mer mesurée au laboratoire est de 40,9 à 44,1 mS.cm⁻¹ à 20°C. La différence entre la valeur mesurée au prélèvement sur site et cette valeur est uniquement due à l'appareillage (différence de constante de cellule) et à la température de mesure. Par la suite, toutes les mesures seront effectuées avec le même appareil. Les Figure II-7 et Figure II-8 présentent les variations de conductivité suivant les différentes eaux d'alimentation et pour différentes températures. Pour la suite, l'ensemble des mesures de conductivité sera ramené à une température de référence de 20°C.

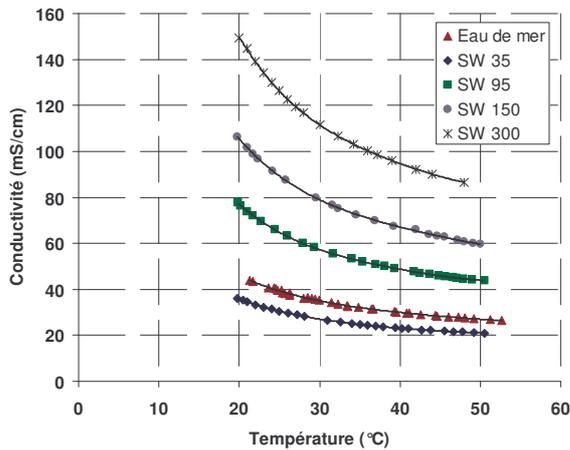


Figure II-7. Variation de la conductivité suivant la température pour l'eau de mer et les eaux synthétiques

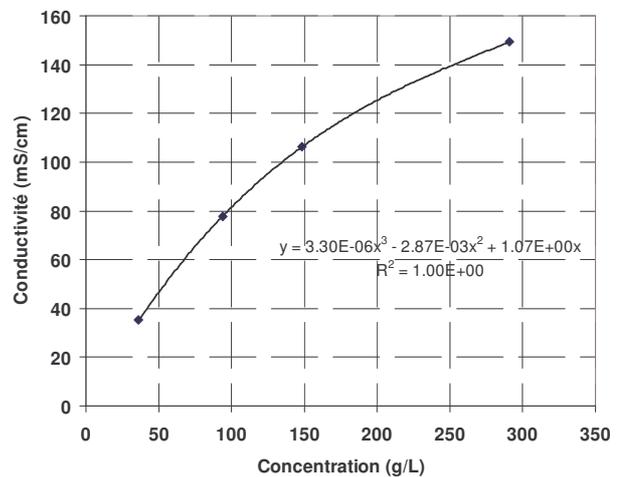


Figure II-8. Variation de la conductivité suivant la concentration pour l'eau de mer et les eaux synthétiques (à 20°C)

Pour conclure cette partie, il faut noter la faible variation des paramètres de l'eau de mer au cours de l'année ce qui permet de valider la comparaison des expérimentations effectuées avec des échantillons d'eau de mer reçus à divers moments. De même, l'évolution de l'eau de mer entre le prélèvement et le laboratoire est relativement faible. Néanmoins, il est préférable de minimiser le

temps et la distance entre le prélèvement sur site et l'expérimentation au laboratoire afin de prévenir tout risque d'évolution de l'eau de mer.

II.5.4 Les Concentrats d'osmose inverse

Les concentrats d'osmose inverse utilisés pour cette étude proviennent d'une unité pilote de dessalement par osmose inverse installée en Mer Méditerranée sur le site de prélèvement des eaux de mer. Ces concentrats sont également prélevés sur place par Véolia puis convoyés par transporteur routier jusqu'au laboratoire dans des bidons non réfrigérés (délai de 24 heures). Ils sont ensuite conservés dans une cuve agitée et réfrigérée à 4°C durant trois semaines maximum. Le taux de conversion des osmoseurs (rapport entre le débit de perméat et le débit d'alimentation) est de 18,5 % pour tous les échantillons de concentrats. La Figure II-9 présente la filière de dessalement par osmose inverse qui conduit à l'obtention des échantillons de concentrats d'osmose inverse. Pour tous les échantillons, le point de prélèvement sur la filière d'osmose inverse et le taux de conversion sont identiques.

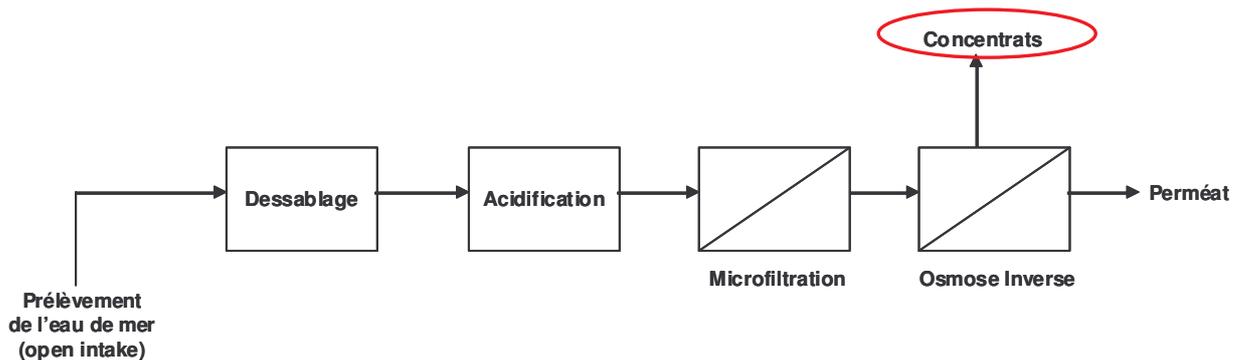


Figure II-9. Filière de dessalement par osmose inverse

La conductivité des concentrats mesurée sur site par Véolia varie entre 67 et 68 mS.cm⁻¹ ce qui équivaut à une concentration totale en sels d'environ 46,1 g.L⁻¹. Le Tableau II-12 présente les caractéristiques des concentrats mesurées au laboratoire pour les trois échantillons de concentrats reçus au cours de cette étude.

Tableau II-12. Caractéristiques des concentrats

Date	03/12/08	07/07/09	09/09/09
Température (°C)	23,4	20,3	16,7
pH	8,02	7,95	7,99
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	48,3-52,0	47,8-51,4	56-64,2
COT (mg.L ⁻¹)	1,345	1,415-1,576	1,788-2,079

Pour les valeurs de COT, il convient de noter une variation de 1,345 à 2,079 mg.L⁻¹ ce qui représente une variation plus importante que pour l'eau de mer. Les valeurs sont supérieures à celles de l'eau de mer mais relativement proches néanmoins ce qui s'explique par la faible quantité de matières organiques dans l'eau de mer et le faible taux de conversion. Les autres valeurs caractéristiques des concentrats sont relativement stables au cours de l'étude ce qui rend comparables entre elles les expérimentations effectuées avec différents échantillons de concentrats.

Chapitre III Caractérisation des membranes

Ce chapitre décrit les méthodes utilisées pour caractériser les membranes et présente les caractéristiques obtenues pour les différentes membranes. Il s'attarde plus particulièrement sur la mesure de la perméabilité de ces membranes qui représente un point clé en distillation membranaire. En effet, la perméabilité joue un rôle primordial dans le flux de perméat pouvant être obtenu et doit ainsi être connue avec la meilleure précision. Ce chapitre présentera également une nouvelle méthode de mesure de la perméabilité des membranes par perméation de vapeur.

III.1 Généralités

Différentes membranes ont été utilisées durant cette étude. Les caractéristiques données par les fournisseurs sont présentées dans le Tableau III-1. Ce sont toutes des membranes hydrophobes macroporeuses. Trois ont été fournies par GVS, un partenaire du projet européen (GVS PVDF, GVS PTFE et GVS Acrylique) et deux sont commerciales de la société Millipore (Fluoropore et Durapore). Il s'agit de membranes planes. Enfin, des membranes fibres creuses ont été mises au point et fournies par l'Université de Calabre en Italie (UNICAL), un autre partenaire du projet européen.

Tableau III-1. Caractéristiques des membranes

Membrane	Fabricant	Matériaux	Support	Epaisseur (mm)	Diamètre moyen de pores (μm)	Porosité (%)
GVS PVDF	GVS	PVDF	PET	0,199	0,2	n.c
Durapore	Millipore	PVDF	PP	0,125	0,2	75
Fibres creuses	UNICAL	PVDF	n.c.	0,205	0,1	75
GVS PTFE	GVS	PTFE	PET	0,218	0,2	n.c.
Fluoropore	Millipore	PTFE	PET	0,175	0,2	40
GVS Acrylique	GVS	Acrylique	Nylon	0,202	0,2	n.c

Ces membranes sont constituées de trois différents matériaux hydrophobes : le polyvinylidènefluorure (PVDF), le polytétrafluoroéthylène ou téflon (PTFE) et le polyacrylonitrile ou acrylique (PAN). Ce sont des polymères dont le motif de base est représenté sur la Figure III-1. Toutes les membranes sont supportées par un support en nylon (GVS Acrylique), en polypropylène PP (Durapore) ou en polyéthylène téréphtalate PET (GVS PVDF, GVS PTFE, Fluoropore). Le support est visible à l'œil nu sur le côté non actif pour la membrane Fluoropore. La membrane Durapore est symétrique tandis que les autres membranes sont asymétriques.

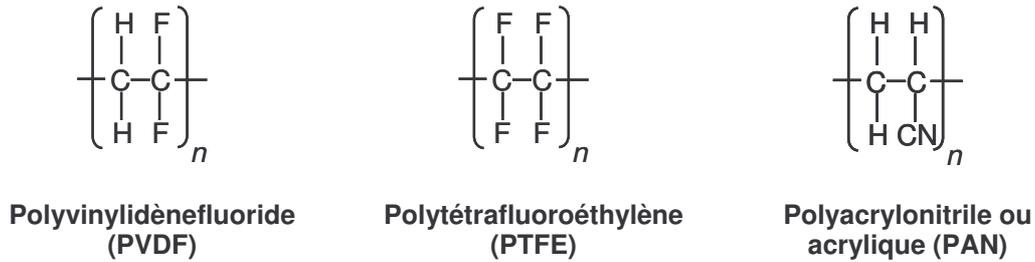


Figure III-1. Motif de base des polymères

L'objectif de la suite de ce chapitre est de caractériser ces membranes au laboratoire par la mesure de l'hydrophobicité, la mesure de la pression d'intrusion liquide, des observations microscopiques par MEB et EDS ainsi que la mesure de leur perméabilité par perméation de vapeur.

III.2 Caractérisation des membranes

III.2.1 Mesure d'hydrophobicité

III.2.1.1 Principe.

La mesure de l'hydrophobicité des membranes vierges (sèche et avant toute utilisation) a été réalisée par la méthode de mesure de l'angle de contact (Figure III-2). Une goutte d'eau (50 microlitres) est déposée sur la membrane à l'aide d'une seringue. L'angle intérieur formé entre la bordure de cette goutte d'eau et la surface de la membrane est mesuré à l'aide d'une caméra par le Contact Angle Meter (Digidrop). Plus la valeur de l'angle de contact est élevée, moins la goutte d'eau a tendance à s'étaler sur la surface de la membrane et plus la membrane est ainsi hydrophobe. Il est à noter que la porosité des membranes peut également modifier la valeur de l'angle de contact et le calcul des tensions de surface [Courel et al. 2001]. Cet effet ne sera pas pris en compte dans les mesures ici et seuls les angles de contact globaux obtenus seront comparés.

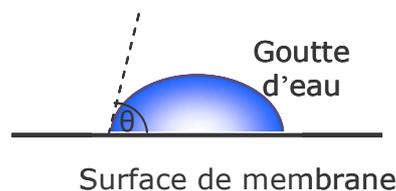


Figure III-2. Mesure d'angle de contact

III.2.1.2 Résultats.

Les mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau sur les membranes ont été effectuées pour chaque face de la membrane (côté actif et côté non actif). Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Mesure des angles de contact des membranes

Membrane	Matériaux	Angle de contact côté actif (°)	Angle de contact côté non actif (°)
GVS PVDF	PVDF	141,6	141,1
Durapore	PVDF	136,3	97,3
GVS PTFE	PTFE	135,1	113,8
Fluoropore	PTFE	123,9	109,8
GVS Acrylique	Acrylique	135,8	106,0

Toutes ces membranes sont très hydrophobes (angles de contacts supérieurs à 100°) et ont des valeurs d'angle de contact assez proches. La membrane Fluoropore présente un angle de contact légèrement plus faible que les autres membranes ce qui peut être dû à une différence d'hydrophobicité ou à une différence de porosité.

Des mesures d'angle de contact ont également été effectuées sur le côté non actif des membranes. Excepté pour la membrane GVS PVDF, cette surface semble moins hydrophobe.

III.2.2 Mesure de pression d'intrusion liquide (LEP)

III.2.2.1 Principe.

La mesure de pression d'intrusion de liquide ou Liquid Entry Pressure (LEP) caractérise la pression motrice limite qui peut être appliquée sur la membrane avant que de l'eau liquide ne pénètre à travers les pores les plus grands de la membrane malgré son hydrophobicité.

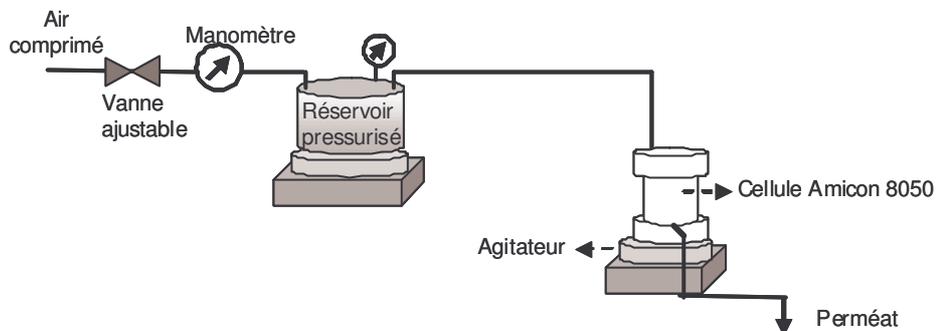


Figure III-3. Mesure de la LEP

La membrane à tester est placée dans une cellule de filtration Amicon 8050 de Millipore (Figure III-3). Cette cellule est remplie d'eau et est connectée au réseau d'air comprimé par l'intermédiaire d'un réservoir pressurisé, lui aussi rempli d'eau. Une vanne ajustable permet d'augmenter la pression dans la cellule et le réservoir pressurisé jusqu'à 5 bars maximum. Cette pression est augmentée progressivement (variation de 0,1 bar) par palier d'une dizaine de secondes jusqu'à ce qu'apparaisse la première goutte d'eau en sortie de la cellule côté perméat. L'apparition de cette première goutte indique le moment où la LEP a été atteinte.

III.2.2.2 Résultats.

Les résultats des mesures de pression d'intrusion du liquide sont présentés pour les différentes membranes dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Mesure des LEP

Membrane	Matériaux	LEP côté actif (bar)	LEP côté non actif (bar)
GVS PVDF	PVDF	2,9	0,9
Durapore	PVDF	2,6	2,5
GVS PTFE	PTFE	5,0	3,2
Fluoropore	PTFE	4,2	1,4
GVS Acrylique	Acrylique	2,9	2,5

Comme pour l'hydrophobicité et pour les mêmes raisons (présence d'un support), la LEP peut varier de façon importante suivant le côté de la membrane. Les membranes en PTFE ont une plus grande LEP (> 4 bar) ce qui les rend intéressantes à utiliser. En effet, elles permettent une plus large gamme de pressions opératoires avec un risque limité d'intrusion du liquide et donc de passage de sels dans le perméat pour l'application en distillation membranaire pour la membrane neuve. Les valeurs des LEP pour les autres membranes sont très proches.

III.2.3 Observations MEB et EDS

III.2.3.1 Observation MEB.

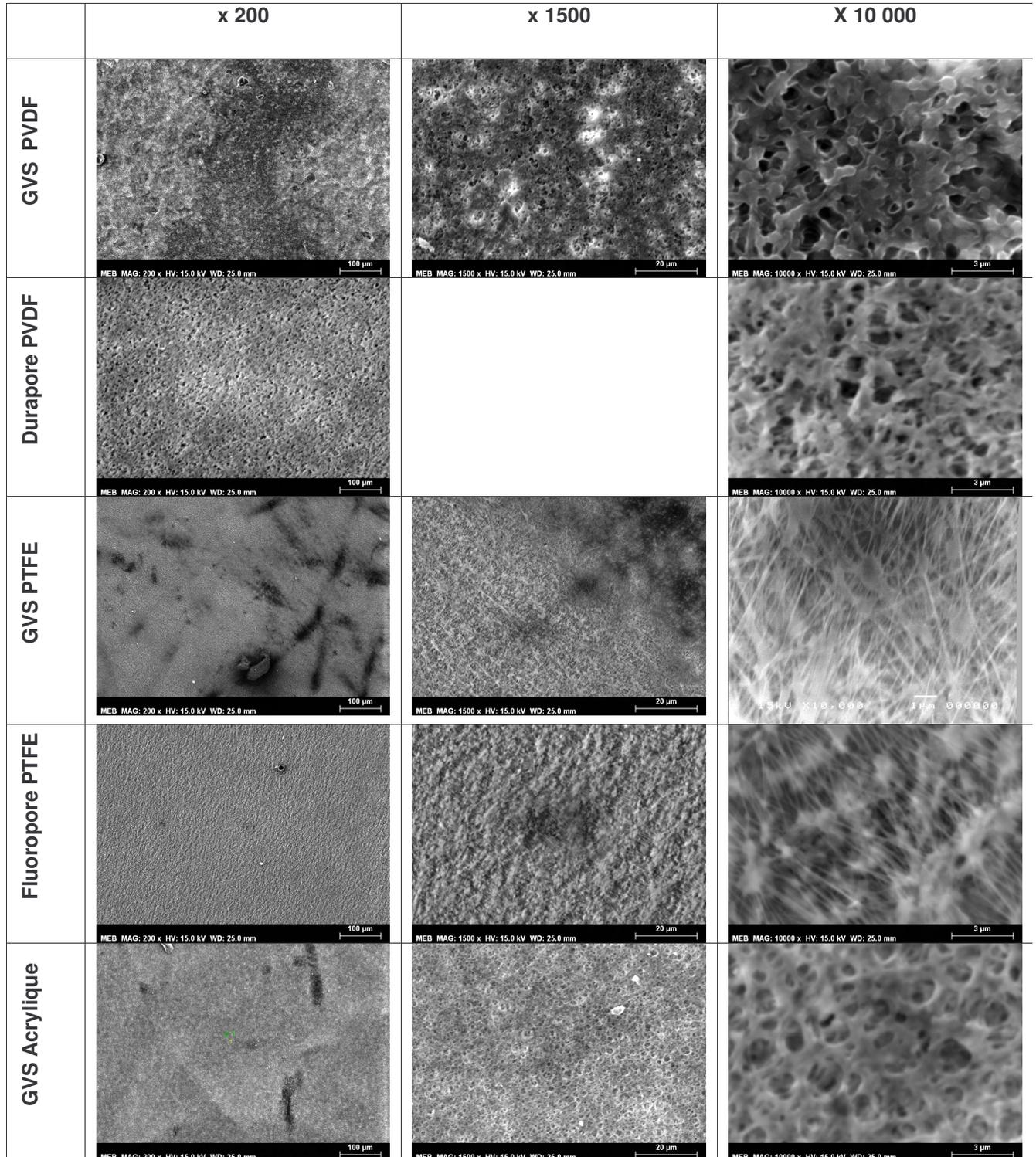


Figure III-4. Observation des surfaces de membranes au MEB

Les différentes membranes (uniquement le côté actif) ont été observées au microscope électronique à balayage. Les différents résultats sont présentés sur la Figure III-4 pour différents grossissements ($\times 200$, $\times 1\,500$ et $\times 10\,000$).

Ces images permettent de bien observer les différences de structure des membranes et des pores suivant le matériau de la membrane. La structure des membranes en PTFE se différencie fortement de la structure des autres membranes. La membrane en acrylique semble avoir une forme de pore en ellipse régulière. Une plus grande variété de formes et de tailles de pores est observée pour les membranes en PVDF. Les membranes en PTFE ont quant à elle une structure en forme de réseau fibreux.

III.2.3.2 Analyses EDS.

Différentes analyses EDS ont également été effectuées en différents points des membranes. Des exemples de graphes obtenus sont présentés sur les Figure III-5 et Figure III-6 respectivement pour les membranes Durapore et Fluoropore, c'est-à-dire une membrane en PVDF et une membrane en PTFE. Ces graphes mettent en évidence les différences de composition entre ces deux membranes c'est-à-dire la proportion plus importante de fluor par rapport au carbone dans la membrane Fluoropore que Durapore.

Ces spectres sont très importants et seront utiles en tant que références lors des analyses EDS des membranes après utilisation en distillation membranaire de l'eau de mer. En effet, ils serviront de spectre de référence afin de distinguer si possible les éléments constitutifs de la membrane et les éléments provenant du colmatage éventuel.

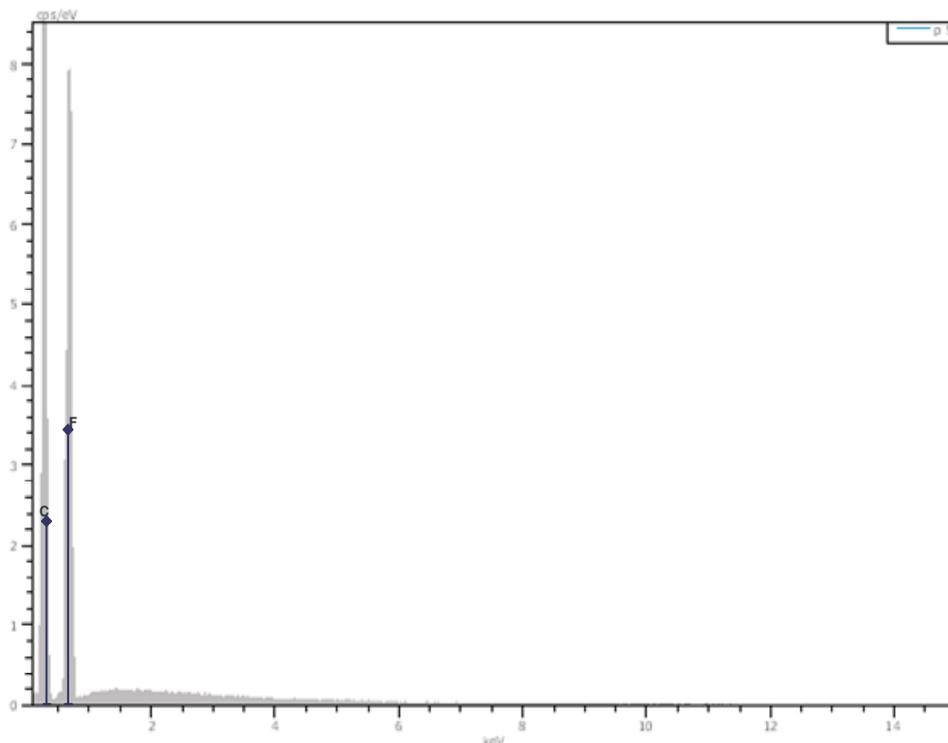


Figure III-5. Spectre EDS de la membrane Durapore (PVDF)

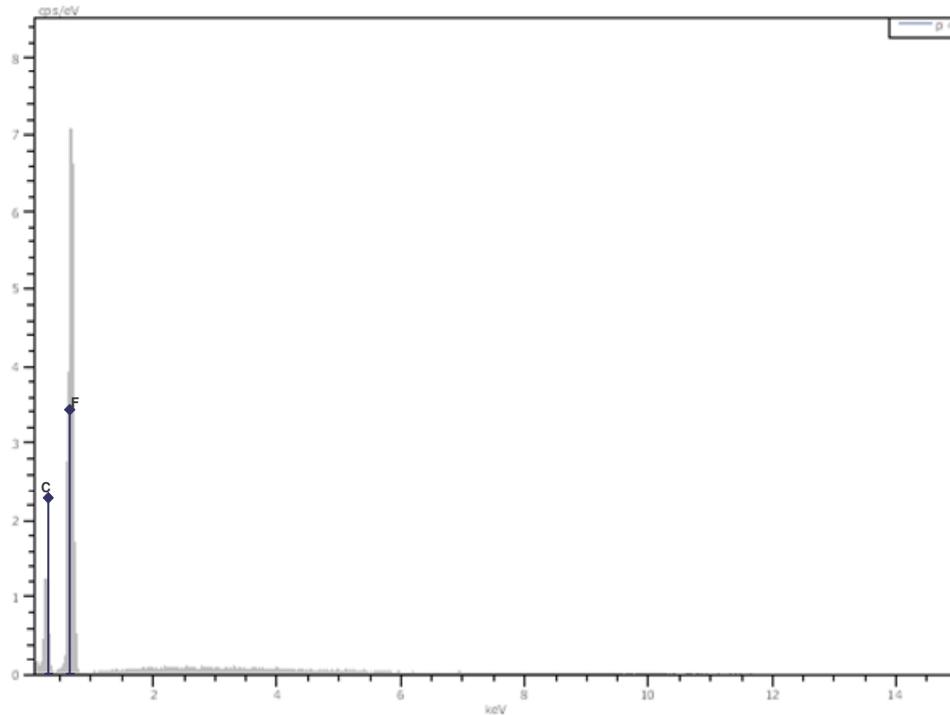


Figure III-6. Spectre EDS de la membrane Fluoropore (PTFE)

III.2.4 Mesures de perméabilité

En distillation membranaire sous vide, le mécanisme majoritaire de transfert est la diffusion de Knudsen [Wirth et al. 2002, Mengual et al 2004]. En effet, le libre parcours moyen des molécules est grand par rapport au diamètre moyen des pores (rapport de 7 à 71 pour les membranes utilisées, voir détails en annexe n°III). Dans le cas d'une perméation à l'eau pure, le flux est ainsi donné par l'équation suivante :

$$J_{H_2O} = k_k \Delta p_{H_2O} = k_k (p_m^* - p_p) \quad \text{III-1}$$

Avec J_{H_2O} flux molaire d'eau ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

k_k coefficient de transfert de matière dans la membrane (s.m^{-1})

Δp_{H_2O} différence de pression partielle d'eau de part et d'autre de la membrane (Pa)

p_m^* pression de vapeur de l'eau pure aux conditions à la membrane (Pa)

p_p pression partielle d'eau du côté perméat égale à la pression de vide (Pa)

La pression de vapeur de l'eau pure s'exprime de façon générale suivant l'équation d'Antoine (Equation III-2) en Pa avec T en °C (B_1 et B_2 sont les coefficients pour convertir respectivement les mmHg en Pa et les °C en K). Dans le cas de la DMV, il s'agit de la pression de vapeur de l'eau pure p_m^* aux conditions de la membrane, c'est-à-dire à la température T_m à la membrane.

$$p_m^* = B_1 \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T_m + B_2 + A_3}\right) \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} A_1 = 18,3036 \\ A_2 = 3\,816,44 \\ A_3 = -46,13 \\ B_1 = 133,32 \\ B_2 = 273,15 \end{array} \quad \text{III-2}$$

Le coefficient de transfert de matière dans la membrane s'exprime de la façon suivante :

$$k_k = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \cdot r}{\chi \delta R T_m} \sqrt{\frac{8 R T_m}{\pi M_{H_2O}}} = \frac{K_M}{\sqrt{M_{H_2O}}} \quad \text{III-3}$$

- Avec
- ε porosité de la membrane (-)
 - r rayon moyen des pores (m)
 - χ facteur de tortuosité (-)
 - δ épaisseur de la membrane (m)
 - T_m température à la membrane (K)
 - M_{H_2O} masse molaire de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - K_M perméabilité de Knudsen ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

Cette perméabilité de Knudsen a été déterminée expérimentalement pour chaque membrane en utilisant le pilote expérimental décrit au chapitre précédent. En utilisant de l'eau osmosée comme alimentation, le flux de perméat est mesuré pour différentes différences de pression partielle transmembranaire Δp_{H_2O} . Il s'agit d'une mesure de perméabilité par perméation de vapeur d'eau. Deux paramètres peuvent modifier cette différence de pression partielle : la température de l'alimentation et la pression de vide côté perméat. Traditionnellement, la méthode de mesure de la perméabilité est effectuée à température constante et consiste à mesurer le flux de perméat quand la pression de vide est modifiée côté perméat. Une nouvelle méthode originale va être proposée ici. Elle consiste à maintenir constante la pression de vide côté perméat et à mesurer le flux de perméat pour différentes valeurs de température.

Dans tous les cas, la perméabilité est ramenée à une température de référence $T_{\text{ref}} = 20^\circ\text{C}$ selon l'équation suivante :

$$K_M(T_{\text{ref}}) = K_M(T) \sqrt{\frac{T}{T_{\text{ref}}}} \quad \text{III-4}$$

- Avec
- $K_M(T)$ perméabilité de Knudsen à la température T ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)
 - $K_M(T_{\text{ref}})$ perméabilité de Knudsen à la température de référence ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)
 - T température (K)
 - T_{ref} température de référence (K)

III.2.4.1 Mesure par variation de pression.

La méthode conventionnelle consiste à fixer la température de chauffe de l'alimentation à une valeur constante de 40°C environ ce qui correspond à une pression de vapeur d'eau pure de 7 360 Pa. Le régime hydrodynamique est fixé avec un nombre de Reynolds d'environ 3 000 (début du régime turbulent) ce qui correspond à un débit d'alimentation de 150 L.h⁻¹. La pression côté perméat P_p (Pression **P3**) est ensuite variée de façon discontinue sur une gamme de mesure de 800 à 6 000 Pa par paliers de pression d'une durée minimale de dix minutes. Pour les différents points de mesure, le flux de perméat est mesuré et la différence de pression partielle transmembranaire est calculée. Pour ce faire, tout phénomène de polarisation de température est négligé. En effet, le rapport entre la température à la membrane T_m et la température dans l'alimentation T_f est supérieur à 0,998 suivant le modèle de DMV. Il est ainsi considéré que ces températures sont égales et la pression vapeur p_m^* , la pression de vapeur de l'eau à la membrane, est égale à la pression de vapeur de l'eau à la température d'alimentation T_f .

Le flux de perméat est ensuite représenté en fonction de la différence transmembranaire de pression partielle d'eau. Le coefficient directeur de la zone linéaire de cette courbe donne la valeur du coefficient de transfert k_k (Equation III-1) qui permet ensuite de déterminer la valeur de la perméabilité de Knudsen à 40°C (Equation III-3). Cette valeur est ensuite ramenée à la température de référence de 20°C par l'Equation III-4. La Figure III-7 présente deux exemples de mesures de perméabilité effectués avec la membrane Fluoropore pour deux méthodes de mesure du débit de perméat (Débitmètre massique et à titre indicatif pesée en utilisant des pièges à azote liquide).

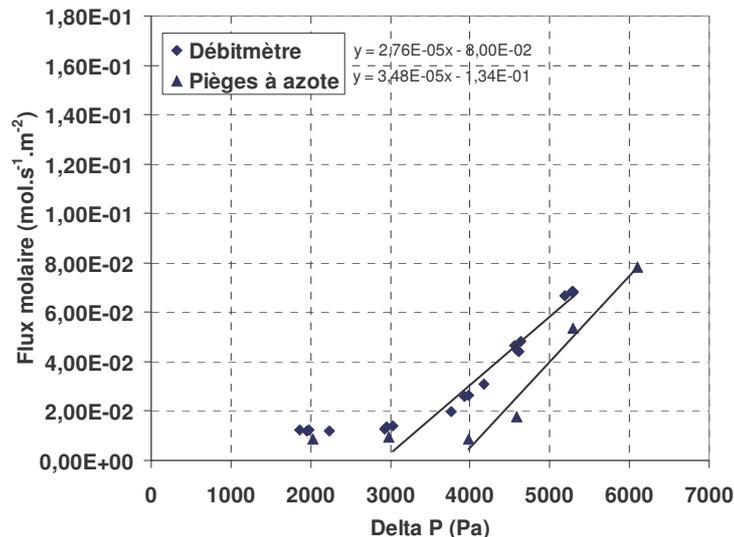


Figure III-7. Mesure de perméabilité par la méthode de variation de pression (Membrane Fluoropore) $T_f = 40^\circ\text{C}$, $Re = 3\ 000$

Plusieurs constatations peuvent être effectuées pour ces différentes mesures de perméabilité. Pour les faibles valeurs de différence transmembranaire de pression partielle d'eau, le flux semble atteindre une valeur limite minimale (qui est différente de la limite de détection du débitmètre à savoir

$5 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Ce problème peut s'expliquer par l'incertitude sur la mesure de pression qui est plus importante ($\pm 400 \text{ Pa}$) que l'incertitude de température. Or une faible différence transmembranaire de pression partielle d'eau signifie une plus grande valeur de pression de perméat qui se rapproche de la valeur de la pression partielle de l'eau dans l'alimentation. Les incertitudes sur la pression de perméat ont alors plus d'importance (voir calcul d'erreur donné en annexe du chapitre). De plus, à cause de pertes de chaleur vers l'environnement, la température à la membrane peut être légèrement inférieure à la température dans l'alimentation et ainsi entraîner une surestimation de la valeur de la différence de pression partielle qui aura d'autant plus d'importance que la différence de pression partielle est faible. Enfin, la modification de la pression de vide est réalisée en utilisant une vanne tore qui modifie l'aspiration de la pompe à vide. Outre la sensibilité de cette vanne qui entraîne une instabilité de la pression, particulièrement lors du changement de pression, cette modification de l'aspiration côté perméat crée une perturbation qui est détectée par le débitmètre. Un temps assez important est alors nécessaire avant d'atteindre le nouveau régime stationnaire de la nouvelle pression de vide. Les Figure III-8 et Figure III-9 illustrent ces deux observations. La Figure III-8 montre les instabilités de pression engendrées lors du changement de consigne de pression. La Figure III-9 montre l'important temps nécessaire pour atteindre un nouveau régime permanent (flux stabilisé).

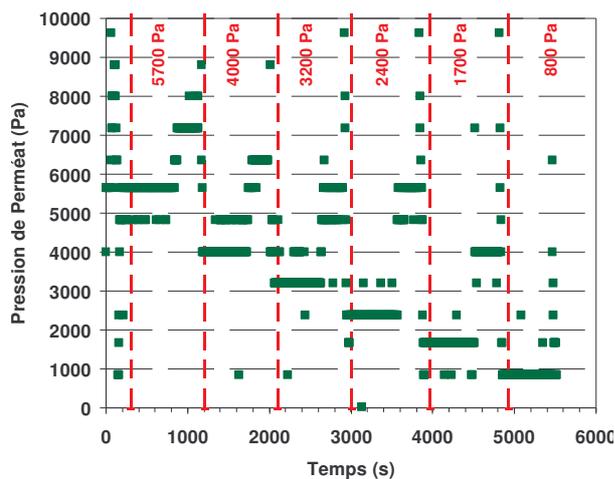


Figure III-8. Exemple de mesure de perméabilité par la méthode de variation de pression (Membrane Fluoropore) : valeurs de pression

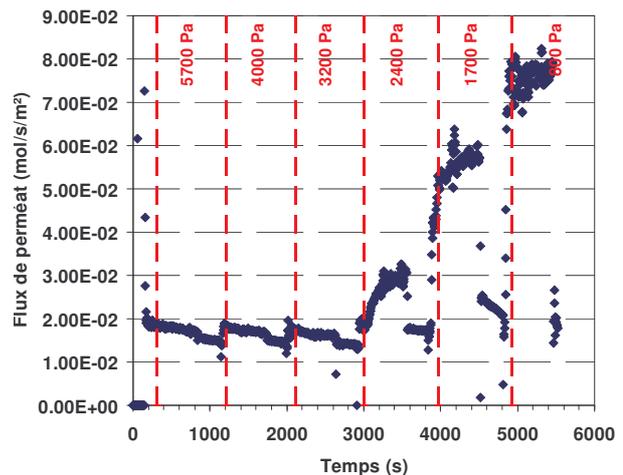


Figure III-9. Exemple de mesure de perméabilité par la méthode de variation de pression (Membrane Fluoropore) : valeurs de flux

Ces observations et remarques ont conduit à la recherche et à la mise en place d'une nouvelle méthode de mesure de perméabilité n'obligeant pas à changer la valeur de la pression de perméat.

III.2.4.2 Mesure par variation de température.

La méthode proposée ici consiste à fixer la pression du côté perméat P_p (Pression **P3**) à une valeur constante au départ de la mesure (environ 800 Pa), puis à maintenir les conditions d'aspiration de la pompe constantes (pas d'action sur la vanne de réglage de la pression). La pression réelle P_p de vide côté perméat peut néanmoins varier suivant la température de l'alimentation et le flux de perméat

vapeur traversant la membrane qui doit être évacué par la pompe à vide. La température d'alimentation est modifiée de façon continue sur une gamme de mesure allant de 20 à 50°C. Pour cela, la température finale de l'alimentation est fixée par consigne au niveau du groupe de chauffe qui réchauffe ainsi lentement et continuellement l'alimentation jusqu'à la température fixée. Comme précédemment, le régime hydrodynamique est fixé avec un nombre de Reynolds d'environ 3 000 (début du régime turbulent) ce qui correspond à un débit d'alimentation de 150 L.h⁻¹.

Pour chaque point de mesure, trois paramètres sont relevés : la température de l'alimentation T_f , la pression réelle de perméat P_p et le flux de perméat. La différence de pression partielle est alors calculée en considérant comme précédemment que la température de l'alimentation est égale à la température au voisinage de la membrane. La valeur de la perméabilité de Knudsen est différente suivant la température. En combinant les Equations III-1, III-3 et III-4, l'équation suivante est obtenue :

$$J_{H_2O} = \frac{K_M(T)}{\sqrt{M_{H_2O}}} \Delta p_{H_2O} = \frac{K_M(T_{ref})}{\sqrt{M_{H_2O}}} \sqrt{\frac{T_{ref}}{T}} \Delta p_{H_2O} \quad \text{III-5}$$

Le flux de perméat est ensuite tracé en fonction de la différence transmembranaire de pression partielle d'eau multipliée par la racine du rapport des températures en K. Le coefficient directeur de la droite obtenue donne directement la valeur de la perméabilité de Knudsen à la température de référence de 20°C.

Les Figure III-10 et Figure III-11 présentent un exemple de mesure de la perméabilité par la méthode de variation de température. L'avantage de cette méthode est de ne pas soumettre le système à de brusques variations des paramètres puisque la variation de la température est continue (Figure III-11). L'instabilité en début de manipulation (temps inférieur à 500 s) résulte du démarrage de la manipulation et de la mise en régime stationnaire après réglage de la pression de vide. Comme attendu, des variations de pression sont observées mais pas d'instabilité de la pression (en comparaison avec la Figure III-8). Cette augmentation de pression est due à deux facteurs : une augmentation de la pression lorsque la température de la vapeur augmente et une augmentation de la pression lorsque le flux de perméat augmente. En effet, lorsque le flux de perméat augmente, la pompe à vide doit évacuer une plus grande quantité de matière pour se maintenir à la pression de perméat. Lorsque le flux de perméat est ainsi trop important pour la pompe, celle-ci ne peut plus maintenir la pression de perméat qui augmente alors.

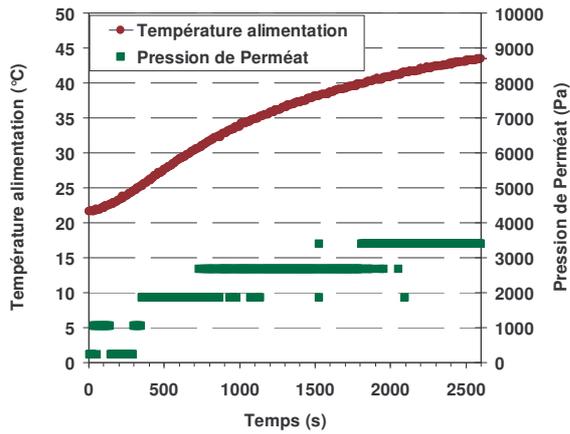


Figure III-10. Exemple de mesure de perméabilité par la méthode de variation de température (Membrane Fluoropore) : valeurs de température et de pression

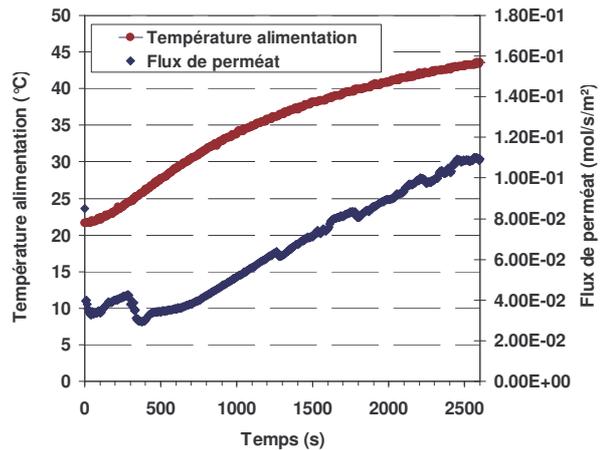


Figure III-11. Exemple de mesure de perméabilité par la méthode de variation de température (Membrane Fluoropore) : valeurs de température et de flux

Avant de valider cette méthode, un paramètre doit être étudié: le temps de réponse du système à une variation. La Figure III-12 et Figure III-13 (détail de la Figure III-12 pour la fin de manipulation) présentent, pour une température finale fixée à 45°C, l'évolution du rapport entre la température instantanée et la température finale d'une part, et l'évolution du rapport entre le flux de perméat instantané et le flux de perméat final d'autre part. Les valeurs de température et de flux de perméat finaux correspondent à un régime stationnaire stable du système comme le montre la Figure III-13. Le régime final stationnaire est atteint au même moment pour les deux courbes de température et de flux de perméat ce qui traduit un temps de réponse très court voire nul entre les deux paramètres. Il est à noter que cette conclusion n'est valable que pour une variation lente et continue de la température.

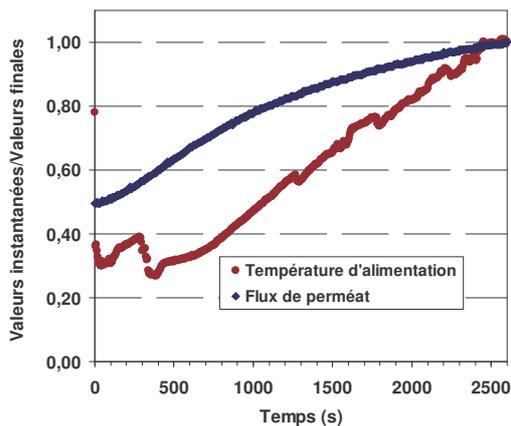


Figure III-12. Rapport entre les valeurs initiales et finales de température et flux de perméat (Membrane Fluoropore)

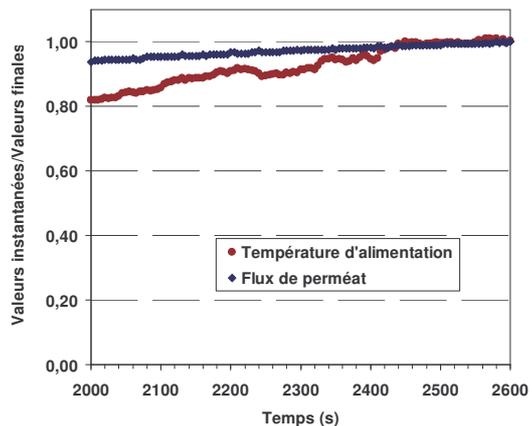


Figure III-13. Rapport entre les valeurs initiales et finales de température et flux de perméat (Membrane Fluoropore)

La Figure III-14 présente différents résultats de mesure de perméabilité pour les membranes planes Fluoropore. Les trois membranes proviennent d'un même échantillon. Les courbes montrent une grande linéarité et reproductibilité de la méthode. Pour les trois exemples présentés, les perméabilités obtenues sont respectivement de $3,01 \times 10^{-6}$, $3,48 \times 10^{-6}$, $3,68 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$

pour une valeur moyenne de $3,39 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$. L'incertitude sur les mesures de perméabilité de Knudsen est de 15 à 25 % (voir calcul d'erreur donné en annexe n°III).

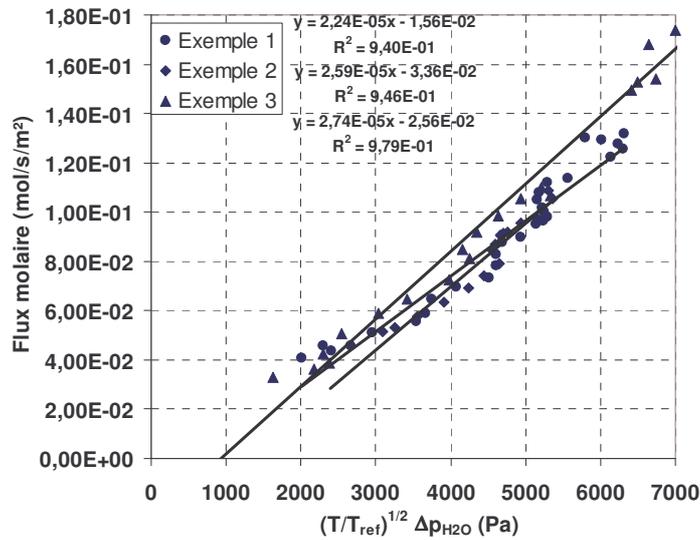


Figure III-14. Exemples de mesures de perméabilité pour les membranes Fluoropore

III.2.4.3 Comparaison des deux méthodes de mesure de perméabilité.

Les Tableau III-4 et Tableau III-5 présentent les résultats obtenus pour la membrane Fluoropore et la membrane GVS PVDF par les deux méthodes de mesure de perméabilité. Il est à noter que les mesures ont été effectuées pour des échantillons de membranes vierges différents.

Tableau III-4. Comparaison des perméabilités obtenues par les deux méthodes (Fluoropore)

Méthode	Perméabilité ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)			Ecart type ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)	Nombre de membranes testées
	Moyenne	Maximum	Minimum		
Variation de pression	4,08	4,20	3,96	0,17	2
Variation de température	3,22	4,13	2,46	0,68	11

Tableau III-5. Comparaison des perméabilités obtenues par les deux méthodes (GVS PVDF)

Méthode	Perméabilité ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)			Ecart type ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)	Nombre de membranes testées
	Moyenne	Maximum	Minimum		
Variation de pression	1,94	4,59	0,46	1,36	8
Variation de température	3,57	3,87	3,27	0,42	2

Dans le cas d'un nombre important de membranes testées, cas où l'écart-type est toujours plus important, la méthode par variation de température semble offrir une meilleure reproductibilité avec un écart types plus petit. Dans le cas de la membrane Fluoropore, les valeurs moyennes des perméabilités de Knudsen sont proches (écart de 26 % qui correspond à l'incertitude maximum sur la

mesure de perméabilité Knudsen). Une grande variabilité des perméabilités est également observée suivant les échantillons.

La méthode de mesure de la perméabilité par variation de température comporte plusieurs avantages sur la mesure de perméabilité par la méthode de variation de pression. Tout d'abord, elle permet de balayer une gamme de mesure (gamme de température) de façon continue contrairement à la méthode par variation de pression qui se fait par palier. De plus, la variation de température n'engendre pas de temps de réponse du système contrairement à la variation de pression. Ces raisons ont permis de privilégier la méthode de mesure de perméabilité par variation de température.

III.2.4.4 Synthèse des perméabilités.

Le Tableau III-6 présente les résultats des mesures de perméabilité pour les différentes membranes réalisée avec la nouvelle méthode de mesure par variation de température. Il est à noter que les 5 essais avec la membrane fibres creuses d'UNICAL ont été effectués sur la même membrane et le même échantillon par la méthode de variation de température.

Tableau III-6. Synthèse des perméabilités

Membrane	Fabricant	Perméabilité K_M ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)			Ecart type ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)	Nombre de membranes testées
		Moyenne	Maximum	Minimum		
GVS PVDF	GVS	3,10	3,87	2,17	0,64	4
Durapore	Millipore	2,29	2,35	1,03	0,56	4
Fibres creuses	UNICAL	1,64	1,73	1,53	0,09	5
GVS PTFE	GVS	1,21	1,24	1,17	0,02	2
Fluoropore	Millipore	3,26	4,13	2,46	0,68	11
GVS Acrylique	GVS	3,09	4,40	1,79	1,85	2

Toutes les membranes ont des valeurs de perméabilité du même ordre de grandeur (entre 1,21 et $3,26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$) bien que des différences existent entre les membranes. La membrane la plus perméable semble être la membrane Fluoropore.

Des écarts importants de perméabilité sont néanmoins observés pour une même membrane. Ils peuvent être expliqués par une inhomogénéité des membranes (d'un échantillon à l'autre). Il convient donc d'effectuer une mesure de perméabilité pour chaque nouvelle membrane avant utilisation. Dans le cas des simulations de la distillation membranaire par l'outil de modélisation, la valeur de perméabilité moyenne sera utilisée.

Lors des simulations, une membrane virtuelle de plus forte perméabilité ($1,75 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$) sera également utilisée. Une plus grande perméabilité de Knudsen permet d'obtenir des flux de perméat beaucoup plus important sans modifier les autres paramètres comme la température d'alimentation ou la pression de vide côté perméat. La Figure III-15 illustre l'importance de la perméabilité en présentant (par simulations, voir Chapitre IV) l'évolution du flux de

perméat suivant la perméabilité de Knudsen de la membrane pour une eau de mer avec une température d'alimentation de 50 °C, une pression de vide côté perméat de 1000 Pa et un nombre de Reynolds de 3 000. Le choix de la membrane et de ses caractéristiques joue ainsi un rôle important dans le procédé de distillation membranaire en modifiant la valeur de la perméabilité de Knudsen.

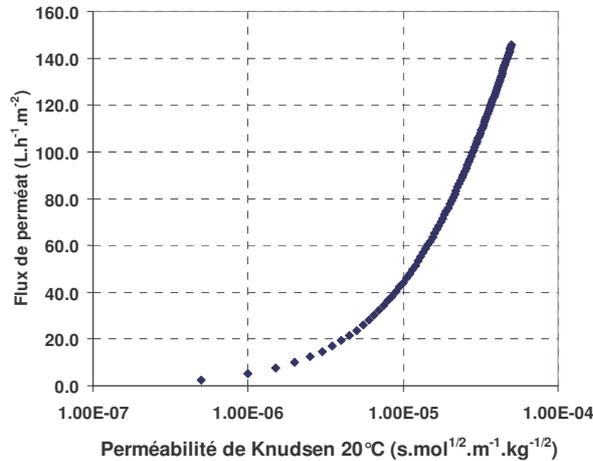


Figure III-15. Exemple d'évolution du flux de perméat suivant la perméabilité de la membrane ($T_f=50\text{ °C}$, $P_p = 1\ 000\ \text{Pa}$, $Re = 3\ 000$)

III.3 Synthèse et choix d'une membrane

Le Tableau III-7 présente l'ensemble des résultats de caractérisation des membranes et va servir au choix d'une membrane pour la suite de l'étude. Le choix de la membrane doit se porter sur plusieurs critères : l'hydrophobicité, la LEP et la perméabilité.

Tableau III-7. Synthèse des caractéristiques des membranes

Membrane	Matériaux	Epaisseur (mm)	Diamètre moyen de pores (μm)	Angle de contact ($^\circ\text{C}$)	LEP (bar)	Perméabilité moyenne K_M ($10^{-6}\ \text{s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)
GVS PVDF	PVDF	0,199	0,2	141,6	2,9	3,10
Durapore	PVDF	0,125	0,2	136,3	2,6	2,29
GVS PTFE	PTFE	0,218	0,2	135,1	5,0	1,21
Fluoropore	PTFE	0,175	0,2	123,9	4,2	3,26
GVS Acrylique	Acrylique	0,202	0,2	135,8	2,9	3,09

La membrane présentant la plus grande hydrophobicité est la membrane GVS PVDF. Celle présentant la plus grande LEP est la membrane GVS PTFE. Celle présentant la plus grande perméabilité est la membrane Fluoropore. Un premier choix convient de sélectionner ces trois membranes. La membrane Durapore peut également être retenue. Il a été décidé d'écarter la membrane GVS Acrylique du fait de sa plus faible résistance à la température. En effet, une

dégradation de la membrane a été constatée expérimentalement pour de fortes températures (50 à 60°C).

La membrane GVS PTFE présente une plus forte épaisseur. Cela a entraîné des problèmes d'étanchéité dans le module membranaire du fait de cette plus grande épaisseur. Elle doit également être écartée.

Les trois membranes retenues pour la suite de cette étude sont ainsi la membrane Fluoropore, GVS PVDF et Durapore. Néanmoins, les expériences de cette étude seront principalement conduites en utilisant la membrane Fluoropore qui présente une plus grande perméabilité, une LEP élevée et une hydrophobicité assez importante. Les deux autres membranes ne seront utilisées que ponctuellement à titre comparatif.

III.4 Conclusion

Le chapitre précédent avait présenté l'ensemble du matériel et des méthodes utilisées dans cette étude, à savoir le pilote expérimental, les eaux d'alimentation et les méthodes d'analyse et d'observation. Ce chapitre s'est consacré plus amplement à la description et à la caractérisation des membranes afin de sélectionner les membranes pour la suite de cette étude. Des mesures de LEP, d'hydrophobicité, de perméabilité de Knudsen et des observations microscopiques ont ainsi été effectuées sur les différentes membranes. La mesure de perméabilité de Knudsen est effectuée par perméation de vapeur d'eau à travers la membrane et par mesure du flux de perméat à l'aide d'un débitmètre permettant un fonctionnement continu. Cette mesure s'effectuait à température d'alimentation constante et pour différentes pressions de vide côté afin de balayer une gamme de différence transmembranaire de pression partielle de vapeur d'eau. Constatant des incertitudes et instabilités inhérentes au pilote lors de la variation de pression, une nouvelle méthode de mesure de la perméabilité a été mise au point en faisant varier la température d'alimentation, qui intervient également dans le calcul de la différence transmembranaire de pression partielle de vapeur. Cette méthode a montré une plus grande stabilité et simplicité. Il a donc été décidé de privilégier cette nouvelle méthode.

Pour la suite de cette étude, trois membranes (Fluoropore, GVS PVDF, Durapore) ont été retenues en considérant leurs caractéristiques : une grande perméabilité de Knudsen, une grande hydrophobicité et une LEP élevée. La principale membrane utilisée est néanmoins la Fluoropore en PTFE qui présente la plus grande perméabilité de Knudsen et permet ainsi d'atteindre des flux de perméat à l'eau propre plus importants.

Chapitre IV Modélisation de la DMV

Outre l'outil expérimental décrit dans le chapitre précédent, la présente étude utilise un outil de modélisation de la distillation membranaire sous vide (DMV). Il se base sur un modèle général développé précédemment pour des membranes fibres creuses peu perméables et basé sur le transfert de matière par la diffusion de Knudsen à travers la membrane [Wirth 2002]. Ce modèle prend en compte les phénomènes de polarisation de température et de concentration.

Plusieurs modifications ont été apportées à ce modèle afin de l'adapter au cas de membranes planes, de prendre en compte tous les sels contenus dans les eaux de mer réelles et dans des eaux fortement concentrées en sels. Enfin, les limites de ce modèle ont été adaptées pour décrire différentes configurations possibles pour un couplage de la distillation membranaire avec une source d'énergie solaire.

Ce chapitre présentera le principe général de la modélisation, les hypothèses ainsi que les équations de base du modèle. L'adaptation des données pour décrire une eau de mer puis des concentrats sera ensuite présentée. Enfin, ce chapitre décrira les conditions limites du système à prendre en compte lors du couplage avec les configurations solaires.

IV.1 Présentation et principe du modèle

IV.1.1 Présentation du modèle

La modélisation de la DMV, couplée ou non, avec l'énergie solaire nécessite une approche multiple avec la prise en compte et la description de plusieurs objets complémentaires. Le système complet est décrit par l'ensemble de ces objets ou aspects (Figure IV-1).

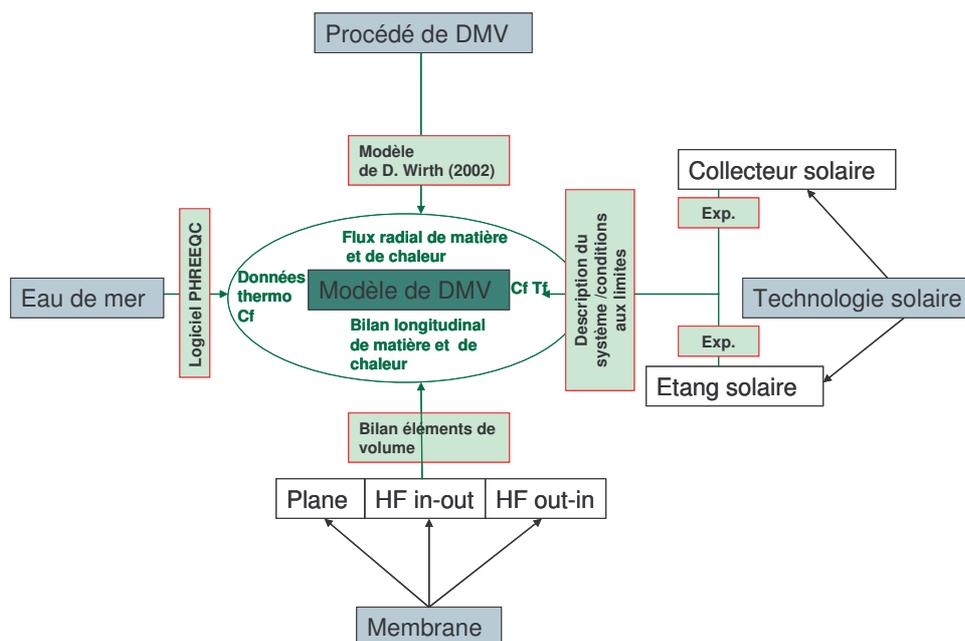


Figure IV-1. Différents aspects de la modélisation de la distillation membranaire sous vide

Le point central est la description des phénomènes de transport de matière, de chaleur et d'équilibre entre phases. Il s'agit du modèle de distillation membranaire sous vide, à proprement parler, développé dans la thèse de David Wirth (2002). Prenant en compte les phénomènes de polarisation de concentration et de température, il permet de déterminer le flux de perméat traversant la membrane.

Le second aspect est la modélisation de l'eau de mer. Il s'agit de fournir les données physico-chimiques et thermodynamiques de l'eau de mer essentielles au fonctionnement du modèle et liées principalement à la concentration en sels C_{f0} . La principale caractéristique à prendre en compte est le coefficient d'activité de l'eau de mer. Il a été modélisé en utilisant le logiciel PHREEQC version 2.13.1 (US Geological Survey, 2007). Pour les autres propriétés, l'eau de mer a été assimilée à une solution de NaCl.

Le troisième aspect concerne la géométrie et la configuration du module membranaire : membrane plane (Plane), membranes à fibres creuses interne-externe (HF in-out) ou membranes à fibres creuses externe-interne (HF out-in). Les Figure IV-2 et Figure IV-3 présentent les deux géométries des modules membranaires étudiées, à savoir plan et fibres creuses respectivement. Concernant la géométrie du module membranaire plan, les dimensions principales sont la largeur du module membranaire (I), la longueur du module membranaire (L) et l'épaisseur de la veine liquide (e) c'est-à-dire la hauteur de liquide d'alimentation circulant le long de la membrane. L'épaisseur de la membrane n'est pas prise en compte dans le modèle. L'axe z est l'axe dit longitudinal à la membrane et l'axe y est l'axe dit radial à la membrane.

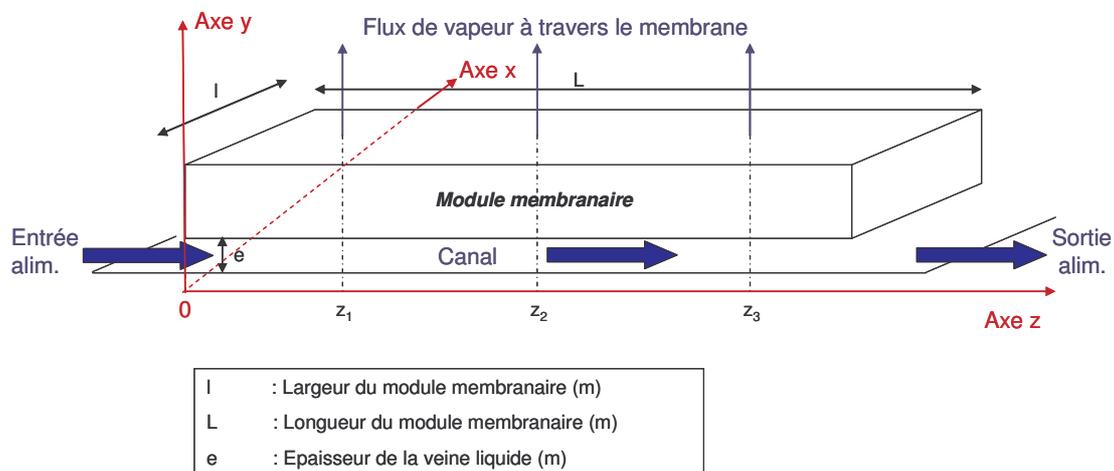


Figure IV-2. Schéma de la géométrie du module membranaire plan

La Figure IV-3 présente la géométrie du module membranaire à fibres creuses en configuration interne-externe. Les dimensions principales (qui sont aussi valables dans le cas du module membranaire à fibres creuses et configuration externe-interne) sont le diamètre des fibres (df), le diamètre du module membranaire (De), le nombre de fibres (nf) et la longueur du module et des fibres (L). L'épaisseur de la membrane n'est pas prise en compte dans le modèle. L'axe z est l'axe dit longitudinal à la membrane et l'axe y est l'axe dit radial à la membrane.

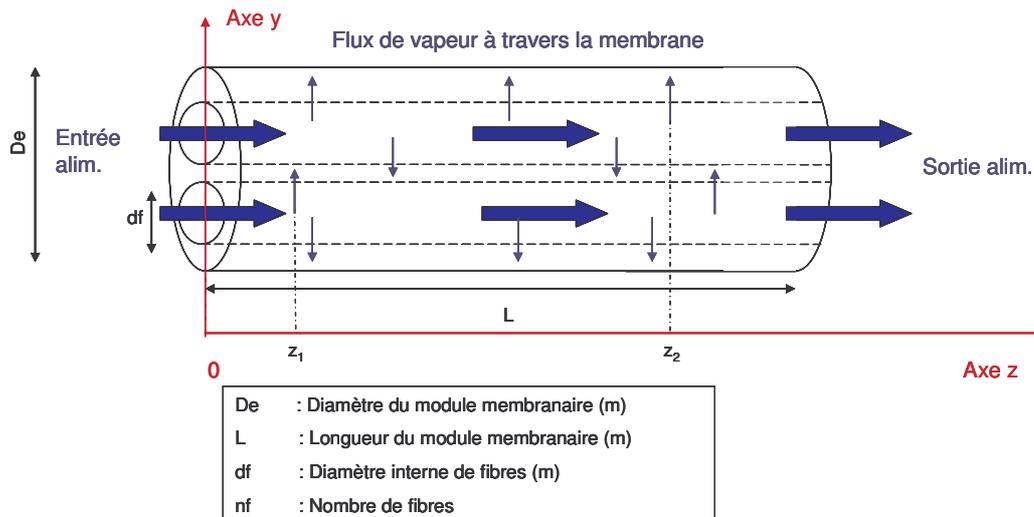


Figure IV-3. Schéma de la géométrie du module membranaire à fibres creuses en configuration interne-externe

Enfin, le dernier aspect est celui de la prise en compte de l'apport en énergie thermique des technologies solaires. Le système solaire choisi permet d'obtenir les conditions limites du système en termes de température d'alimentation du procédé T_{fi} (pour les étangs solaires et les collecteurs solaires) ainsi que de la concentration d'alimentation C_{fi} (uniquement pour les collecteurs solaires).

IV.1.2 Hypothèses du modèle

Les principales hypothèses utilisées dans le modèle sont listées ci-dessous (voir Chapitre I):

- Le transfert de matière à l'intérieur de la membrane est décrit par le modèle de diffusion de Knudsen
- La vaporisation de l'eau s'effectue à l'entrée des pores de la membrane. L'équilibre liquide-vapeur intervient donc à la surface de la membrane et l'interface est plate.
- Le flux de perméat traversant la membrane est uniquement de l'eau pure sous forme vapeur. Il n'y a pas de phénomène de mouillage et la concentration en sels dans le perméat est nulle.
- Le transfert de chaleur à travers la membrane est uniquement dû à la vaporisation de l'eau. Il n'y a pas de transfert de chaleur par conduction à travers la matrice de la membrane ni par convection de la vapeur.
- Le transport de matière longitudinal par diffusion est négligeable dans l'alimentation à cause de la circulation de l'alimentation.
- Le transfert de chaleur longitudinal par conduction est négligeable dans l'alimentation à cause de la circulation de l'alimentation.

IV.1.3 Principe du modèle

La longueur de la membrane (selon l'axe longitudinal z) est divisée en plusieurs éléments de longueur dz (Figure IV-4)

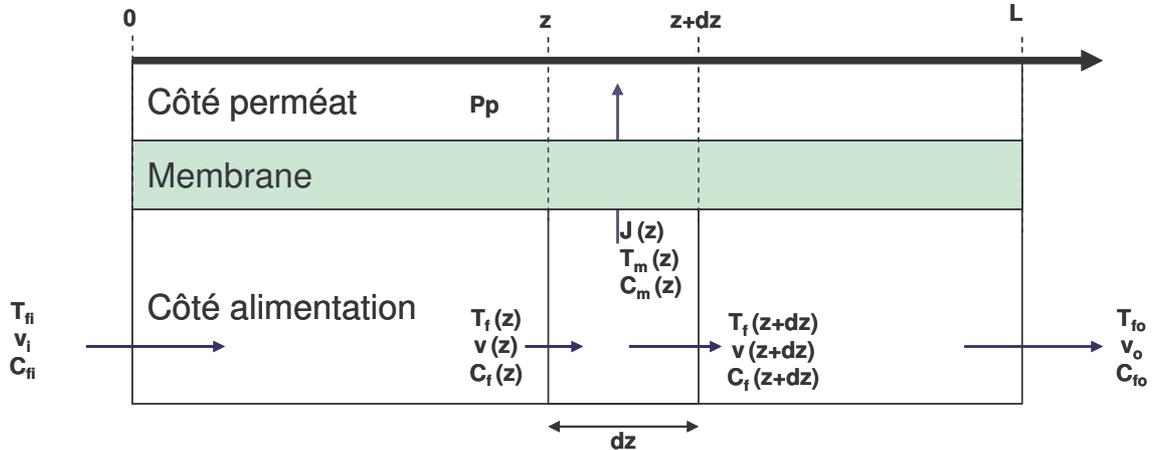


Figure IV-4. Élément de volume

Pour chaque élément de longueur dz , les équations de base de la distillation membranaire sous vide sont résolues à partir des données d'entrée au point z :

- la température de l'alimentation $T_f(z)$
- la vitesse de circulation de l'alimentation $v(z)$
- la concentration en sels dans l'alimentation $C_f(z)$

Il s'agit des équations de transfert de matière à travers la membrane, de polarisation de concentration et de polarisation de température qui sont présentés dans le paragraphe suivant. Cette première résolution est dite radiale et consiste ainsi en la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues :

- la température à la membrane $T_m(z)$
- la concentration en sels à la membrane $C_m(z)$
- le flux de perméat à travers la membrane $J(z)$

Une fois ces paramètres trouvés, une nouvelle résolution, dite résolution longitudinale, est alors effectuée. Il s'agit cette fois de trois équations bilans sur l'élément de longueur dz de la membrane : un bilan volumique et pertes de charges, un bilan thermique et un bilan matière. La résolution de ces bilans permet d'obtenir les données de sortie au point $z+dz$:

- la température de l'alimentation $T_f(z+dz)$
- la vitesse de circulation de l'alimentation $v(z+dz)$
- la concentration en sels dans l'alimentation $C_f(z+dz)$.

IV.2 Equations de transfert de la DMV

Pour chaque élément de longueur dz , les trois équations de base de la DMV vont être résolues.

IV.2.1 Equation de transfert de matière dans la membrane

Le transfert de matière au travers de la membrane se fait par régime de diffusion de Knudsen. Cela a été montré en DMV lorsque le libre parcours moyen des molécules est grand par rapport au diamètre moyen des pores (voir Chapitre I). Le transfert est ainsi gouverné par l'équation suivante :

$$J(z) = \frac{K_M(z)}{\sqrt{M_{H_2O}}} \Delta p(z) = \frac{K_M(z)}{\sqrt{M_{H_2O}}} (\alpha(z) X_{H_2O}(z) p_m^*(z) - p_p)$$

$$J(z) = \frac{K_M(z)}{\sqrt{M_{H_2O}}} \Delta p(z) = \frac{K_M(z)}{\sqrt{M_{H_2O}}} (\alpha(z) [1 - X_m(z)] p_m^*(z) - p_p)$$

IV-1

- Avec
- J(z)** flux molaire de perméat eau sous forme vapeur ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
 - K_M(z)** constante de perméabilité de Knudsen à la température **T** ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$) :
 - M_{H₂O}** masse molaire de l'eau pure ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - Δp(z)** différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane (Pa)
 - α(z)** coefficient d'activité de la solution d'alimentation (-). Son calcul sera détaillé ultérieurement dans la partie consacrée à la modélisation de l'eau de mer.
 - X_{H₂O}(z)** fraction molaire en eau dans l'alimentation au voisinage de la membrane (-)
 - X_m(z)** fraction molaire en sels dans l'alimentation au voisinage de la membrane (-)
 - p_m^{*}(z)** pression partielle de vapeur de l'eau pure (Pa) à l'interface liquide vapeur et à la température **T_m(z)**
 - p_p** pression partielle du côté du perméat égale à la pression de vide **P_p** (Pa)
 - T_m(z)** température de l'alimentation au voisinage proche de la membrane (K)

Le calcul de la perméabilité de Knudsen à T s'effectue à partir de la perméabilité de Knudsen à la température de référence 20°C, obtenue par des mesures expérimentales de perméabilité (voir Chapitre IV).

$$K_M(T) = K_M(T_{ref}) \sqrt{\frac{T_{ref}}{T}} \quad \text{IV-2}$$

- Avec
- K_M(T)** perméabilité de Knudsen à la température **T** ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)
 - K_M(T_{ref})** perméabilité de Knudsen à la température de référence ($\text{s} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

T	température (K)
T_{ref}	température de référence (K)

IV.2.2 Equation de polarisation de concentration

Le phénomène de polarisation de concentration résulte du fait que la concentration en soluté est plus importante au voisinage de la membrane que dans l'alimentation. Il apparaît ainsi une résistance au sein d'une couche limite formée dans l'alimentation. Ce phénomène de polarisation se modélise en se basant sur la loi de Fick [Bandini et al. 1992] (voir Chapitre I) :

$$N(z) = M_{H_2O} J(z) = \rho(z) K_l(z) \ln \left(\frac{\omega_m(z)}{\omega_f(z)} \right) \quad \text{IV-3}$$

Avec	N(z)	flux massique d'eau pure (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
	ρ(z)	masse volumique de l'eau d'alimentation (kg.m ⁻³)
	K_l(z)	coefficient de transfert de matière (m.s ⁻¹)
	ω_f(z)	fraction massique de sels dans alimentation (-)
	ω_m(z)	fraction massique de sels au voisinage de la membrane (-)

Le coefficient de transfert de matière **K_l(z)** peut être calculé à partir du nombre de Sherwood **Sh** qui sera lui-même mis en relation avec les nombres de **Re** et de Schmidt **Sc**:

$$Sh = \frac{K_l(z) dh}{D} \quad \text{IV-4} \quad Sc = \frac{\mu(z)}{\rho(z) D} \quad \text{IV-5} \quad Re = \frac{\rho(z) v(z) dh}{\mu(z)} \quad \text{IV-6}$$

Avec	Sh	nombre de Sherwood (-)
	Sc	nombre de Schmidt (-)
	Re	nombre de Reynolds (-)
	D	coefficient de diffusion des sels dans la solution (m ² .s ⁻¹)
	dh	diamètre hydraulique (m)
	μ(z)	viscosité de l'eau d'alimentation (Pa.s)
	v(z)	vitesse d'alimentation (m.s ⁻¹)

Des corrélations empiriques valables en conduite sont utilisées pour déterminer ce coefficient de transfert de matière à la fois pour les fibres creuses et pour les membranes planes. Deux cas seront distingués : un régime laminaire (Re < 2 000) et un régime turbulent (Re > 2 000). La zone de transition ne sera pas prise en compte.

En régime laminaire (Re < 2 000), le coefficient de transfert de matière est déterminé par l'analogie de Levêque :

$$Sh = \frac{K_l(z)dh}{D} = 1.62 \left(\frac{Re}{Sc} \right)^{1/3} \left[\frac{dh}{L} \right]^{1/3} \quad \text{Valable pour} \quad 100 < Re Sc \frac{dh}{L} < 5\,000 \quad \text{IV-7}$$

En régime turbulent ($Re > 2\,000$), le coefficient de transfert de matière est déterminé par la relation de Dittus & Boelter [Lawson & Lloyd 1997].

$$Sh = \frac{K_l(z)dh}{D} = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3} \quad \text{Valable pour} \quad 10\,000 < Re \quad \text{IV-8}$$

IV.2.3 Equation de polarisation de température

Le phénomène de polarisation de température résulte du fait que la température au voisinage de la membrane est plus faible que dans l'alimentation. Il apparaît ainsi une résistance au sein d'une couche limite formée dans l'alimentation. Quatre sortes de transfert de chaleur peuvent être considérées (voir Chapitre I) : le transfert de chaleur à travers la membrane due à la vaporisation de l'eau d'alimentation, le transfert de chaleur dans l'alimentation due à la polarisation de température, le transfert de chaleur par conduction dans la membrane et le transfert de chaleur par convection de la vapeur dans les pores de la membrane. Ces deux derniers transferts de chaleur sont considérés comme nuls (voir Chapitre I). La polarisation de température se modélise ainsi :

$$N(z)\Delta H_{v_{H_2O}}(z) = M_{H_2O}J(z)\Delta H_{v_{H_2O}}(z) = h_f(z)(T_f(z) - T_m(z)) \quad \text{IV-9}$$

Avec $\Delta H_v(z)$ chaleur latente de vaporisation de l'eau à la température de la membrane ($J.kg^{-1}$)

$h_f(z)$ coefficient de transfert de chaleur dans l'alimentation ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

$T_f(z)$ température dans l'alimentation ($^{\circ}C$)

$T_m(z)$ température dans l'alimentation au voisinage de la membrane ($^{\circ}C$)

Le coefficient de transfert de chaleur $h_f(z)$ peut être calculé à partir du nombre de Nusselt Nu qui sera lui-même mis en relation avec les nombres de Re et de Prandtl Pr .

$$Nu = \frac{h_f(z)dh}{\lambda(z)} \quad \text{IV-10} \quad Pr = \frac{\mu(z)Cp(z)}{\lambda(z)} \quad \text{IV-11} \quad Re = \frac{\rho(z)v(z)dh}{\mu(z)} \quad \text{IV-12}$$

Avec Nu nombre de Nusselt (-)

Pr nombre de Prandtl (-)

Re nombre de Reynolds (-)

$\lambda(z)$ coefficient de conduction de l'eau d'alimentation ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

$Cp(z)$ capacité calorifique de l'eau d'alimentation ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

Des corrélations empiriques valables en conduite sont utilisées pour déterminer ce coefficient de transfert de chaleur à la fois pour les fibres creuses et pour les membranes planes. Deux cas sont

distingués : un régime laminaire ($Re < 2\,000$) et un régime turbulent ($Re > 2\,000$). La zone de transition n'est pas prise en compte.

En régime laminaire ($Re < 2\,000$), le coefficient de transfert de matière est déterminé par l'analogie de Levêque :

$$Nu = \frac{h_f(z)dh}{\lambda(z)} = 1.62 \left(\frac{Re}{Pr} \right)^{1/3} \left[\frac{dh}{L} \right]^{1/3} \quad \text{Valable pour} \quad 100 < Re Pr \frac{dh}{L} < 5\,000 \quad \text{IV-13}$$

En régime turbulent ($Re > 2\,000$), le coefficient de transfert de chaleur est déterminé par la relation de Sieder & Tate [Lawson & Lloyd 1997] :

$$Nu = \frac{h_f(z)dh}{\lambda(z)} = 0.026 Re^{0.8} Pr^{1/3} \quad \text{Valable pour} \quad \begin{array}{l} Re < 20\,000 \\ 0.6 < Pr < 100 \\ L/dh > 10 \end{array} \quad \text{IV-14}$$

La résolution des trois équations présentées dans cette partie (diffusion de Knudsen, polarisation de concentration et polarisation de température) permet d'obtenir les valeurs du flux molaire de perméat eau vapeur $\mathbf{J}(\mathbf{z})$, la température de l'alimentation $T_m(\mathbf{z})$ au voisinage de la membrane et la concentration en sels $\mathbf{X}_m(\mathbf{z})$ au voisinage de la membrane. Les profils radiaux de concentration et de température ont ainsi pu être établis. La seconde étape va permettre d'obtenir les paramètres de sorties de l'élément $d\mathbf{z}$ de la membrane. Il s'agit de la résolution longitudinale.

IV.3 Résolution longitudinale : équations bilans sur un élément $d\mathbf{z}$ de la membrane

IV.3.1 Présentation de la géométrie

Les Figure IV-5, Figure IV-6, Figure IV-7 rappellent les différentes configurations du module membranaire et présentent les éléments de membrane de longueur $d\mathbf{z}$ dans chacun des cas. Les bilans suivants seront réalisés entre l'entrée à la position \mathbf{z} et la sortie à la position $\mathbf{z}+d\mathbf{z}$. Ils permettront d'obtenir les profils longitudinaux de concentration et de température.

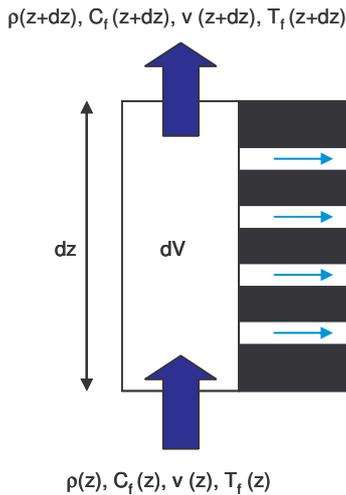


Figure IV-5. Elément de volume pour une membrane plane

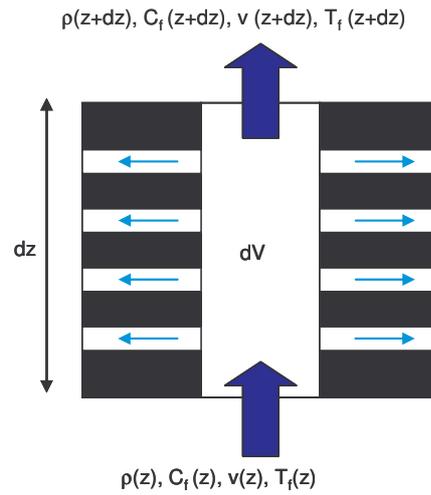


Figure IV-6. Elément de volume pour une membrane à fibres creuses en configuration interne-externe

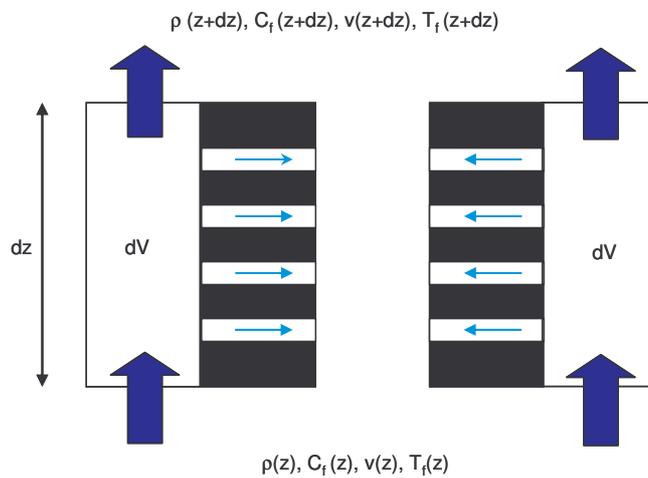


Figure IV-7. Elément de volume pour une membrane à fibres creuses en configuration externe-interne

Suivant les configurations, les diamètres hydrauliques utiles pour la résolution des différents bilans vont être calculés ainsi que la section de passage du liquide le long de la membrane. Leurs expressions sont données par les équations IV-15 et IV-16. (voir Figure IV-2 et Figure IV-3).

Tableau IV-1 Calcul du diamètre hydraulique et de la section de passage

		Membrane plane	Membrane à fibres creuses interne-externe	Membrane à fibres creuses externe-interne	
Diamètre hydraulique	$dh = \frac{4S}{P}$	$dh = \frac{2(le)}{(l + e)}$	$dh = df$	$dh = \frac{De^2 - nfd f^2}{De + nfd f}$	IV-15
Section de passage		$S = le$	$S = nf\pi \frac{df^2}{4}$	$S = \pi \frac{De^2}{4} - nf\pi \frac{df^2}{4}$	IV-16

- Avec
- dh** diamètre hydraulique (m)
 - S** section mouillée ou section de passage (m²)
 - P** périmètre mouillé (m)

- l** largeur de la membrane (m)
- e** épaisseur de la veine liquide (m)
- df** diamètre de fibre (m)
- De** diamètre du module membranaire fibres creuses (m)
- nf** nombre de fibres (m)

IV.3.2 Bilan volumique

Le bilan volumique s'effectue sur le débit d'alimentation $F(z)$ en entrée de l'élément de volume dV , le débit d'alimentation $F(z+dz)$ en sortie de l'élément de volume dV et le débit volumique de perméat $J_v(z)$ traversant la membrane :

$$F(z) = F(z + dz) + J_v(z) \quad \text{IV-17}$$

D'où :

$$v(z)S = v(z + dz)S + J_v(z) \quad \text{IV-18}$$

Avec $v(z)$ vitesse de l'alimentation en entrée (m.s⁻¹)

$v(z+dz)$ vitesse de l'alimentation en sortie (m.s⁻¹)

IV.3.3 Bilan matière

Le bilan matière s'effectue sur les concentrations en sels dans l'alimentation $C_f(z)$ en entrée de l'élément de volume dV et $C_f(z+dz)$ en sortie de l'élément de volume dV . Le transport longitudinal par diffusion moléculaire est considéré comme négligeable devant le transport par convection (pas de dispersion axiale). Il en résulte :

$$C_f(z)F(z) = C_f(z + dz)F(z + dz) \quad \text{IV-19}$$

IV.3.4 Bilan thermique

Le bilan thermique s'effectue sur les températures dans l'alimentation $T_f(z)$ en entrée de l'élément de volume dV et $T_f(z+dz)$ en sortie de l'élément de volume dV . Plusieurs hypothèses sont considérées : l'énergie de dissipation visqueuse est négligeable, les échanges de chaleur avec l'extérieur sont nuls et les pertes thermiques par conduction dans la membrane sont négligeables. Cela revient à considérer que toute la chaleur perdue par le fluide a été utilisée pour la vaporisation du perméat. Il en résulte :

$$\rho(z)C_p(z)F(z)[T_f(z) - T_{ref}] = \rho(z + dz)C_p(z + dz)F(z + dz)[T_f(z + dz) - T_{ref}] + N(z)\Delta H_v(z) \quad \text{IV-20}$$

IV.3.5 Calcul des pertes de charge

Le calcul des pertes de charge longitudinales sur l'élément de longueur dz est effectué suivant l'équation suivante :

$$\Delta P = f \frac{2\rho(z)v(z)^2 dz}{dh} \quad \text{IV-21}$$

Avec f coefficient de perte de charge ou facteur de frottement donné par la loi de Poiseuille en régime laminaire ($Re < 2000$) et par la relation de Blasius en régime turbulent ($Re > 2000$).

$$\text{Loi de Poiseuille} \quad f = \frac{16}{Re} \quad \text{IV-22}$$

$$\text{Relation de Blasius} \quad f = 0.0791 Re^{-1/4} \quad \text{IV-23}$$

La résolution des trois équations bilans longitudinaux permet d'obtenir les valeurs des paramètres en sortie de l'élément de longueur dz : la température dans l'alimentation $T_f(z+dz)$, la concentration dans l'alimentation $X_f(z+dz)$ et la vitesse dans l'alimentation $v(z+dz)$. Les profils longitudinaux de concentration et de température ont pu ainsi être établis. La partie suivante détaillera la modélisation de l'eau d'alimentation.

IV.4 Résolution et réalisation d'un logiciel utilisable

Le principe de résolution numérique du modèle est décrit sur la Figure IV-8. La membrane est découpée en différents éléments de longueur dz . Le nombre d'éléments est appelé le pas de résolution. Plus il sera élevé, plus le résultat sera précis mais plus le temps de calcul sera élevé.

L'ensemble des équations présentées précédemment ont été traduites en langage informatique Matlab. La résolution du système des trois équations radiales est réalisée en utilisant la fonction Matlab `fsolve` qui utilise la méthode des moindres carrés pour résoudre numériquement ce système d'équations non linéaires. Un logiciel exploitable a ainsi été réalisé pour le Projet Européen Medina sous forme d'un livrable.

Les paramètres d'entrée du modèle sont la température de l'alimentation, la pression de perméat, la géométrie de la membrane et sa perméabilité, la vitesse de circulation et la concentration en sels de l'alimentation. Pour chaque élément de volume, le logiciel résout les équations de transfert qui représentent un système de trois équations à trois inconnues. Pour chaque élément de volume, il calcule la température à la membrane, la concentration en sels à la membrane et le flux de perméat. Le logiciel procède ensuite à la résolution longitudinale des bilans qui fournissent les paramètres de sortie de l'élément de volume qui seront les paramètres d'entrée de l'élément suivant, et ainsi de suite

jusqu'à la fin de la membrane. Les paramètres de sortie sont alors obtenus : la température d'alimentation, la vitesse de circulation et la concentration en sels dans l'alimentation.

Ces différents résultats permettent d'obtenir les profils le long de la membrane en vitesse, en concentration (à la membrane ou dans l'alimentation), en température (à la membrane ou dans l'alimentation) et en flux de perméat. Les résultats énergétiques sont également obtenus.

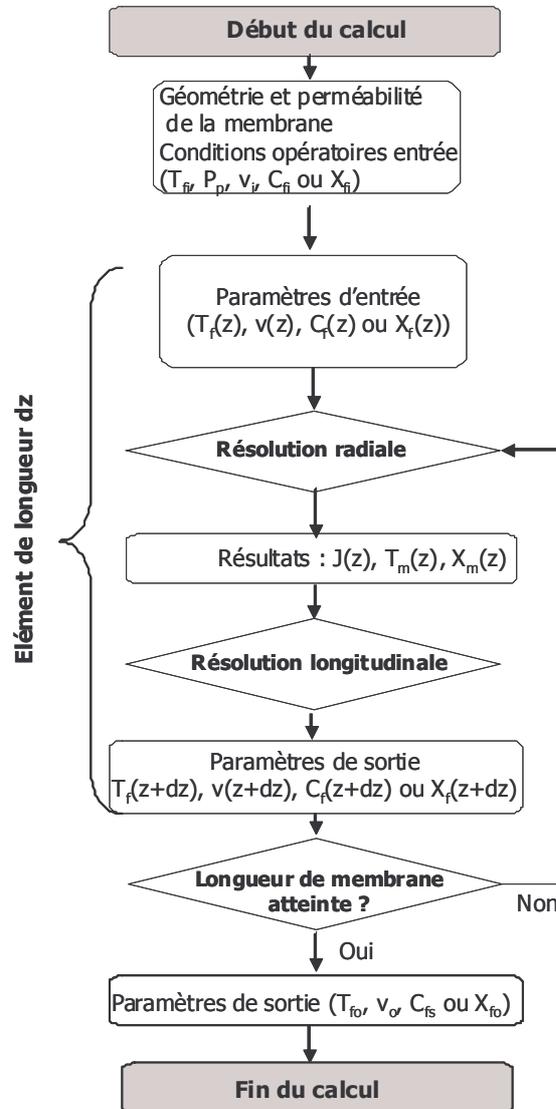


Figure IV-8. Principe de résolution

IV.5 Modélisation de l'alimentation eau de mer

IV.5.1 Hypothèse sur l'eau de mer

Les principales données thermodynamiques et physico-chimiques sur l'eau de mer utiles pour la modélisation sont celles concernant sa masse volumique, sa capacité calorifique, sa chaleur de vaporisation ainsi que son coefficient d'activité qui permet de déduire sa pression de vapeur partielle.

Ces données peuvent facilement être trouvées dans diverses tables de l'eau de mer. Cependant, les bases de données disponibles couvrent seulement une plage de salinité allant jusqu'à 30 voire 40 g.L⁻¹ ce qui est loin des valeurs de salinité qui vont être expérimentées pour le procédé de distillation membranaire sous vide (jusqu'à 300 g.L⁻¹). D'autres données peuvent être trouvées pour des gammes de concentration plus larges mais elles concernent uniquement l'eau en présence de NaCl. Deux cas vont ainsi être considérés pour la simulation de l'eau de mer.

Pour le calcul du coefficient d'activité de l'eau de mer qui est le paramètre le plus important, l'eau de mer réelle sera assimilée à une eau de mer synthétique constituée uniquement de sa partie minérale. L'effet des matières organiques marines sur le coefficient d'activité de l'eau de mer est considéré comme négligeable du fait des faibles teneurs en matières organiques dans l'eau de mer. La composition de l'eau de mer est rappelée dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Composition de l'eau de mer

Espèces	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Total
Pourcentage molaire (%)	41,55	0,88	0,91	5,05	48,76	2,56	0,22	0,07	100
Concentration (g.L⁻¹) pour l'eau de mer	11,0	0,4	0,4	1,4	19,9	2,8	0,1	0,1	36,2

Pour le calcul des autres paramètres, l'eau de mer réelle sera assimilée à une eau de concentration équivalente en NaCl.

Le but de cette partie est de déterminer les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer d'alimentation jusqu'à une concentration d'environ 300 g.L⁻¹.

IV.5.2 Calcul du coefficient d'activité de l'eau de mer

Le calcul du coefficient d'activité de l'eau de mer a été réalisé en utilisant le logiciel géochimique PHREEQC version 2.13.1 (15 février 2007) de l'US Geological Survey (USGS). Il s'agit d'un logiciel informatique permettant des calculs géochimiques pour des eaux naturelles. Il est une version améliorée du logiciel PHRQPITZ utilisée par Lynette Mariah dans sa thèse [Mariah 2003]. Il permet de calculer le coefficient d'activité de l'eau par l'équation de Pitzer qui donne le coefficient d'activité de l'eau en fonction du coefficient osmotique :

$$\ln \alpha = - \frac{\Phi \sum_i m_i}{55.50837} \quad \text{IV-24}$$

Avec α coefficient d'activité de l'eau (-)

Φ coefficient osmotique (-)

m_i molalité des espèces i dans la solution (mol)

55,508 nombre de moles d'eau par kilogramme d'eau (mol)

Les données à entrer dans le logiciel sont les concentrations des différents ions, la température et le pH. Outre le coefficient d'activité de l'eau, le logiciel fournit également les concentrations des

espèces sous la forme desquelles se retrouvent chaque ion en solution, leurs coefficients d'activité et leurs indices de saturation. Le logiciel est valable pour une gamme de températures comprises entre 0°C et 60°C mais son usage peut être étendu jusqu'à 100°C pour les carbonates et 350°C pour le NaCl [Mariah 2003]. Il a montré de bons résultats dans le calcul de la pression partielle de vapeur de l'eau de mer mesurée expérimentalement par Mariah. L'avantage du logiciel est sa simplicité d'utilisation et sa prise en compte de la quasi-globalité de l'eau de mer, exception faite de la partie organique.

Grâce au logiciel PHREEQC, le coefficient d'activité de l'eau de mer a pu être déterminé pour différentes concentrations et températures. La Figure IV-9 montre l'évolution de ce coefficient d'activité suivant la température pour différentes concentrations. La très faible variation du coefficient d'activité suivant la température est observée et l'hypothèse de non influence de la température sur ce coefficient peut ainsi être adoptée. La Figure IV-10 montre l'évolution de ce coefficient d'activité suivant la fraction massique en sels (pour une température de 60°C). Grâce à cette Figure IV-10, une équation a pu être déterminée pour traduire l'évolution du coefficient d'activité suivant la fraction massique de sels dans l'eau de mer. Cette équation, présentée ci-dessous, a ensuite été utilisée dans la modélisation de la distillation membranaire :

$$\alpha = -25.908\omega^4 + 3.6121\omega^3 - 1.4259\omega^2 - 0.5059\omega + 1 \tag{IV-25}$$

Avec α coefficient d'activité de l'eau de mer (-)

ω fraction massique en sels dans l'eau de mer (-)

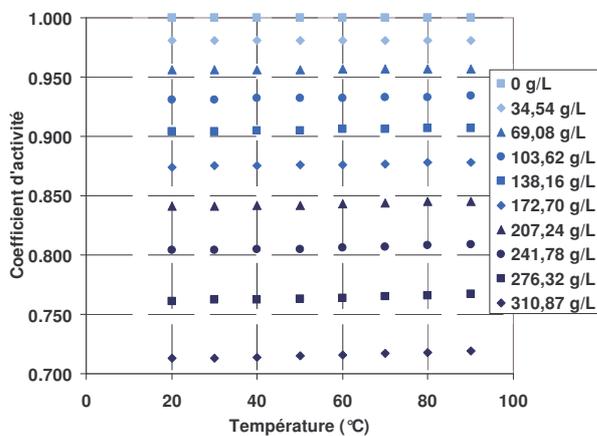


Figure IV-9. Evolution du coefficient d'activité suivant la température pour différentes concentrations en sels

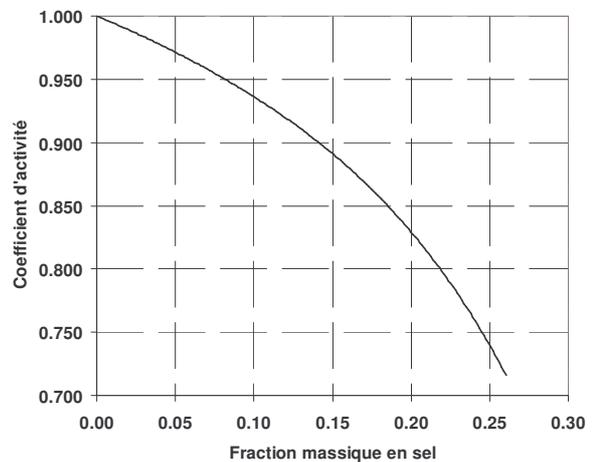


Figure IV-10. Evolution du coefficient d'activité suivant la concentration en sels à 60°C

IV.5.3 Estimation des autres données sur l'eau de mer

IV.5.3.1 Conductivité thermique de l'eau de mer

Pour le calcul de la conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), l'eau de mer a été assimilée à une solution de NaCl de concentration équivalente. Les données ont été obtenues par le logiciel Prophy pour une gamme de température de 25 à 90 °C et sont représentées sur la Figure IV-11. Il est ainsi possible de proposer l'équation IV-26 pour mesurer l'évolution de la conductivité avec la température. Pour chaque intervalle de concentration, une concentration moyenne a été prise en compte. La conductivité est calculée à cette concentration et elle est supposée constante sur tout l'intervalle de concentration concerné.

$$\lambda = AT^2 + BT + C$$

IV-26

Avec

Gamme de concentration	Concentration équivalente	A ($\times 10^6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$)	B ($\times 10^5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	C ($\times 10^1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
0 à 30 g.L ⁻¹	0 g.L ⁻¹	-6,23	1,71	5,67
30 à 90 g.L ⁻¹	60 g.L ⁻¹	-6,15	1,69	5,76
90 à 165 g.L ⁻¹	120 g.L ⁻¹	-6,06	1,66	5,85
165 à 255 g.L ⁻¹	210 g.L ⁻¹	-5,94	1,62	5,96
255 à 300 g.L ⁻¹	300 g.L ⁻¹	-5,82	1,59	6,07

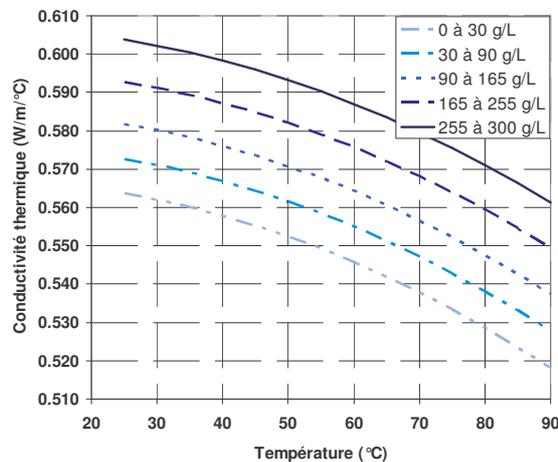


Figure IV-11. Evolution de la conductivité thermique suivant la température pour différentes concentrations en sels

IV.5.3.2 Densité de l'eau de mer

Pour le calcul de la densité ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), l'eau de mer a été assimilée à une solution de NaCl de concentration équivalente. Les données ont été obtenues par les équations établies par Benjamin Sparrow [Sparrow 2003] qui s'est basé sur des données thermodynamiques expérimentales. Ces

équations sont valables pour une gamme de température allant de 0 à 300°C et des concentrations jusqu'à la saturation en NaCl. Les équations ont montré une bonne adéquation avec les données expérimentales. La densité est donnée par l'équation IV.21. T est la température en °C et W est la fraction massique en sel.

$$\rho = \rho_A + \rho_B T + \rho_C T^2 + \rho_D T^3 + \rho_E T^4 \quad \text{IV-27}$$

$$\text{avec } \rho_i = A + BW + CW^2 + DW^3 + EW^4 \quad \text{IV-28}$$

Avec

ρ_i	A	B	C	D	E
$\rho_A (\text{kg.m}^{-3})$	$1,001 \times 10^3$	$0,7666 \times 10^3$	$-0,0149 \times 10^3$	$0,2663 \times 10^3$	$0,8845 \times 10^3$
$\rho_B (\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1})$	-0,0214	-3,496	10,02	-6,56	-31,37
$\rho_C (\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-2})$	$-5,263 \times 10^{-3}$	$39,87 \times 10^{-3}$	$-176,2 \times 10^{-3}$	$363,5 \times 10^{-3}$	$-7,784 \times 10^{-3}$
$\rho_D (\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-3})$	$15,42 \times 10^{-6}$	-167×10^{-6}	$980,7 \times 10^{-6}$	-2573×10^{-6}	$876,6 \times 10^{-6}$
$\rho_E (\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-4})$	$-0,0276 \times 10^{-6}$	$0,2978 \times 10^{-6}$	$-2,017 \times 10^{-6}$	$6,345 \times 10^{-6}$	$-3,914 \times 10^{-6}$

IV.5.3.3 Viscosité dynamique de l'eau de mer

Pour le calcul de la viscosité dynamique μ (Pa.s), l'eau de mer a été assimilée à une solution de NaCl de concentration équivalente. Les données ont été obtenues par le logiciel Prophy pour une gamme de température de 25 à 90°C. Il est ainsi possible d'obtenir l'équation IV-29 dont les résultats sont représentés sur la Figure IV-12.

$$\mu = AT^2 + BT + C \quad \text{IV-29}$$

Avec

Gamme de concentration	Concentration équivalente	A ($\times 10^7 \text{ Pa.s.K}^{-2}$)	B ($\times 10^5 \text{ Pa.s.K}^{-1}$)	C ($\times 10^3 \text{ Pa.s}$)
0 à 30 g.L ⁻¹	0 g.L ⁻¹	1,16	-2,18	1,37
30 à 90 g.L ⁻¹	60 g.L ⁻¹	1,30	-2,51	1,57
90 à 165 g.L ⁻¹	120 g.L ⁻¹	1,49	-2,87	1,78
165 à 255 g.L ⁻¹	210 g.L ⁻¹	1,82	-3,49	2,15
255 à 300 g.L ⁻¹	300 g.L ⁻¹	2,19	-4,20	2,56

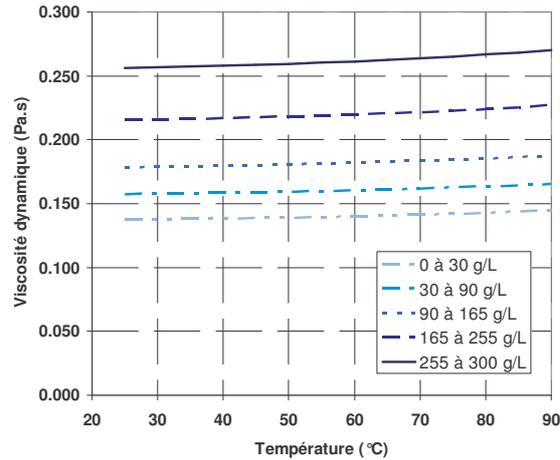


Figure IV-12. Evolution de la viscosité dynamique suivant la température pour différentes concentrations en sels

IV.5.3.4 Diffusivité des sels de l'eau de mer

Pour le calcul de la diffusivité des sels dans l'eau de mer, les sels ont été assimilés au NaCl. Sa valeur est de $1,35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.5.3.5 Capacité calorifique de l'eau de mer

La capacité calorifique de l'eau C_p est déterminée par l'équation suivante en fonction de la température. L'effet de la salinité est négligé.

$$C_p = 0,0112T^2 - 6,9474T + 5252,4 \quad \text{IV-30}$$

Avec C_p capacité calorifique massique de l'eau ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

IV.5.3.6 Chaleur latente de vaporisation

Le calcul de la chaleur latente de vaporisation de l'eau ΔH est effectué grâce à l'équation suivante en fonction de la température. L'effet de la salinité est négligé.

$$\Delta H_v = 6,61126T^2 - 6592,57T + 3820570 \quad \text{IV-31}$$

Avec ΔH_v chaleur latente de vaporisation de l'eau ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)

IV.5.3.7 Tension de vapeur partielle de vapeur de l'eau pure

Le calcul de la pression partielle de vapeur de l'eau pure p^* a été réalisé en utilisant l'équation d'Antoine (Equation IV-32). p^* est en Pa et la température T est en Kelvin.

$$p^*(z) = B1 \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T + A_3}\right) \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} A_1 = 18,036 \\ A_2 = 3\,816,44 \\ A_3 = -46,13 \\ B_1 = 133.32 \end{array} \quad \text{IV-32}$$

IV.5.4 Aspect énergétique

L'aspect énergétique est également pris en compte dans le modèle. Les bilans énergétiques ont été effectués en prenant en compte trois puissances : la puissance de la pompe de circulation P_c , la puissance de la pompe à vide P_v et la puissance de chauffage P_h . La puissance totale est la somme de ces trois puissances.

La puissance de la pompe de circulation P_c est liée à la perte de charge et au débit de circulation dans le module (voir IV-21) :

$$P_c = \frac{F \Delta P}{\eta_1} \quad \text{IV-33}$$

Avec F débit de circulation dans l'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ΔP perte de charge dans l'alimentation (Pa)
 η_1 rendement de la pompe de circulation (-)

La puissance de la pompe à vide est donnée par la relation de MacCabe (MacCabe et al. 1993). Cette équation considère une détente isotherme de la pression atmosphérique à la pression du côté perméat. La puissance théorique de la pompe à vide P_v est ainsi :

$$P_v = \frac{1,97 \cdot 10^3}{\eta_2} T_p N_p \ln \frac{P_{atm}}{P_p} \quad \text{IV-34}$$

Avec N_p débit massique de perméat (kg/s)
 P_p pression de perméat (Pa)
 P_{atm} pression atmosphérique (Pa)
 T_p température du perméat considérée comme égale à celle de l'alimentation ($^{\circ}\text{C}$)
 η_2 rendement de la pompe à vide (-)

La puissance de chauffe est la puissance nécessaire pour chauffer la quantité d'eau d'alimentation avant la membrane ainsi que celle nécessaire pour réchauffer l'eau après son passage dans le module membranaire et ainsi contrer les pertes thermiques de l'alimentation entre l'entrée et la sortie du module membranaire. La puissance P_h se calcule ainsi :

$$P_h = F \frac{\rho C_p (T_{fi} - T_{ref}) + \rho C_p (T_{fo} - T_{fi})}{\eta_3} \quad \text{IV-35}$$

Avec F débit de circulation dans l'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

- C_p capacité calorifique de l'eau d'alimentation ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
- T_{fi} température de l'alimentation en entrée du module membranaire ($^{\circ}C$)
- T_{fo} température de l'alimentation en sortie du module membranaire ($^{\circ}C$)
- T_{ref} température de référence considérée égale à $20^{\circ}C$ ($^{\circ}C$)
- η_3 rendement du système de chauffe (-)

Ces trois puissances vont nous permettre de calculer la demande énergétique rapportée à la quantité d'eau produite par le procédé :

$$P_{tot} = \frac{P_c + P_v + P_h}{F_p} \quad \text{IV-36}$$

Avec F_p débit de perméat ($m^3.s^{-1}$)

Il faut noter que ce calcul énergétique ne prend pas en compte les éventuelles récupérations d'énergie qui seront évidemment mises en place pour un pilote industriel. La principale demande énergétique est due au chauffage de l'eau d'alimentation. Il convient donc de trouver des technologies alternatives de chauffe utilisant des sources d'énergie renouvelable. Une piste est l'énergie solaire dont la combinaison avec la distillation membranaire va être présentée dans le paragraphe suivant.

IV.6 Modélisation des technologies solaires

Le couplage du modèle avec l'apport d'énergie solaire se base principalement sur deux technologies solaires : un étang solaire à gradient de concentration en sels et un collecteur solaire. Les technologies solaires ne seront pas à proprement parler simulées. En effet, des résultats expérimentaux obtenus par d'autres travaux serviront de base à l'intégration des données solaires dans la simulation. Pour chaque technologie solaire, deux configurations sont possibles. Figure IV-13, Figure IV-14, Figure IV-15, Figure IV-16 présentent ces différentes configurations.

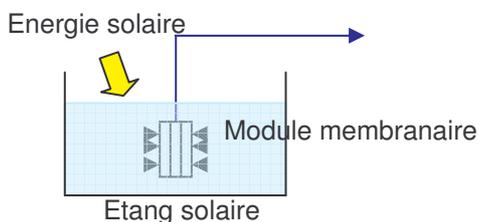


Figure IV-13. Module membranaire immergé dans un étang solaire (Configuration A)

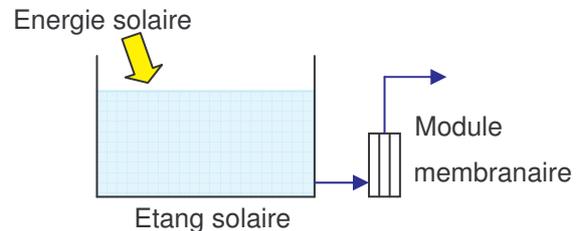


Figure IV-14. Module membranaire alimenté par l'eau d'un étang solaire (Configuration B)

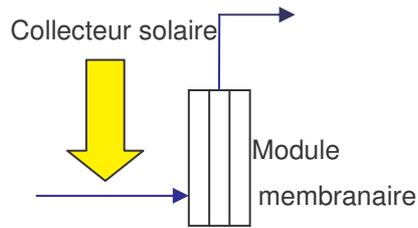


Figure IV-15. Module membranaire alimenté par une eau préchauffée par des collecteurs solaires (Configuration C)

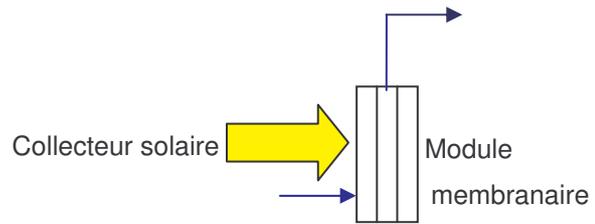


Figure IV-16. Module membranaire intégré à des collecteurs solaires (Configuration D)

IV.6.1.1 Couplage avec un étang solaire à gradient de salinité (voir Chapitre I)

L'étang solaire à gradient de salinité utilisé pour les simulations est un étang expérimental réalisé par Fernando de la Roca Mendoza (2003). Il a été réalisé avec du NaCl. Pour les modélisations, les concentrations en NaCl établies par De La Roca Mendoza ont été remplacées par des concentrations en sels constituant l'eau de mer simulée. Les caractéristiques géométriques de l'étang solaire sont données dans le Tableau IV-3. Le Tableau IV-4 donne les températures et les concentrations en sels obtenues dans les différentes zones de l'étang : la LCZ (Low Convective Zone), la NCZ (Non Convective Zone) et l'UCZ (Upper Convective Zone).

Tableau IV-3. Dimensions de l'étang solaire

Rayon de l'étang (m)	Hauteur LCZ (m)	Hauteur NCZ (m)	Hauteur UCZ (m)	Profondeur totale (m)
0,77	0,25	0,60	0,15	1,00

Tableau IV-4. Concentration et température des différentes zones de l'étang solaire

Zone	LCZ	NCZ	UCZ
Position p à partir du fond de l'étang (m)	$0 < p < 0,25$	$0,25 < p < 0,85$	$0,85 < p < 1$
Fraction molaire en sels	0,026	$0,0417p + 0,0364$	0,001
Concentration en sels (g.L^{-1})	95	-	3
Température ($^{\circ}\text{C}$)	62,2	$-58,85p + 77,05$	26,9

La configuration B ne change en rien le modèle de distillation membranaire sous vide. En effet, les seuls paramètres modifiés sont des paramètres d'entrée du modèle (température d'alimentation et concentration d'alimentation).

Au contraire, la configuration A entraîne plusieurs changements dans la conception du modèle. Pour cette partie, un module membranaire d'une seule membrane plane a été considéré. Une hypothèse a été faite pour considérer le profil présent dans l'étang similaire au profil dans l'alimentation de la membrane. L'eau d'alimentation est considérée comme quasi-statique. En effet, aucune circulation n'est générée et les vitesses v sont supposées nulles. Pour ces deux raisons, les profils longitudinaux de température et de concentration sont uniquement dus aux profils présents dans l'étang solaire. Les bilans longitudinaux n'ont ainsi pas à être résolus. Pour le calcul des profils

radiaux, il faut noter que le transfert de matière dans l'alimentation n'est plus qu'effectué par diffusion et le transfert de chaleur dans l'alimentation n'est plus qu'effectué par conduction. Il n'y a en effet plus de convection liée au régime hydrodynamique. Il en résulte de nouvelles équations pour la polarisation de concentration et de température. Le calcul du coefficient de transfert de matière devient ainsi :

$$K_l(z) = \frac{D}{dh} \tag{IV-37}$$

Avec **D** coefficient de diffusion des sels dans la solution (m².s⁻¹)

Le calcul du coefficient de transfert de chaleur devient ainsi :

$$h_f(z) = \frac{\lambda(z)}{dh} \tag{IV-38}$$

Avec **λ(z)** coefficient de conduction de l'eau d'alimentation (W.m⁻¹.K⁻¹)

IV.6.1.2 Couplage avec des collecteurs solaires

Le chauffage par collecteurs solaires peut avoir lieu de deux manières : en amont du module membranaire ce qui sépare les phases de chauffe et de distillation membranaire ou directement sur le module membranaire ce qui combine ces deux opérations. Pour cette partie, un module membranaire d'une seule membrane plane a été considéré.

La configuration C ne change en rien le modèle de distillation membranaire sous vide. En effet, comme pour la configuration B, les paramètres modifiés sont des paramètres d'entrée du modèle (température d'alimentation et concentration d'alimentation).

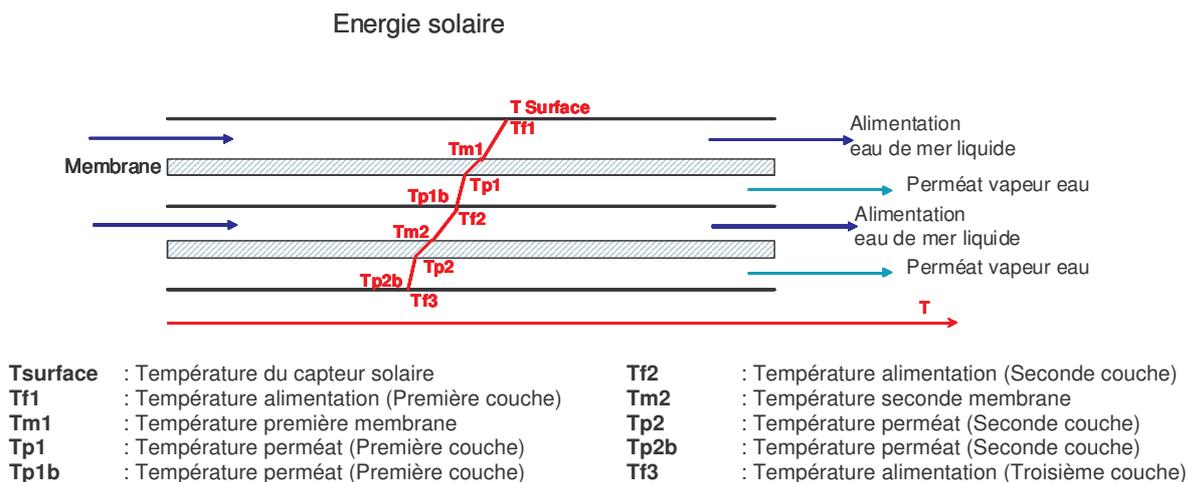


Figure IV-17. Profil radial de température avec apport d'énergie solaire en surface

Pour la configuration D, l'eau d'alimentation est considérée comme chauffée homogènement tout le long de la membrane. Il n'existe donc plus de profil longitudinal de température. Le bilan thermique longitudinal n'a ainsi plus à être résolu. Par contre, le profil longitudinal de concentration existe toujours. Les profils radiaux de concentration et de température existent toujours. Il faut noter qu'un

nouveau profil radial de température peut exister à cause de la conduction de la chaleur dans l'alimentation. En effet, le chauffage de l'eau ne s'effectue qu'en surface (Figure IV-17).

Cependant, l'hypothèse suivante a été formulée : du fait de la faible épaisseur d'eau d'alimentation (veine liquide), de l'hydrodynamique qui favorise le mélange dans l'alimentation, de la considération d'une seule membrane et des faibles polarisations de température observées, la température dans l'alimentation générée par le collecteur solaire est considérée comme constante radialement dans l'alimentation. Elle peut néanmoins être différente au voisinage proche de la membrane à cause de la polarisation de température.

IV.7 Validation expérimentale et gamme d'utilisation

Le modèle de distillation membranaire sous vide a été validé sur une large gamme de mesure par des expérimentations. Il a été testé pour des eaux de mer synthétiques à différentes concentrations (SW 95, SW 150, SW 300 voir Chapitre II) ainsi que pour des échantillons réels d'eau de mer et de concentrats. La gamme de concentration balayée est ainsi de 30 à 300 g.L⁻¹ de salinité totale. La gamme de température s'étend de 20 à 60 °C et celle de pression de 300 à 11 000 Pa. Différentes vitesses ont également été testées, à savoir de 0,4 à 1,98 m.s⁻¹, ce qui équivaut à un Reynolds allant de 400 à 8200. Différentes membranes ont également été testées. La Figure IV-18 présente la synthèse de ces résultats expérimentaux en termes de flux expérimental comparé au flux modélisé. Les résultats expérimentaux sur les fibres creuses proviennent de travaux antérieurs [Wirth 2002].

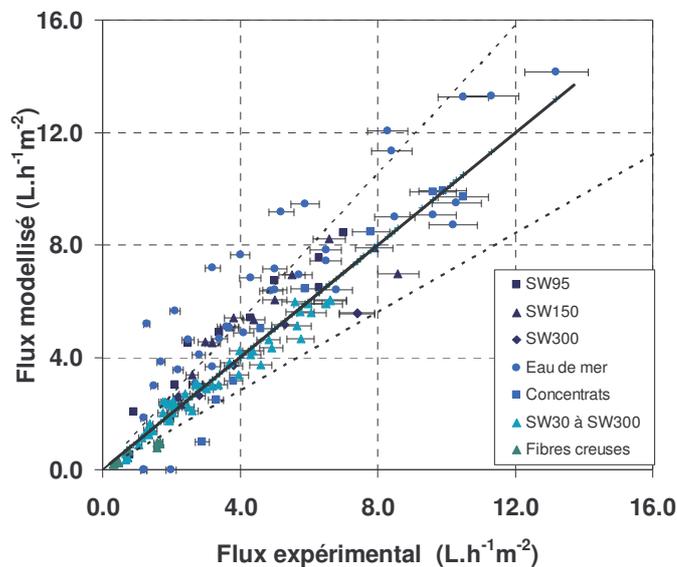


Figure IV-18. Comparaison des flux expérimentaux et modélisés

La majorité des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées est compris dans une gamme de plus ou moins 30 %. Pour ces valeurs, l'écart moyen est alors de 22,6 % ce qui présente une assez bonne validation du modèle. Une très bonne validation du modèle est obtenue

pour les concentrats (moins de 16 % d'écart) et les eaux synthétiques concentrées. Il est à noter certaines divergences entre les valeurs expérimentales et modélisées pour les eaux de mer à faible flux ($< 5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$) tandis que l'écart se réduit pour de forts flux. Cela s'explique par la forte influence de la pression de perméat sur le flux pour de faibles concentrations (eau de mer). Or l'instabilité de ce paramètre est assez forte dans le pilote ce qui entraîne une forte incertitude sur cette mesure et une divergence des résultats expérimentaux avec le modèle.

La réalisation d'un modèle de distillation membranaire complet et validé par l'expérience a fourni un outil très utile pour la suite de ce travail. Il sera ainsi utilisé pour simuler une large gamme de paramètres opératoires dans le but de choisir les meilleures conditions opératoires à la fois pour le traitement de l'eau de mer par distillation membranaire sous vide (Chapitre VI) et pour le traitement des concentrats d'osmose inverse (Chapitre VII). Le Chapitre VIII sera un chapitre exclusivement consacré à des simulations afin de comparer les différentes configurations solaires entre elles.

Chapitre V : Traitement des concentrats d'osmose inverse par DMV

V.1 Introduction

Lors du dessalement de l'eau de mer par osmose inverse, une forte pression opératoire doit être appliquée à l'eau de mer afin de vaincre la pression osmotique et produire ainsi un flux d'eau à travers la membrane. La pression osmotique dépend fortement de la salinité de l'alimentation. Pour des raisons techniques, énergétiques et économiques, cette pression opératoire reste en dessous d'une pression maximale généralement de 6 000 à 8 000 kPa. Cette limitation de pression entraîne une limitation dans la salinité que peut atteindre le concentrat d'OI. Par exemple, pour une pression de 6 000 kPa à 20 °C, la salinité du concentrat ne pourra pas dépasser 70 g.L⁻¹. Cette concentration limite peut encore être abaissée à cause des phénomènes de polarisation de concentration. Ce problème entraîne une limitation dans le taux de conversion de l'osmose inverse (35 à 45 %). Cela a deux conséquences majeures : une conséquence économique en limitant la production d'eau et une conséquence environnementale générant des volumes importants de rejet de concentrat d'OI. Pour une production d'eau de 40 000 m³.j⁻¹ et un taux de conversion de 40 %, le volume des concentrats produit est d'environ 60 000 m³.j⁻¹. Ces volumes de concentrats sont rejetés généralement directement dans l'eau de mer où ils sont naturellement dilués. Cependant, leur forte concentration en sels (jusqu'à 90 g.L⁻¹) augmente localement la salinité du milieu et perturbe ainsi son équilibre, pouvant alors perturber ou détruire la diversité biologique [Sadhawani et al. 2005, Meerganz von Medeazza 2005, Fritzmann et al. 2007]. Hadji [Hadji et al. 2009] a étudié une solution pour réduire ces rejets par l'évaporation naturelle des concentrats d'OI. Ce procédé est simple et économique mais nécessite de large surface d'évaporation et un temps de séjour important. De plus, les sels précipités peuvent se retrouver dans le sol.

Ce chapitre porte sur le couplage de l'OI et de la DMV pour traiter les concentrats d'OI dans l'objectif de les sur-concentrer. En effet, contrairement à l'OI, la DMV est peu limitée par les phénomènes de polarisation. L'objectif est de voir dans quelle mesure les volumes rejetés pourraient être ainsi réduits et le taux de conversion amélioré.

La DMV a été étudiée pour éliminer des composés organiques volatils dans les solutions aqueuses [Couffin et al. 1998]. Quelques études ont été réalisées sur le dessalement de l'eau de mer par DMV à des concentrations « normales » d'eau de mer [Bandini et al. 1997, Wirth & Cabassud 2002, Banat et al. 2003, Alkaibi & Lior 2005, Xu et al. 2006, El-Zhanati & El-Khaitib 2007].

L'effet des conditions opératoires et les équations de transfert en VMD sont bien connus pour ces concentrations en sels. Cependant, peu d'études ont été conduites par VMD pour des solutions très concentrées en sels et celles-ci ont principalement concerné des solutions aqueuses de NaCl [Cabassud & Wirth 2003, Wirth & Cabassud 2002, Safavi & Mohammadi 2009]. Quelques travaux en DCMD ont montré les performances du procédé pour des solutions concentrées et de l'eau de mer. [He et al. 2008, He et al. 2009, Gryta 2005, Mariah et al. 2003]. A ce jour, il subsiste néanmoins un manque d'informations sur le traitement de solutions salines très concentrées avec les différents sels

et composés organiques présents dans l'eau de mer et également sur le traitement de concentrats d'OI.

Le but de ce chapitre est d'étudier la faisabilité de l'utilisation de la VMD pour sur-concentrer et traiter les concentrats d'OI. L'objectif est de concentrer ces concentrats de 50 g.L^{-1} à environ 300 g.L^{-1} (facteur de concentration de 6). Deux points vont être attentivement examinés. Le premier est l'étude et la définition des conditions opératoires permettant d'obtenir des flux de perméat importants même pour de fortes concentrations tout en minimisant la consommation énergétique. Le second point est l'étude des possibles limitations du procédé soit par des phénomènes de polarisation éventuels ou par un colmatage de la membrane (colmatage organique, cristallin ou biologique). L'ensemble de ce chapitre est basé à la fois sur des résultats de simulations et des résultats expérimentaux. Les parties suivantes seront ainsi présentées :

- (i) Simulations de l'influence des conditions opératoires (pression de perméat, température d'alimentation et régime hydrodynamique) et des caractéristiques de la membrane (perméabilité de Knudsen) sur le flux de perméat. Ces résultats permettront de déterminer les conditions opératoires les plus favorables, à mettre en œuvre pour la suite de l'étude.
- (ii) Etude préliminaire des profils de température et de concentration (dont la polarisation de concentration et de température) pour des solutions concentrées
- (iii) Expériences avec des eaux synthétiques contenant la partie minérale des sels de l'eau de mer à différentes concentrations dans le but d'étudier et de vérifier si les phénomènes de colmatage peuvent représenter des limitations pour le procédé. Le colmatage des membranes sera analysé par une observation des membranes après utilisation.
- (iv) Expériences avec un concentrat réel d'osmose inverse afin de vérifier les conclusions obtenues sur des eaux synthétiques dans le cas d'un effluent réel. Elles permettront de déterminer l'importance du colmatage organique et biologique.

V.2 Extrait de l'article *Use of Vacuum Membrane Distillation in the treatment of RO concentrates for an integrated seawater desalination process*

In seawater reverse osmosis (SWRO) desalination, a high transmembrane pressure is applied in order to overcome the osmotic pressure and to allow mass transfer through the RO membrane. The osmotic pressure is strongly dependent on the salinity of the feed seawater. For technical, energetic and economical reasons, operating pressure cannot reach a too high value. The maximum operating pressure is generally between 6 000 to 8 000 kPa. This

limitation in the operating pressure limits also the salinity of the RO retentate. For seawater at an operating pressure of 6 000 kPa and a temperature of 20°C, the salinity of the retentate cannot exceed 70 g.L⁻¹. It must also be noted that the concentration polarisation further limits the concentration factor. This problem results in a limited RO recovery factor (35 to 45 %) which has two main consequences: an economical consequence by limiting the water production and an environmental one by limiting the reduction in RO retentate volumes. For example in a plant with a water production of 40 000 m³ per day and a recovery factor of 40 %, the retentate volume will be about 60 000 m³ per day. These retentate volumes are generally discharged in the seawater where they are naturally diluted. However, due to their high salt concentration (up to 90 g.L⁻¹), they induce a local increase of the salinity which modifies the seawater environmental equilibrium and can destroy the biological diversity [Sadhawani et al. 2005, Meerganz von Medeazza 2005, Fritzmann et al. 2007]. Hadji [Hadji et al. 2009] has studied the possibility to reduce brine volume by the natural evaporation of RO retentates. This process is simple and economic but it needs large evaporation area and high time residence. Furthermore, salts can contaminate the ground.

This study focuses on a combination of RO and Vacuum Membrane Distillation (VMD) (Figure V-1) in order to treat and to further concentrate RO retentates. Indeed, contrary to RO, VMD is not limited by polarisation phenomena and osmotic pressure. Thus, the objective is to reduce the brine volume and to improve the global recovery factor.

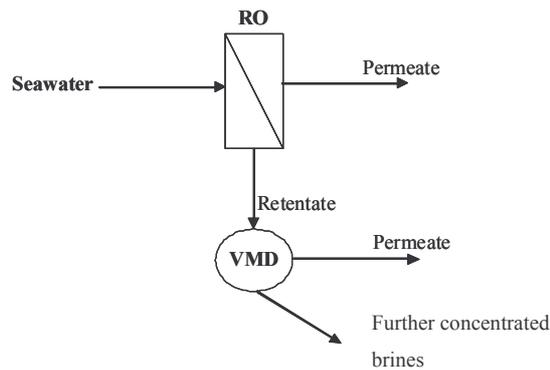


Figure V-1: RO/VMD integrated process

VMD was studied to remove volatile organic compounds from aqueous solutions [Couffin et al. 1998]. Some research has been undertaken to study VMD desalination at ‘normal’ seawater salt concentration for direct treatment of seawater [Bandini et al. 1997, Wirth & Cabassud 2002, Banat et al. 2003, Alkaibi & Lior 2005, Xu et al. 2006, El-Zhanati & El-Khaitib 2007].

Effects of operating parameters have been widely studied for these ‘normal’ seawater concentrations and VMD equations are well known. However, few studies have been performed for the VMD of highly concentrated salt solutions and they only concern aqueous NaCl solutions [Cabassud & Wirth 2003, Wirth & Cabassud 2002, Safavi & Mohammadi 2009]. Some workers studied the performance of Direct Contact Membrane Distillation for highly concentrated solutions [He et al. 2008, He et al. 2009, Gryta 2005, Mariah et al. 2003]. There is thus a lack of studies concerning desalination by VMD of highly concentrated salt solutions containing the different salts and organics compounds present in seawater and also for real RO retentate solutions.

The aim of this paper is to study the feasibility of the use of VMD in order to further concentrate RO retentates. The objectives are to concentrate these retentates from about 50 g.L⁻¹ to about 300 g.L⁻¹ (concentration factor of 6). Two points must be carefully studied

and will be developed in this paper. The first point aims to define the best operating conditions in order to obtain high permeate fluxes and to minimize the energy consumptions for high salinity solutions. The second point focuses on the possible limitations of the process by polarisation effects or by fouling (organic fouling, scaling or bio-fouling). Results are based on both experiments and simulations. The following steps will be introduced:

- (i) Simulations of the influence of operating conditions (permeate pressure, feed temperature, and hydrodynamics) and membrane characteristics (Knudsen permeability) on the permeate vapour flux. These simulations will allow the selection of favourable operating conditions.
- (ii) Preliminary study of temperature and concentration profiles (temperature and concentration polarisation) for high salt concentration solutions
- (iii) Experiments with synthetic mineral seawater at different concentrations in order to study and to check if fouling or polarisation effects are significant and can be a limitation of the process. Fouling will be also characterised by an analysis of fouled membrane (membrane autopsies).
- (iv) Experiments with real RO retentates. These experiments will allow the verification of previous conclusions with a real effluent. The importance of the organic and bio-fouling will be also discussed.

3. Results and discussions

3.1 Choice of the best operating conditions

The objective is to concentrate RO retentates from about 50 to 300 g.L⁻¹ (concentration factor of 6). Simulations were performed to study the variation of the permeate vapour flux within the following range of operating conditions:

- total salt concentration C_f (0 to 291 g.L⁻¹),
- permeate pressure P_p (0 to 10 000 Pa),
- feed temperature T_f (20 to 70°C)
- Reynolds number Re (0 to 7 000)

The simulations take only into consideration the mineral part of the RO retentates and were performed for different levels of the concentration of a RO retentate: 50 g.L⁻¹ (Real RO retentates), 148.6 g.L⁻¹ (Synthetic mineral seawater, SW 150) and 291.1 g.L⁻¹ (Synthetic mineral seawater, SW 300). Two membranes were considered in these simulations: the experimental Fluoropore membrane ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$) and a theoretical membrane with a higher Knudsen permeability ($K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$).

3.1.1 Effect of the feed concentration

As a preliminary step, a simulation was performed to study the variation of the permeate vapour flux during the concentration of a RO retentate ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$ and $Re = 4\ 000$). Results are presented in Figure V-2. As expected, the permeate flux decreases when the bulk salt concentration increases.

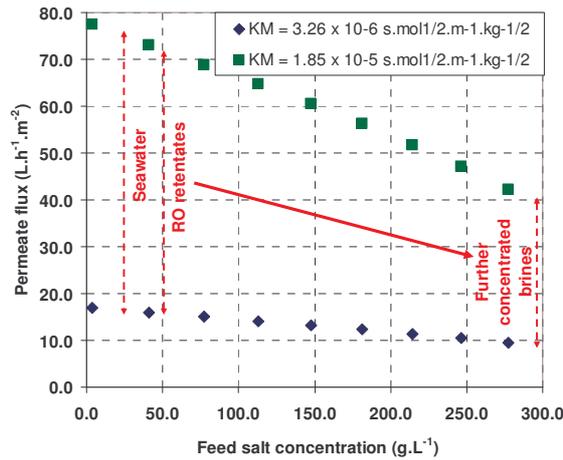


Figure V-2: Variation of permeate flux during the concentration of RO Retentates ($P_p = 500$ Pa, $T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$)

The simulated permeate flux obtained for RO retentates ($C_f = 50$ g.L⁻¹, total salt molar fraction $X_f = 0.013$) is very close to the permeate flux obtained for a natural seawater ($C_f = 39$ g.L⁻¹, $X_f = 0.011$) with less than 2 % difference. The decrease in the permeate flux is only of about 40-42 % for a concentration factor of 6 corresponding to a retentate concentration $C_f = 300$ g.L⁻¹. VMD can thus be operated at high salt concentration without losing too much water production. The increase in concentration of the solution induces a modification of the transmembrane pressure difference by decreasing the water vapour partial pressure of the feed solution. This decrease is due to the decrease in the activity coefficient when the concentration of the solution increases. It must be pointed out that during the concentration of the solution, other phenomena can be observed which are not taken into account by the simulation. For example, there might be, for some conditions, a problem of supersaturation of some salts which leads to their precipitation and crystallisation. This point will be considered and discussed later in the paper.

3.1.2 Effect of the operating conditions: Permeate pressure, feed temperature and Re

The next step aimed to determine, on the basis of the simulation, the best operating conditions (permeate pressure, feed temperature and hydrodynamics). For each set of experiments, two operating conditions ($P_p = 500$ Pa, $T_f = 50^\circ\text{C}$ or $Re = 4\ 500$) were fixed and the other condition was varied for the two different membranes and for the three steps of the RO retentate concentration. Water permeate vapour flux was the main criteria but some results about specific energy requirement will be also helpful for the selection of the operating conditions. The specific energy requirement represents the quantity of energy to be provided to the membrane system per volume of produced water. It must be noted that the energy requirement is different from the energy consumption. Indeed, some energy recovery systems, like the condensation of the permeate, are not taken into consideration. This system must obviously be used in real desalination and allows decreasing the energy consumption. The energy requirements are based on three contributions: the energy requirement to pump permeate under vacuum on the permeate side, the energy requirement to heat the feed water and the energy requirement to circulate the feed water in the module. Figures describing energy requirements were presented in a previous paper [Méricq et al. 2009].

Figure V-3 to Figure V-8 present the results of simulation obtained with the two membranes respectively for a variation of permeate pressure (Figure V-3 and Figure V-4), feed temperature (Figure V-5 and Figure V-6) and Reynolds number (Figure V-7 and Figure V-8).

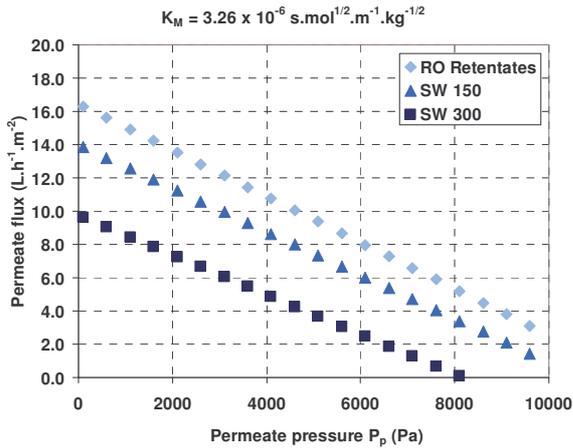


Figure V-3: Variation of permeate flux vs. permeate pressure P_p ($T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$) for a $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

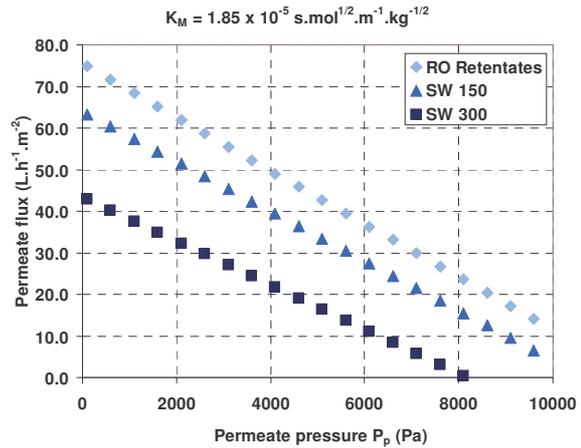


Figure V-4: Variation of permeate flux vs. permeate pressure P_p ($T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$) for a $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

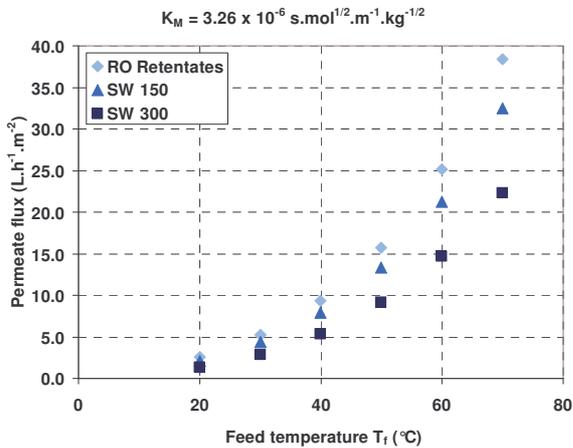


Figure V-5: Variation of permeate flux vs. feed temperature T_f ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $Re = 4\ 000$) for a $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

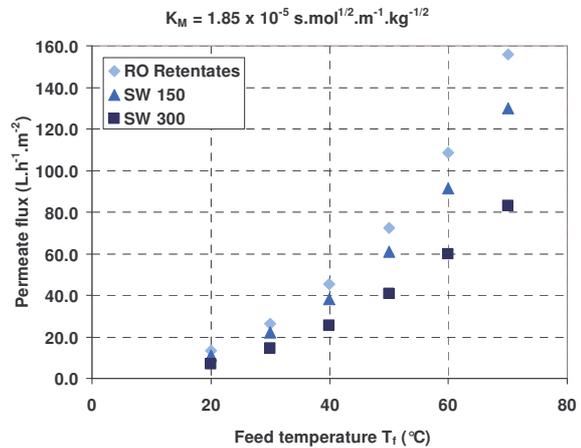


Figure V-6: Variation of permeate flux vs. feed temperature T_f ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $Re = 4\ 000$) for a $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

The trends on the influence of the permeate pressure and feed temperature are the same as previously described for the VMD desalination process with lower concentration or sodium chloride solutions [Cabassud & Wirth 2003, Wirth & Cabassud 2002, Safavi & Mohammadi 2009]. A low permeate pressure and a high feed temperature results in a high permeate flux.

For a given T_f and Re (Figure V-3 and Figure V-4), when P_p varies from 6 100 to 600 Pa, the permeate flux is more than doubled whereas the specific energy requirement is nearly the same (131.4 to 131.7 kWh.m⁻³). Indeed, vacuum pressure energy requirement is only a small part of the total energy requirement (less than 2%). The effect of the pressure is more pronounced for the high concentration: the permeate flux is multiplied by nearly 4 for the SW 300 and only by 2 for the RO retentates. At high concentration, the permeate pressure represents a more significant part in the transmembrane pressure difference. Indeed, the feed water vapour partial pressure is strongly reduced at high concentration and as consequence the permeate pressure becomes a more sensitive parameter. The possibility to reach very low permeate pressures will depend on the technical capacity of the vacuum pump.

Feed temperature is a very sensitive operating parameter which significantly influences both permeate flux and total energy requirement (Figure V-5 and Figure V-6). It has a major

influence on the water vapour partial pressure (according to the exponential Antoine Equation) and thus on the transmembrane pressure difference. For example, increasing temperature from 20 to 70°C increases the permeate vapour flux from 1.33 to 22.30 L.h⁻¹.m⁻² for the SW 300 and the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane but the total energy requirement is increased of more than 160 % up to 181 kWh.m⁻³. Indeed, at 70°C, more than 99 % of the total energy requirement is heat energy. As said before, this energy requirement does not take into consideration the necessary energy recovery occurring during the permeate vapour condensation.

Two solutions are possible to decrease the energy requirement. The first one consists in reaching the lower pressure that can be obtained and to operate at low temperature (< 40°C). For example, at 40°C and 500 Pa, the permeate vapour flux will range from 9.4 L.h⁻¹.m⁻² (RO retentate) to 5.4 L.h⁻¹.m⁻² with a specific energy requirement of about 101 kWh.m⁻³ for the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane. The other solution is to operate at high temperature (> 40°C) and to use a renewable energy resource (solar, wind or geothermic energy) to heat the RO retentate. The energy recovery system will also be very important.

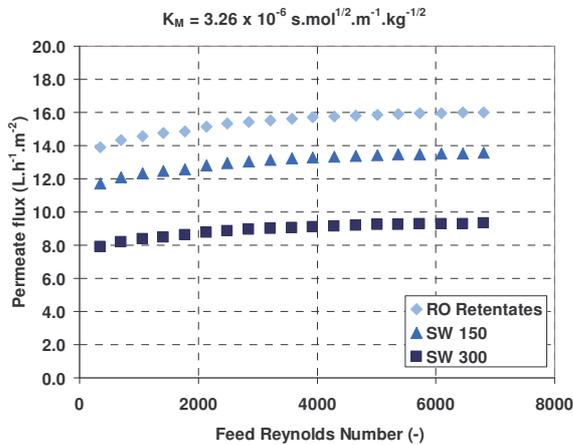


Figure V-7: Variation of permeate flux vs. Re ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$) for a $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

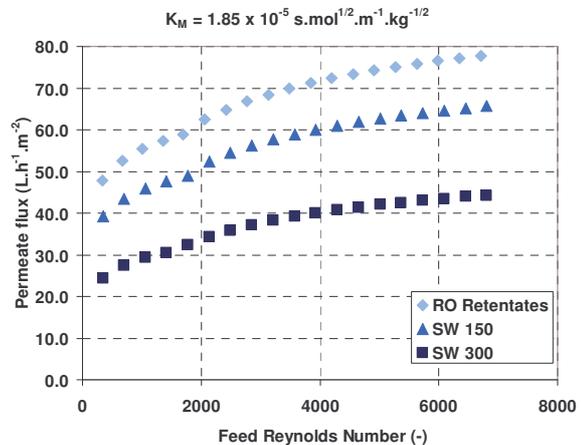


Figure V-8: Variation of permeate flux vs. Re ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$) for a $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane

The effect of hydrodynamics on the permeate flux is strongly dependent on the Knudsen permeability of the membrane (Figure V-7 and Figure V-8). From a laminar flow ($Re = 350$) to a turbulent flow ($Re = 6\ 100$), the permeate flux increases of 13-15 % for the low permeable membrane (Figure V-7) and of 44-50 % for the more permeable membrane (Figure V-8).

For the low permeable membrane, the permeate flux increases slightly when Reynolds number increases (in laminar flow regime) and then reaches a stable value in the turbulent flow regime ($Re > 3\ 000$). For the more permeable membrane, the permeate flux increases strongly with Reynolds number (in both laminar and turbulent flow regime). However, the effect of hydrodynamics on the permeate flux are more pronounced in laminar flow regime than in turbulent flow regime and the permeate flux seems to reach slowly an asymptotic value ($Re > 6\ 000$).

For the low permeable membrane, the temperature and concentration polarisation have been shown to have nearly no effect which is confirmed by the independence between the permeate flux and hydrodynamics [Wirth & Cabassud 2002]. However, when the membrane permeability is higher, the permeate flux is higher and so concentration and temperature polarisation might be higher, depending on Knudsen permeability value and Re value. Due to

these polarisation effects, temperature at the membrane wall might be lower than in the bulk and concentration higher than in the bulk, and these combined effects will decrease the permeate flux. Increasing turbulence of the flow will increase the heat and mass transfer coefficients in the boundary layer near the membrane. Difference between concentration and temperature in the feed and close to the membrane will decrease and so the permeate flux will increase. However, the permeate flux is approaching an asymptotic value when Re increases. Beyond this Re value, hydrodynamics have less effects on the permeate flux. The energy requirement increases slightly with Re in laminar flow but becomes nearly constant in turbulent flow. Although specific energy requirement for feed circulation is only a small part of the total energy requirement, it does not seem necessary to operate at too high Re . A low level turbulent flow ($Re = 4\ 500$) could be a good compromise. Finally, it must be noted that the effect of hydrodynamics are slightly higher for high salt concentrations which require more intensive turbulence to reduce polarisation effects.

3.1.3 Effect of the membrane permeability

As it has been shown previously, the membrane permeability is a key parameter for the VMD performances. Indeed, without apparently increasing the energy requirement, the permeate flux will drastically increase when the membrane permeability is increased. Figure V-9 shows the effect of the Knudsen permeability on the permeate flux for a set of operating conditions which have been selected for their capabilities to allow a high permeate flux and to minimize energy requirement: low permeate pressure, high temperature in comparison with ambient temperature but not too high in order to prevent membrane damaging and to reduce energy requirement, and low turbulent flow pattern ($P_p = 500$ Pa, $T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$).

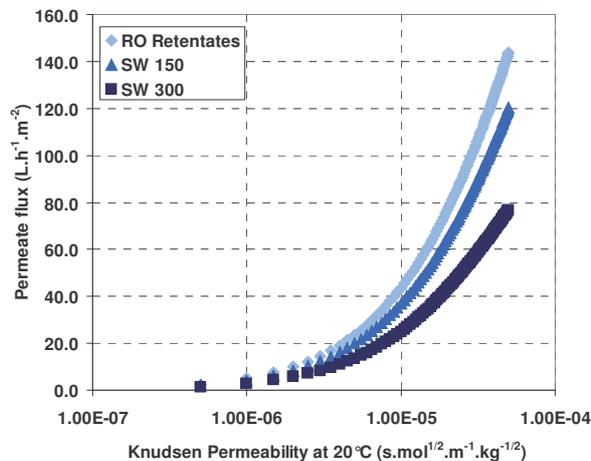


Figure V-9: Computed variation of permeate flux vs. Knudsen permeability for synthetic mineral seawaters and RO retentates ($P_p = 500$ Pa, $T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$)

As expected according to results obtained with “normal” seawaters [Cabassud & Wirth 2003], for highly salty solutions, higher fluxes can be reached with high Knudsen permeability membranes. Knudsen permeability depends on membrane structure. High Knudsen permeability can be obtained by using a very porous and thin membrane. However, even a slight increase in Knudsen permeability value drastically improves water permeate vapour flux, it may also decrease membrane hydrophobicity and no longer prevent water in the liquid phase from passing through membrane pores anymore. Wetting is indeed a sensitive point in membrane distillation. A balance must be found between the Knudsen permeability value and membrane hydrophobicity. For more permeable membranes, higher permeate

fluxes can be obtained and if permeability is high enough temperature and concentration polarisation effects might appear. As previously explained, control of hydrodynamics is a crucial way to decrease or to prevent these effects. It must also be noted that the increase of permeability does not significantly influence the energy requirement. For example, energy requirement will range from 165 to 168 kWh.m⁻³ for the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ and $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membranes.

3.1.4 Conclusion

The simulated effects of the VMD operating conditions for highly concentrated waters (up to 300 g.L⁻¹) have been presented. However, the model used for these simulations does not take into consideration any progressive fouling (scaling, organic fouling or biofouling). In order to investigate if these phenomena are limiting, experiments with different kinds of concentrated solutions were performed. The next part of this paper will focus on experiments performed with Fluoropore membrane ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$). The operating conditions were chosen to be close to the operating conditions used as inlet parameters for the simulations: $T_f = 50^\circ\text{C}$ and $Re = 4\,000$. Table V-1 introduces the operating conditions for the different sets of experiments (A to F): feed temperature inlet T_{fi} , permeate pressure P_p , feed Reynolds number Re . Initial permeate vapour flux from experiments $J_{initial}$ and computed J_{th} are also presented

Table V-1 : Initial experimental operating conditions and permeate fluxes

Experiment	Feed water	T_{fi} (°C)	P_p (Pa)	Re	$J_{initial}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	J_{th} (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
A	SW 95	52	5 000	3 800	9.3	9.8
B	SW 150	53	7 000	3 500	8.0	6.8
C	SW 150	48	4 500	3 500	7.9	6.7
D	SW 300	31	900	2 700	2.6	2.6
E	SW 300	54	5 700	3 900	7.5	4.5
F	RO Retentates	53	7 000	3 900	10.1	9.0

3.2 Study of the polarisation effects

As a preliminary study, it was decided to simulate the expected influence of the temperature and concentration polarisation on the permeate flux and on the salt saturation for the different sets of experiments. For the seawater feed side, two types of concentration and temperature profiles can be developed: a radial profile and a longitudinal profile.

The longitudinal profiles are linked to the difference between the inlet and the outlet temperature (T_{fi} and T_{fo}) or concentration (C_{fi} and C_{fo}) in the membrane module. Because of the heat loss by water evaporation, by heat conduction through the membrane and by heat loss to the environment, the feed outlet temperature T_{fo} is lower than the feed inlet temperature T_{fi} (Figure V-10). This phenomenon will cause a loss of water production alongside the membrane. Similarly, because of the water flux through the membrane, the feed outlet salt concentration C_{fo} is higher than the inlet feed salt concentration C_{fi} (Figure V-10).

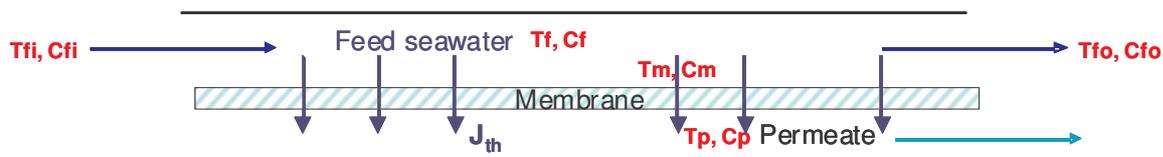


Figure V-10: Configuration of the VMD seawater desalination experiments and simulations

The radial profile or so called polarisation is linked to the boundary layer close to the membrane surface. Close to the membrane, the temperature T_m is lower than the feed bulk temperature T_f whereas feed salt concentration C_m is higher than the feed salt concentration C_f in the bulk (Figure V-10). These temperature and concentration polarisation effects can influence the mass and temperature transfer by introducing a new thermal and/or mass resistance. The different polarisation ratios (T_m/T_f and C_f/C_m) were calculated using the VMD modelling. All the results presented (Table V-2) here have been calculated from the measured experimental data just after the stationary state has been reached (about 45 min).

3.2.1 Study of the longitudinal profiles

Table V-2 presents the longitudinal temperature and concentration differences between the inlet and the outlet of the membrane module for the different sets of experiments. The ratio between feed temperature outlet T_{fo} and feed temperature inlet T_{fi} was both measured and calculated by simulations. The ratio between feed concentration inlet C_{fi} and feed concentration outlet C_{fo} was calculated by simulations.

Table V-2 Longitudinal concentration and temperature profiles

Feed water	T_{fi} (°C)	$J_{initial}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Temperature profile		Concentration profile
			T_{fo}/T_{fi} (Simulation)	T_{fo}/T_{fi} (Experimental)	C_{fi}/C_{fo} (Simulation)
SW 95	52	9.3	0.999	0.91	1.00
SW 150	53	8.0	0.999	0.93	1.00
SW 150	48	7.9	0.999	0.91	1.00
SW 300	31	2.6	0.999	0.99	1.00
SW 300	54	7.5	0.999	0.95	1.00
RO retentates	53	10.1	0.999	0.94	1.00

There was no significant longitudinal concentration profile in the feed stream. It has been experimentally confirmed by the variation of the feed water conductivity in the batch reactor that is only very slowly increased during the time (1.5 % for 1 hour). Two explanations are proposed. Firstly, the permeate flux through the membrane is not high enough in comparison with the feed volume in the concentrate side to have an impact on the feed concentration. Secondly, the membrane length is too short to observe longitudinal concentration effects. However, a difference was found between experimental and simulation longitudinal temperature profiles. Although simulations show nearly no difference between the inlet and outlet temperature, experiments have underlined a more important difference (5 to 9 % depending on the experiments). The SW 300 and $T_f = 31^\circ\text{C}$ experiment have a lower difference (1 %) but this difference cannot be distinguished from the error on this measure (1.2 %).

Two explanations can also be found. The first and more probable explanation is that heat losses (external heat exchange between the module and atmosphere) have not been taken into consideration in the simulation. The second explanation is that heat conduction through the membrane may be more important than expected and should not be ignored (as in the simulations). Indeed, there is an important temperature difference between the feed side temperature T_f and the permeate side temperature T_p . Experimental results not presented here show that the permeate temperature increased during the unsteady state then reached an asymptotic value.

3.2.2 Effect of the radial polarisations on the permeate flux

Table V-3 presents the results of the radial temperature and concentration polarisation effects. T_p/T_f is the ratio between the temperature of the vapour at the permeate side and the experimental temperature measured at feed side. T_m/T_f is the ratio between the temperature close to the membrane calculated by simulations and the experimental temperature measured at feed side. This value represents the temperature polarisation coefficient. C_f/C_m is the ratio between the concentrations in the feed water and the concentration close to the membrane calculated by simulations. This value represents the concentration polarisation coefficient.

Table V-3 Radial concentration and temperature polarisations

Feed water	T_{fi} (°C)	$J_{initial}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	J_m/J_f (T_m, C_m)	Temperature polarisation			Concentration polarisation	
				T_p/T_f	T_m/T_f	J_m/J_f (T_m, C_f)	C_f/C_m	J_m/J_f (T_f, C_m)
SW 95	52	9.3	0.95	0.82	0.998	0.96	0.970	1.00
SW 150	53	8.0	0.95	0.85	0.999	0.96	0.985	0.99
SW 150	48	7.9	0.95	0.81	0.999	0.95	0.980	0.99
SW 300	31	2.6	0.96	0.85	0.999	0.97	0.988	0.99
SW 300	54	7.5	0.94	0.84	0.999	0.96	0.987	0.97
RO Retentates	53	10.1	0.95	0.85	0.999	0.95	0.977	1.00

In order to study only the effect of polarisation, the permeate flux J_f was calculated at T_f and C_f . It is slightly different from the experimental permeate flux measured. Effect of the polarisation on the permeate flux was determined by calculating the following ratios.

- $J_m/J_f(T_m, C_m)$: ratio between the permeate flux calculated at T_m and C_m i.e. in the conditions close to the membrane and J_f .
- $J_m/J_f(T_m, C_f)$: ratio between the permeate flux calculated at T_m and C_f and J_f .
- $J_m/J_f(T_f, C_m)$: ratio between the permeate flux calculated at T_f and C_m and the J_f .

Table V-4 shows the global permeate flux reduction obtained from the ratios of the permeate flux at the membrane conditions and the permeate flux at the feed conditions. It shows also the contribution of temperature and concentration polarisation in this permeate flux reduction. Contribution of temperature was calculated by comparison of the permeate flux reduction caused by temperature polarisation and the permeate flux reduction caused by both temperature and concentration polarisation. Contribution of concentration was calculated on the same way.

Table V-4 Radial concentration and temperature polarisation

Feed water	T_{fi} (°C)	$J_{initial}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Permeate flux reduction by polarisation $J_m/J_f(T_m, C_m)$	Contribution of temperature polarisation on the flux reduction (%)	Contribution of concentration polarisation on the flux reduction (%)
SW 95	52	9.3	0.95	90	10
SW 150	53	8.0	0.95	88	12
SW 150	48	7.9	0.95	88	12
SW 300	31	2.6	0.96	67	33
SW 300	54	7.5	0.94	62	38
RO Retentates	53	10.1	0.95	96	4

The temperature polarisation coefficient (T_m/T_f) is nearly equal to 1 (Table V-3). The temperature is nearly the same in the feed bulk and close to the membrane. The concentration polarisation coefficient (C_f/C_m) is comprised between 0.970 and 0.988. The concentration is slightly higher at the membrane than in the feed bulk. This difference of concentrations seems to be a little more important for high salt concentration. Concentration polarisation is so a little greater than temperature polarisation. However, its impact on the permeate flux are different. $J_m/J_f(T_f, C_m)$ is always nearly equal to 1 which means that the concentration polarisation has nearly no effect on the permeate flux. $J_m/J_f(T_m, C_f)$ is always lower and close to 0.95-0.97. Temperature polarisation is always the main contribution of the flux reduction. Indeed, temperature modification affects the vapour partial pressure which is an exponential function according to Antoine Law whereas the concentration modification affects the activity coefficient which is less sensitive to variations. One interesting remark is that the contribution of concentration polarisation increases when the feed salt concentration increases. A second remark is that the concentration polarisation can be easily neglected, mainly for RO retentates (less than 4 %). To conclude this topic, global permeate flux reduction by polarisation can be examined. The flux ratios are always higher than 0.94. Temperature and concentration polarisation exists in VMD for concentrated seawaters but can be considered to have no significant effect for the membrane and operating conditions tested, in terms of flux reduction.

3.2.3 Effect of the radial polarisations on salt saturation

As presented here, temperature and concentration polarisation have a very limited impact on the permeate flux. However, one other phenomenon must be considered: precipitation of salts. Three dissolved salts and crystals will be considered: NaCl (which is the major compound), CaCO₃ (which has the lowest solubility) and CaSO₄ (which has a low solubility). Previous works have shown that NaCl can mainly precipitate as halite crystals, CaCO₃ as calcite and CaSO₄ as gypsum: CaSO₄, 2H₂O [He et al. 2008, He et al. 2009]. To characterize the possible precipitation, two parameters were calculated: the saturation index (SI) and the solubility constant (K_{sp}). If the saturation index is equal to 1, the solution is at saturation. If the saturation index is lower than 1, salt will not precipitate. If the saturation index is higher than 1, salt will be at sursaturation and can precipitate. It must be noted that in some cases, precipitation can occur before saturation. For a given salt $A_{v+}B_{v-}$:

$$SI = \frac{(A)^{v+}(B)^{v-}}{K_{SP}} = \frac{\gamma_A^{v+}[A]^{v+}\gamma_B^{v-}[B]^{v-}}{K_{SP}} \quad \text{V-1}$$

With [A], [B] the ionic molar concentrations in the solution and $\gamma_A^{v+}, \gamma_B^{v-}$ the activity coefficients.

The solubility constant was calculated using the PHREEQC software for different temperatures T in °C and the following equations have been determined:

$$\text{Halite: } K_{SP} = 0.1923 T + 33.162$$

$$\text{Calcite: } K_{SP} = -4.43 \times 10^{-11} T + 4.42 \times 10^{-9}$$

$$\text{Gypsum : } K_{SP} = -1.21 \times 10^{-7} T + 2.95 \times 10^{-5}$$

Table V-5 Saturation Index of the different salts

Feed water	T_{fi} (°C)	$J_{initial}$ ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)	SI_f CaCO ₃ (Calcite)	SI_f CaSO ₄ (Gypsum)	SI_f NaCl (Halite)
SW 95	52	9.3	22.8	0.8	0.1
SW 150	53	8.0	32.9	1.1	0.1
SW 150	48	7.9	30.6	1.1	0.1
SW 300	31	2.6	45.6	2.3	0.2
SW 300	54	7.5	63.3	2.4	0.2
RO retentates	53	10.1	8.8	0.4	0.0

The saturation index SI_f has been calculated for the different experiments in the initial feed conditions (at steady state). Results are presented in Table V-5. According to Table V-5, the precipitation of NaCl will not be a problem for all the different waters. Precipitation of gypsum can occur for the solutions having a higher concentration than $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The main problem will be linked to the precipitation of calcite. The solubility of the halite increases with the temperature. On the contrary, the solubility of the gypsum and the calcite decreases with the temperature. The temperature is slightly lower at the membrane due to temperature polarisation but the salt concentration is higher. Temperature polarisation and concentration polarisation have so an opposite effect on the possible precipitation of these salts. Table V-6 shows the ratio between the saturation index SI_f calculated at the bulk conditions and SI_m calculated at the membrane conditions for the three considered salts. All the ratios are lower than 1 which means that the saturation is higher at the membrane and that the precipitation is more likely to occur close to the membrane. Contrary to the effects of polarisation on the permeate flux presented before, temperature polarisation has a lower effect than concentration polarisation on salt precipitation.

Table V-6 Saturation Index at the membrane and in the bulk

Feed water	T_{fi} (°C)	$J_{initial}$ ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)	SI_f/SI_m CaCO ₃ (Calcite)	SI_f/SI_m CaSO ₄ (Gypsum)	SI_f/SI_m NaCl (Halite)
SW 95	52	9.3	0.980	0.972	0.969
SW 150	53	8.0	0.992	0.986	0.984
SW 150	48	7.9	0.989	0.983	0.979
SW 300	31	2.6	0.992	0.989	0.987
SW 300	54	7.5	0.997	0.991	0.989
RO retentates	53	10.1	0.988	0.979	0.976

At normal pH, scaling will obviously occur during the VMD desalination of RO retentates. This scaling is enhanced by the polarisation effects since precipitation is more likely to occur close to the membrane. However, its impact on the permeate flux still must be studied which is the objective of the next part of this paper. First of all, these experiments concerned only the synthetic overconcentrated waters with the mineral part of seawater.

3.3 VMD performances with overconcentred synthetic brines

3.3.1 Study of the time variation of permeate flux for synthetic brines (evaluation of scaling effects)

In order to study the possible effects on flux of scaling, variation of the operating conditions and permeate flux during time of 6 to 8 h are presented on the Figure V-11 and

Figure V-12 ; Figure V-13 and Figure V-14 ; Figure V-15 and Figure V-16 respectively for the SW 95 (Experiment A from Table V-1), SW 150 (Experiment C from Table V-1) and SW 300 solutions (Experiment E from Table V-1). Figure V-11, Figure V-13 and Figure V-15 represents the time variation of the operating conditions (T_f , P_p , Re) and Figure V-12, Figure V-14 and Figure V-16 represents the corresponding time variation of the permeate flux.

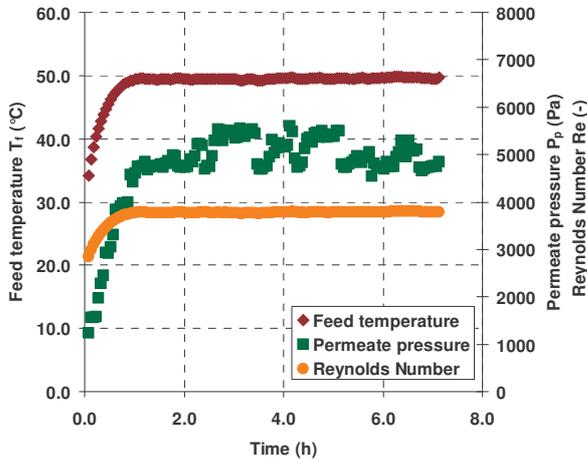


Figure V-11: Operating conditions for the SW 95 (Experiment A)
 $(P_p = 5\ 000\ \text{Pa}; T_f = 49.5^\circ\text{C}; Re = 3\ 800)$

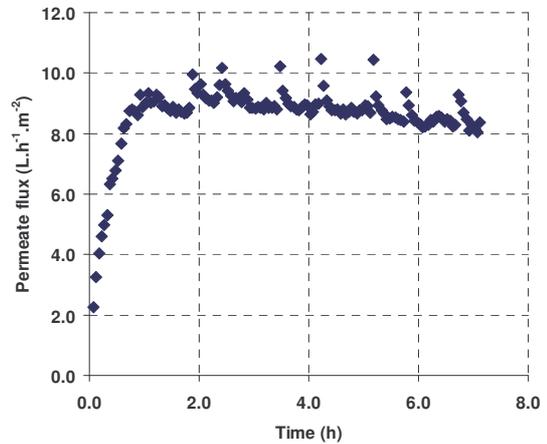


Figure V-12: Time variation of permeate flux for the SW 95 (Experiment A)
 $(P_p = 5\ 000\ \text{Pa}; T_f = 49.5^\circ\text{C}; Re = 3\ 800)$

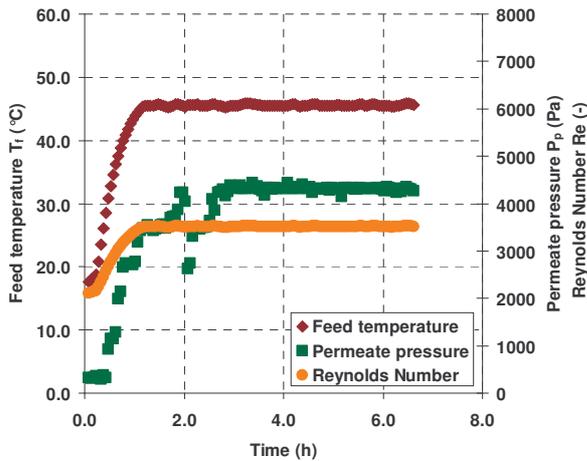


Figure V-13: Operating conditions for the SW 150 (Experiment C)
 $(P_p = 4\ 500\ \text{Pa}; T_f = 45.6^\circ\text{C}; Re = 3\ 500)$

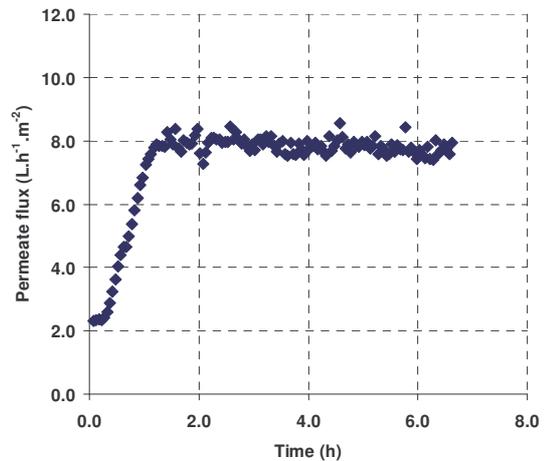


Figure V-14: Time variation of permeate flux for the SW 150 (Experiment C)
 $(P_p = 4\ 500\ \text{Pa}; T_f = 45.6^\circ\text{C}; Re = 3\ 500)$

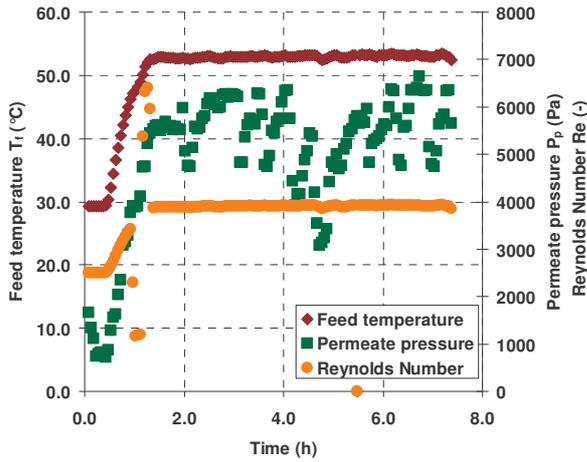


Figure V-15: Operating conditions for the SW 300 (Experiment E)
 ($P_p = 5\ 700\ \text{Pa}$; $T_f = 53^\circ\text{C}$; $Re = 3\ 900$)

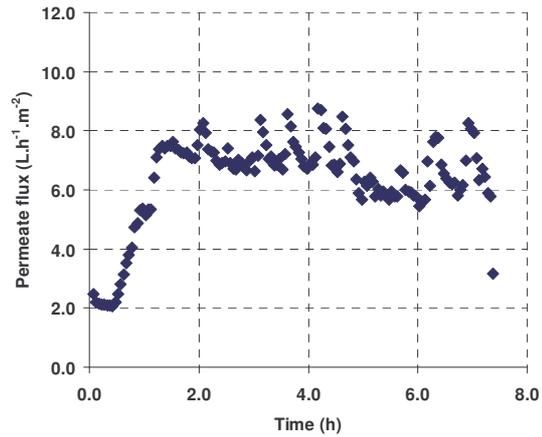


Figure V-16: Time variation of the permeate flux for the SW 300 (Experiment E)
 ($P_p = 5\ 700\ \text{Pa}$; $T_f = 53^\circ\text{C}$; $Re = 3\ 900$)

The temperature rapidly reaches a stable value but instabilities of permeate pressure can be observed. Steady state is considered when the ratio between T_p/T_f and Tf_o/Tf_i become constant (not presented here). For all the experiments, it occurs before 1 h of experiment. This steady state is considered to be the initial state (defined previously) for the study of the permeate flux time variation.

Figure V-17 presents values of permeate flux versus the produced water volume by membrane surface (recovered permeate volume) after this initial state. Moreover, permeate flux is presented as a normalized flux i.e. the permeate flux divided by the permeate flux obtained at the initial state. Figure V-17 shows these experimental results for the three previous experiments: the SW 95 (Experiment A), SW 150 (Experiment C) and SW 300 solutions (Experiment E).

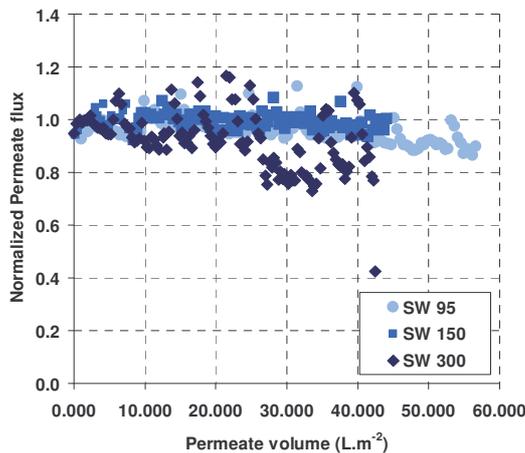


Figure V-17: Normalized permeate flux vs. permeate volume:
 SW 95 (Experiment A from Figure V-12)
 SW 150 (Experiment C from Figure V-14)
 SW 300 (Experiment E from Figure V-16)

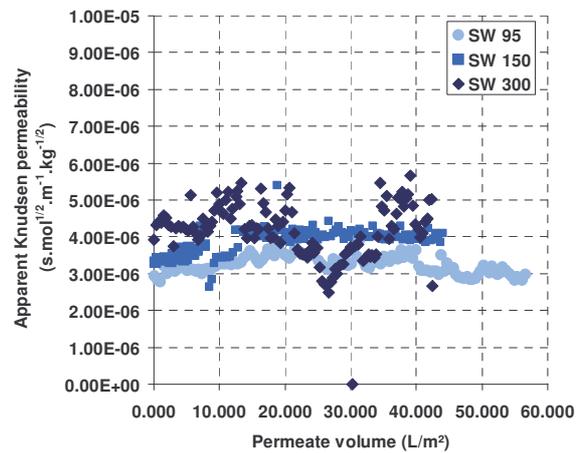


Figure V-18: Apparent Knudsen permeability vs. permeate volume:
 SW 95 (Experiment A from Figure V-12)
 SW150 (Experiment C from Figure V-14)
 SW300 (Experiment E from Figure V-16)

The permeate flux decline was measured for a permeate volume of $43\ \text{L.m}^{-2}$. The decline is respectively of 11 %, 8 % and 24 % for the SW 95, SW 150 and SW 300.

All the experiments were performed in a batch reactor. The decrease of the permeate flux can have two explanations. Firstly, it can be due to a modification of the feed water vapour partial pressure caused by the concentration of the feed solution linked to the permeate volume filtrated. Indeed, increasing seawater concentration decreases the water molar fraction X_{water} and the feed water activity coefficient α_{water} . The permeate flux J_{water} is so reduced when the transmembrane pressure difference decreases. Secondly, it can be due to a fouling on the membrane surface which can modify the membrane properties (pore size, porosity, hydrophobicity...). In order to isolate these two phenomena, a new Knudsen permeability, called the apparent Knudsen permeability, was calculated versus time:

$$K_M = \frac{J_{water} \sqrt{M_{water}}}{(\alpha_{water} X_{water} p_m^*(T_m) - P_p)} \tag{V-2}$$

Calculation of this apparent Knudsen permeability is based on some experimental data with some hypotheses validated previously in this paper:

- T_m is equal to the feed bulk temperature T_f (no temperature polarisation effects)
- X_{water} is calculated by a mass balance using the permeate vapour flux.
- X_{water} close to the membrane surface is equal to X_{water} in the bulk (no concentration polarisation effects).
- α_{water} is calculated with the PHREEQC software and the VMD modelling.

The apparent Knudsen permeability represents the permeability of the membrane during the experiment. This permeability takes into consideration a possible fouling which modifies membrane properties (reduction of the surface porosity, reduction of pore size...). If a fouling occurs, it will modify this permeability.

Figure V-18 shows the apparent Knudsen permeability versus the permeate volume. After a filtration of 43 L.m^{-2} , the decline of the apparent Knudsen permeability was calculated. The decline is respectively of 8 %, 9 % and 18 % for the SW 95, SW 150 and SW 300. The Knudsen permeability variations are very close to those of the permeate flux which seems to indicate that the decrease of the permeate flux is only linked to the modification of the apparent Knudsen permeability. The effect of the concentration can be neglected for these experiments. Nevertheless, it must be noted that the decline of the permeate flux is more important than the decline of the Knudsen permeability for the SW 300 experiment. As already shown (Table V-3), effects of concentration are more important when the concentration is higher. Finally, the flux decline seems very limited in all cases.

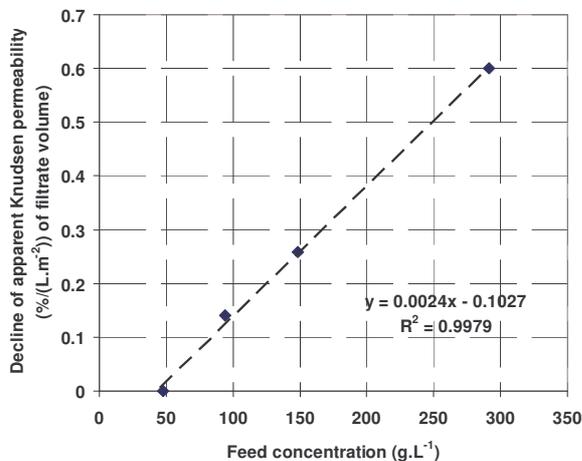


Figure V-19: Decline of the apparent Knudsen permeability versus the feed concentration

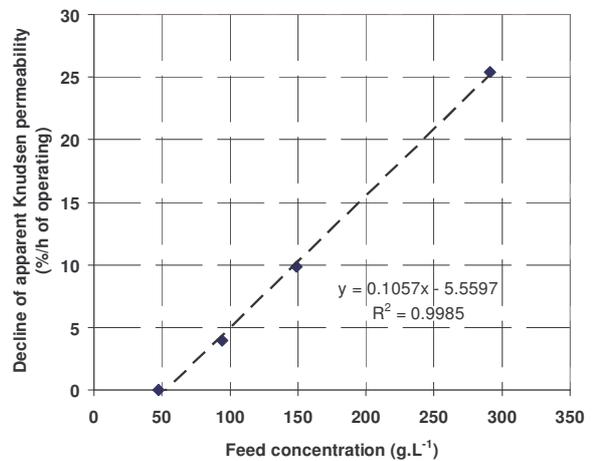


Figure V-20: Decline of the apparent Knudsen permeability versus the feed concentration

From these results, Figure V-19 shows the calculation of the decline of the apparent Knudsen permeability with the feed concentration for the production of a 1 L.m⁻² permeate. For high concentrations, the decline can be important. First empirical equation can be calculated to determine the decline of the apparent Knudsen permeability with the concentration of the feed water (Equation V-3). It must be noted that this first empirical equation was established with only four points and is linked to the operating conditions. Other experiments at different concentrations will be necessary to validate this empirical equation.

d is the decline of the apparent Knudsen permeability in %/(L.m⁻²) of filtrate volume.

$$d = 0.0024C_f - 0.1027 \quad \text{V-3}$$

It must be noted that a 1 L.m⁻² filtration for a 300 g.L⁻¹ will represent a longer operation time than a 1 L.m⁻² filtration for a 95 g.L⁻¹ solution. Permeate volume will also depend on the membrane area. In order to take these observations into consideration, it was chosen to consider the time of operation as a better parameter to predict apparent Knudsen permeability decline (Figure V-20) and another equation was obtained (Equation V-4). d' is the decline of the apparent Knudsen permeability in %/h of operating. During a VMD operation of one hour at a feed concentration C_f , the apparent Knudsen permeability will decrease from d' %.

$$d' = 0.106C_f - 5.56 \quad \text{V-4}$$

The previous equation can be used in simulations of the VMD process to calculate the predictive decline of the flux during the over-concentration of RO retentates on long-term operations.

The observed modification of the Knudsen permeability can be linked to a modification of membrane properties by scaling. Salt precipitation can partially or totally block membrane pores and thus decrease the area used for supporting the liquid-vapour interface. It can also form a cake on the membrane surface which increases the transfer resistance in the feed water or damage the membrane physically or by wetting. Measurements of the internal contact angle of membranes after the experiments were performed but no modification of hydrophobicity was observed. Observations of the fouled membrane (after drying) with SEM and analysis with EDS probe allow visualising the membrane surface and identifying some deposited components. Precipitation may also have occurred during the drying of membrane but this point was not considered here. Figure V-21 presents a view of the virgin membrane whereas Figure V-22, Figure V-23 and Figure V-24 show the used membranes after permeation of respectively the SW 95, SW 150 and SW 300 waters.

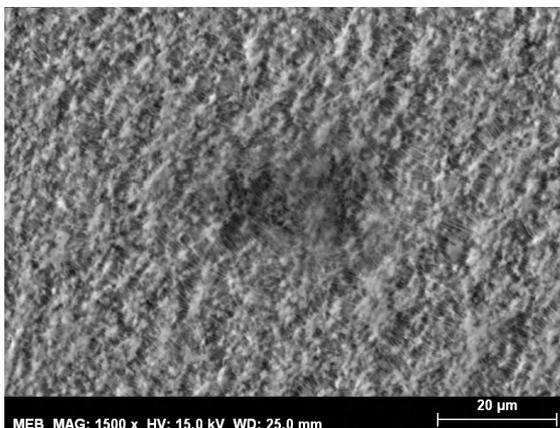


Figure V-21: New membrane (x 1500)

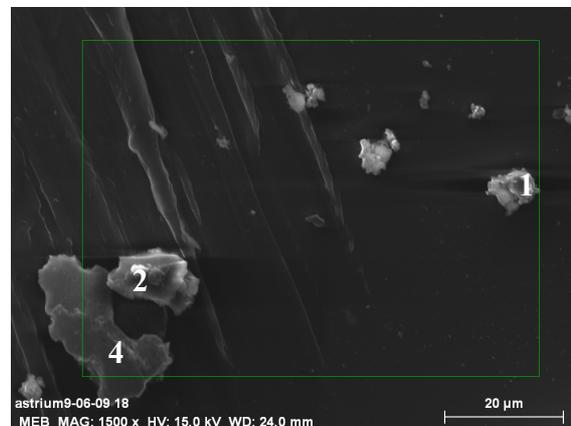


Figure V-22: Membrane after SW 95 experiment (x 1500)

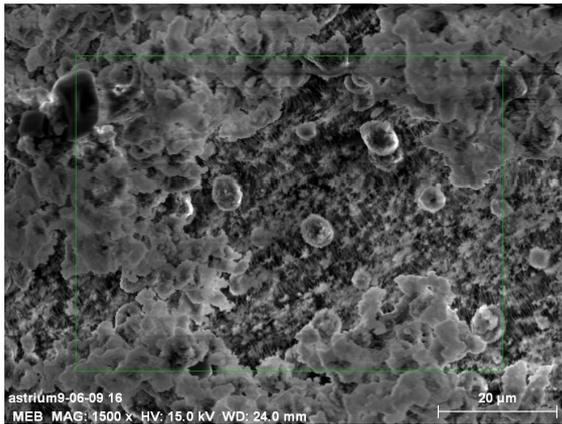


Figure V-23: Membrane after SW 150 experiment (x 1500)

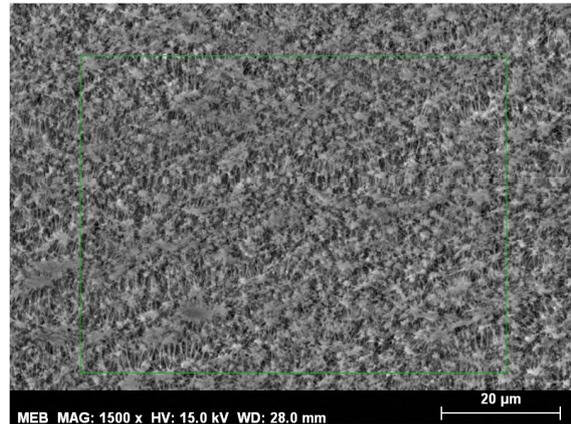


Figure V-24: Membrane after SW 300 experiment (x 1500)

3.3.2 Observation and study of scaling for the SW 95 and SW 150 solution

Figure V-22 shows that only a few salts have been deposited on the membrane surface which explain the only slight decline of the permeate flux. EDS analysis indicates the presence of Cl, K, Mg, Na and S traces on the entire membrane surface, even if no apparent crystals are visible. Concerning the visible crystals, several types can be found. Some crystals are made of sodium chloride (Halite) associated with others ions like sulphur, potassium and calcium in lower quantities. Figure V-25 shows the SEM composition of one of these salts. It must be noted that the presence of carbon and fluoride is due to the membrane material itself. However, carbon can also come from deposited salts (carbonate) but the analysis does not allow for the differentiation between the sources of carbon.

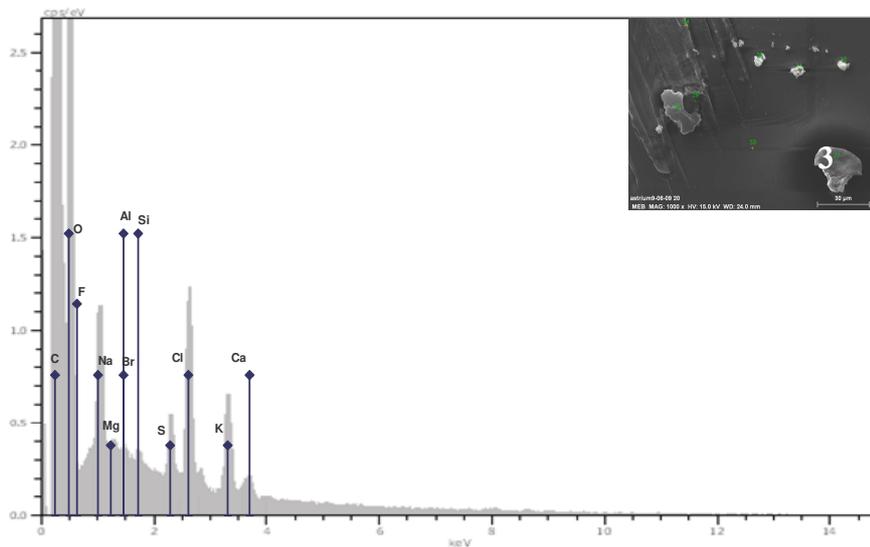


Figure V-25: NaCl based crystal for the SW 95 experiment (Picture: x 1500)

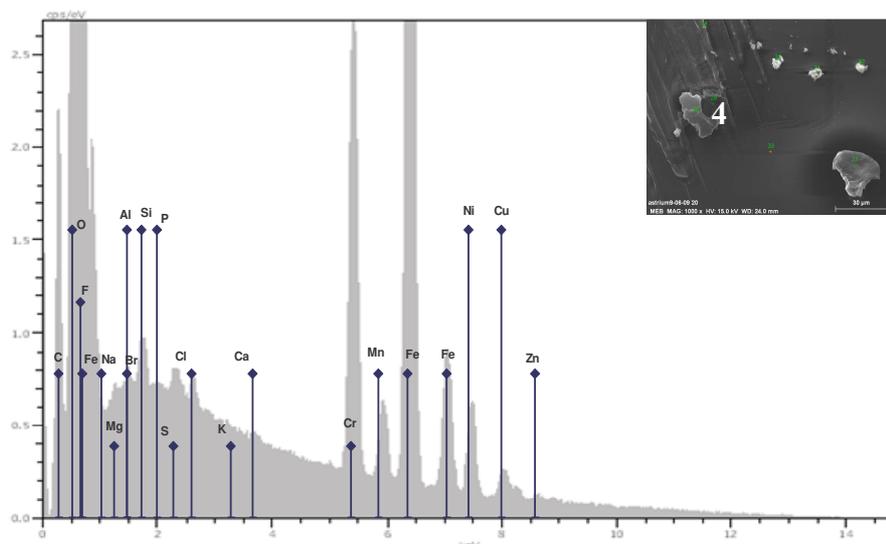


Figure V-26: Crystal amalgam for the SW 95 experiments (Picture : x 1500)

The second type of crystals (Figure V-26) seems to be constituted of metallic elements (Fe, Cr) with also the presence of calcium, chloride, sulphur, sodium and oxygen. Metallic elements could be due to corrosion of the feed circulation pipe. Such impurities can play an important role. They may serve as nuclei for the precipitation of the other salts around them. The third type of crystals (Point 2 on Figure V-22) is sulphur and oxygen based crystals with also presence of magnesium and traces of chloride, potassium, sodium and bromide. These crystals result of the precipitation of the magnesium sulphate. At last, the fourth type of crystals is calcium based crystals (Point 1 on Figure V-22) with also presence of the previously cited compounds. The presence of oxygen and sulphur but also of carbon can be linked to calcium carbonate or calcium sulphate. To summarize, crystals of all the different salts seems present on the membrane with however, the predominance of some species (sodium chloride, magnesium sulphate and calcium carbonate or sulphate) and traces of the other elements.

For a higher salt concentration (with the SW 150 experiment), interesting results can be found. Figure V-23 shows the membrane surface after the experiments. Three areas can be distinguished: a free membrane surface, an area with isolated crystals and an area with mixture scaling.

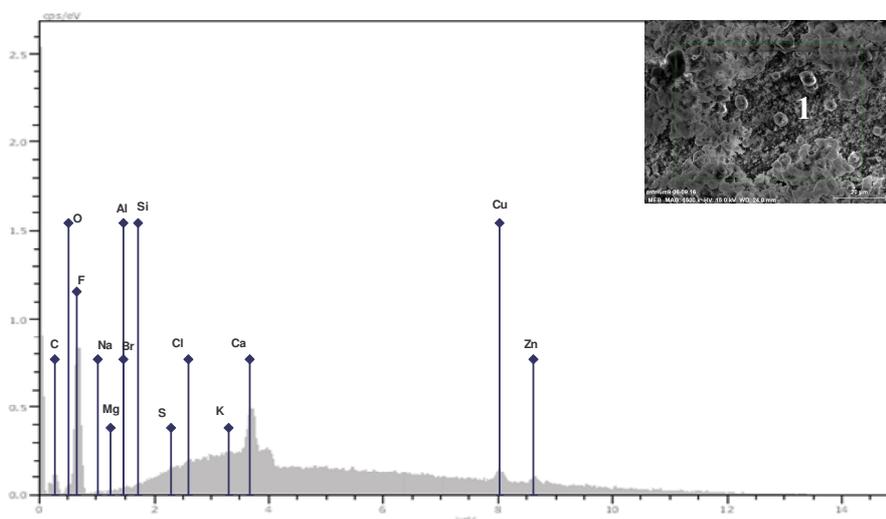


Figure V-27: Free membrane surface for the SW 150 experiment (Picture: x 1500)

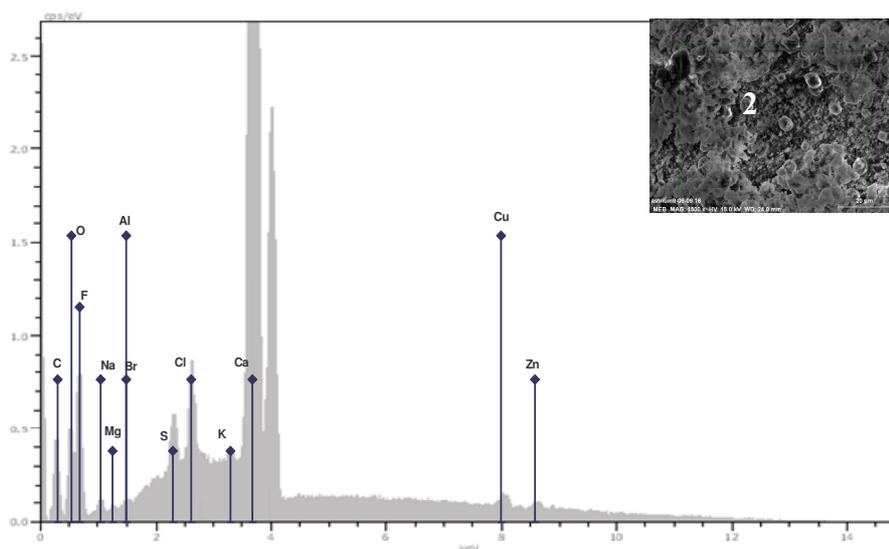


Figure V-28: Calcium crystal for the SW 150 experiment (Picture: x 1500)

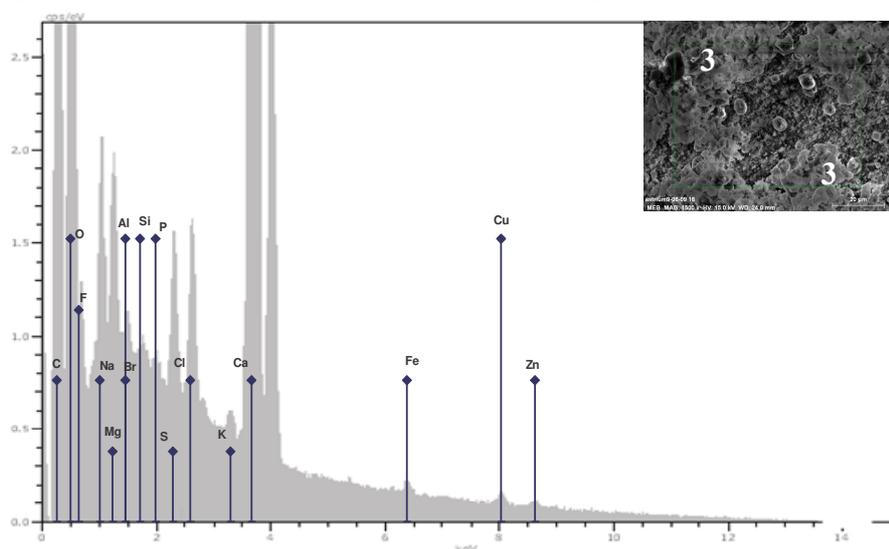


Figure V-29: Amalgam zone for the SW 150 experiment (Picture: x 1500)

The first area is a free membrane zone. On this area, visible pores and membrane surface are free (Figure V-27). Only traces of calcium can be found. This important virgin area of the membrane explains that the permeate flux decline caused by scaling (8 %) was not too important. The second area shows some isolated crystals made of calcium (Figure V-28) associated with oxygen, sulphur and some chloride and sodium (Figure V-30). These crystals are calcium crystals with either sulphate or carbonate. It is interesting to note that, even if their solubility is high, sodium chloride crystals are also found on the membrane linked to their high concentration in the feed water. Finally, the third area is an amalgam area composed of many different crystals in high quantity (Figure V-29 and Figure V-31): calcium, oxygen, sodium, potassium, chloride, sulphur, bromide, magnesium, oxygen, carbon. It seems that all the salts present in the feed water have precipitated in this area. Using the presence of these three zones, hypothesis can be formulated on crystallisation mechanisms. Calcium crystals seem to be the first to precipitate, first as a trace on the membrane surface (Figure V-27), then as crystals associated with other ions (Figure V-28). It is easily explained by the low solubility of calcium salts. These first crystals can be nuclei for the precipitation of the other salts (Figure V-28). Then a mixture of different salts is formed and covers progressively membrane surface (Figure V-29). However, a zoom on this mixture shows that

it is only a surface deposit and that pores are always partially free (Figure V-31). This picture seems also to indicate that no apparent physical damage by scaling was made to the pores.

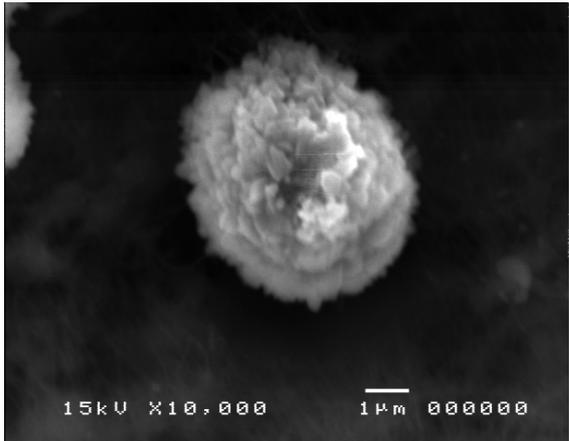


Figure V-30: Calcium crystal for the SW 150 experiment (x 10 000)

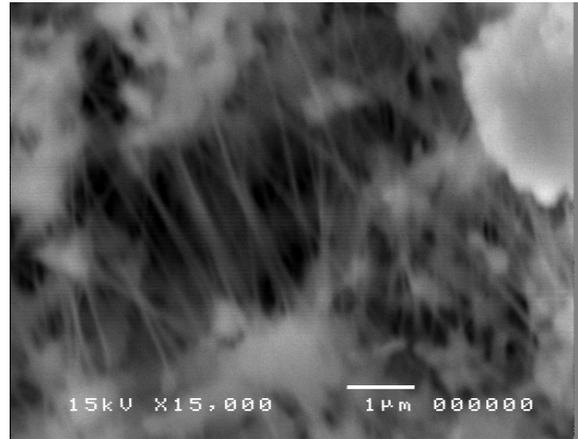


Figure V-31: Amalgam zone for the SW 150 experiment (x 15 000)

The Figure V-32 summarises the stage of hypothesis for the precipitation on the membrane surface.

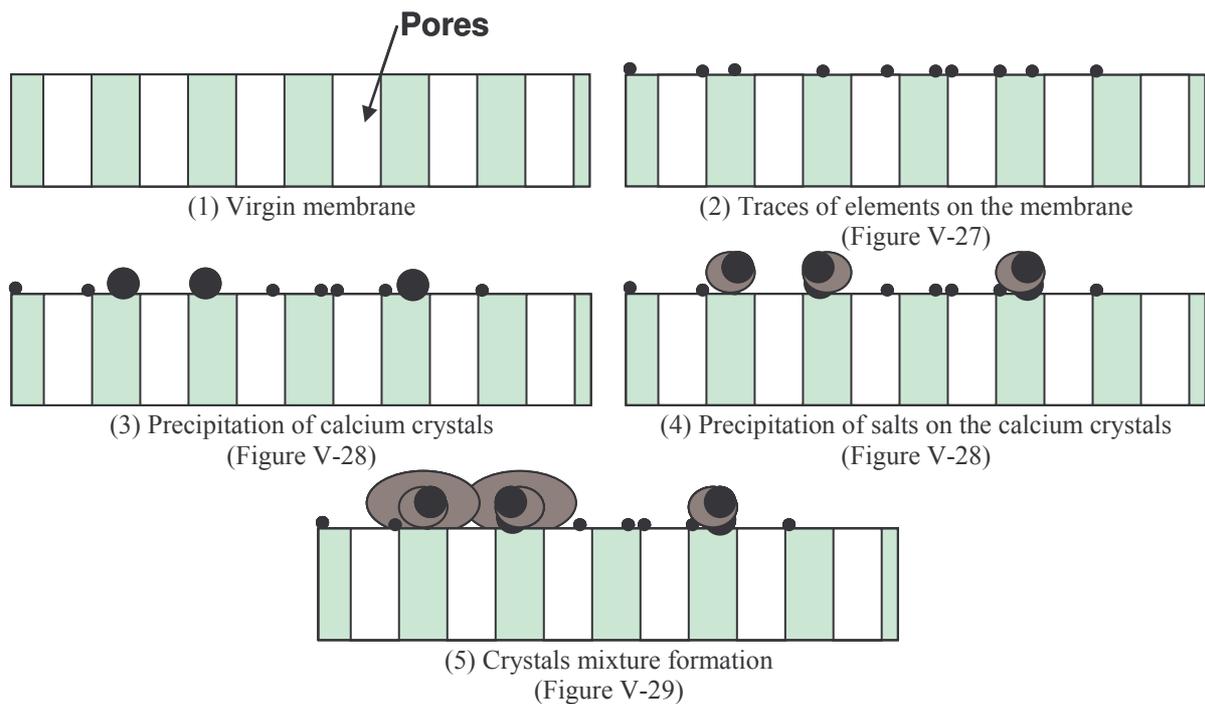


Figure V-32: Stage of precipitation on the membrane

3.3.3 Study of scaling for a SW 150: a three-day experiment

Long term experiments were carried out during three days for the SW 150 solution. At the end of each day, the experiment was stopped. It was restarted the next day with the same feed solution (conserved at 4°C during the night and stirred before new use). The membrane was not washed between the two days. Figure V-33 shows the variations of the operating conditions and Figure V-34 presents the variation of the permeate flux versus time. Figure V-35 shows the variations of the normalized permeate flux and Figure V-36 the apparent Knudsen permeability.

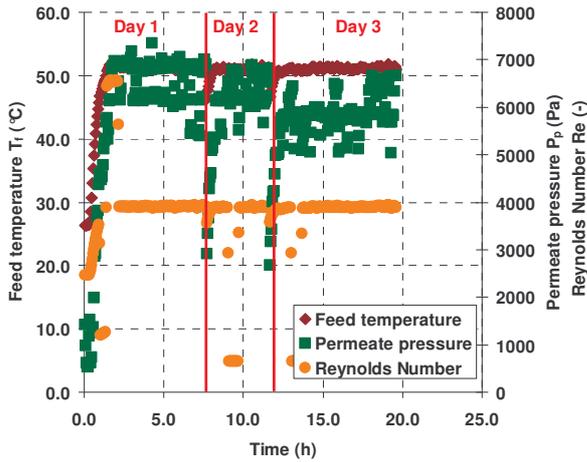


Figure V-33: Operating conditions versus time for a 3 day experiment with SW 150

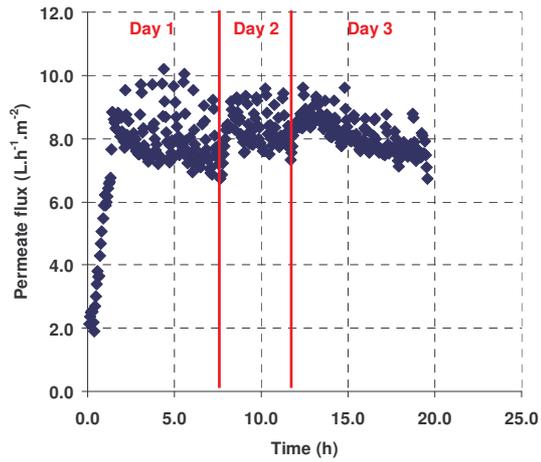


Figure V-34: Permeate flux versus time for a 3 day experiment with SW 150

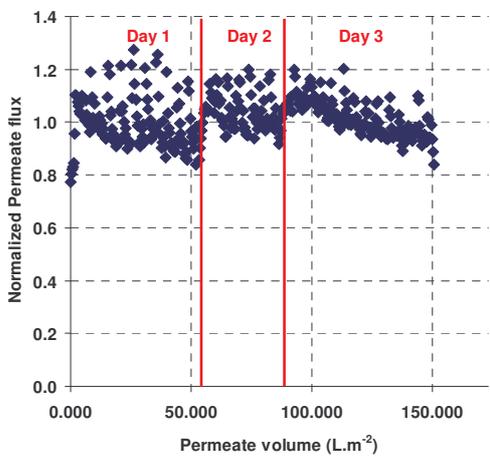


Figure V-35: Normalized permeate flux versus permeate volume filtrated for 3 day experiment with SW 150

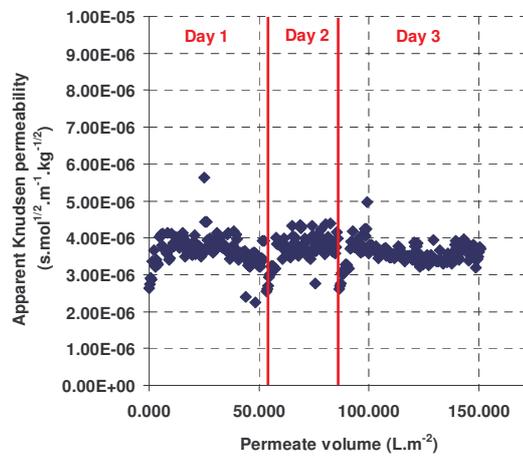


Figure V-36: Apparent Knudsen permeability versus permeate volume filtrated for a 3 day experiment with SW 150

For a 143 L.m⁻² permeate filtration, the flux decline was 17 % and the apparent Knudsen permeability decline was 11 %. The flux decline during the concentration experiment was greater than that observed for the one day experiment. Indeed, the longer time of experiment induces a higher variation of concentration (up to 188 g.L⁻¹ at the end). Differences in the permeate flux decline and apparent Knudsen permeability were observed each day. Moreover, it must be noted that the initial apparent Knudsen permeability, at each beginning of one day experiment, is very close even though no washing was performed between each day. This observation may be due to the protocol of experiments. When the experiment is stopped, the permeate flux is null and the feed water circulation is stopped. When the experiment is restarted, the circulation is restarted and the steady state is not reached instantaneously. During this time, the circulation of the feed water may have the impact of a washing which can explain the observed results. Figure V-37 shows the membrane surface after this 3 day experiment.

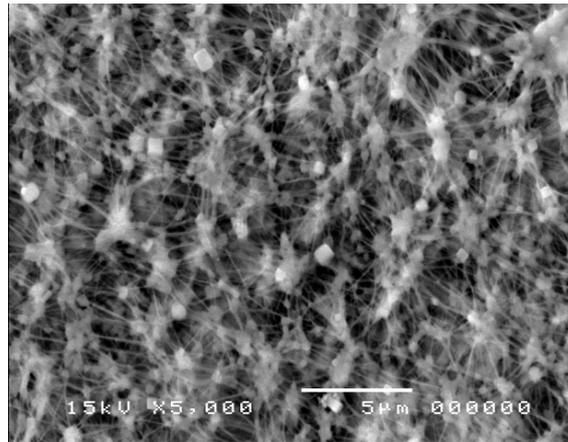


Figure V-37: Membrane surface after SW 150 3 day experiment (x 5 000)

As it can be seen on Figure V-37, many crystals are present on the membrane surface. SEM analyses can allow identifying them. This three day experiment allows observing deeply the phenomenon of crystallisation and enlightening another phenomenon. As previously seen, calcium seems to precipitate first and then the other salts. However, a new phenomenon can be observed and for two different scales.

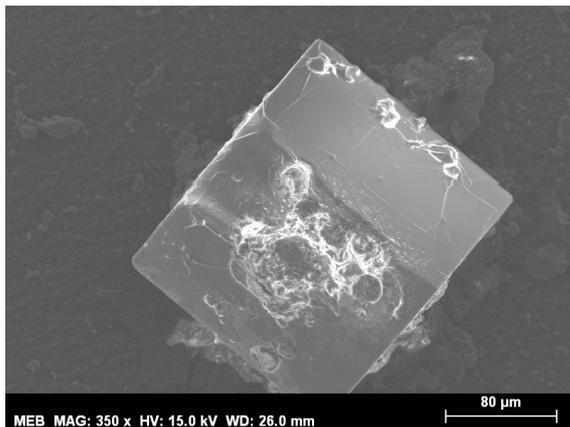


Figure V-38: NaCl crystals after SW 150 3 day experiment (x 350)

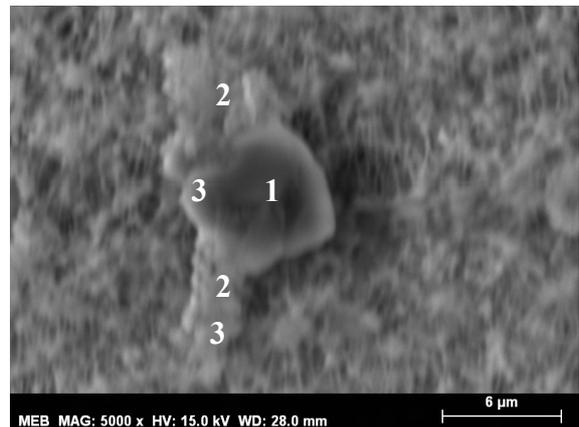


Figure V-39: NaCl crystals after SW 150 3 day experiment (x 5 000)

At the first scale, very large NaCl crystals (200 μm) can be observed (Figure V-38). A deposit on these crystals can also be observed. Its analyse have been performed in Figure V-40. The mixture of different calcium, magnesium, sulphate and potassium salts is observed. It seems that the NaCl was formed first and then precipitation of salts as an amalgam occurred on this crystals.

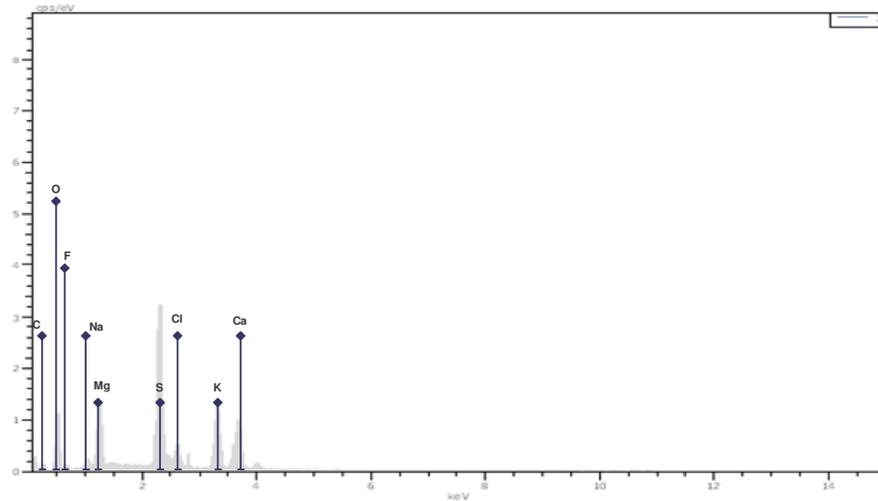


Figure V-40: Deposit on the NaCl crystals

The second scale concerns also NaCl crystals but with a smaller size (6 μm) (Figure V-39). The centre of this crystal formation seems to be the NaCl (point 1 on Figure V-39). The other salts seem to have precipitated around these NaCl salt: calcium and oxygen (point 2 on Figure V-39), sulphate (point 3 on Figure V-39). Magnesium is also observed on all the crystal.

3.3.4 Study of scaling for a SW 300 solution: the highest feed concentration solution

Figure V-24 shows the presence of more and more salts when the concentration has been increased for SW 300 (One day experiment E from Figure V-15 and Figure V-16). However, pores are always partially free and the scaling is not so much important in comparison with the SW 150 experiment. The SW 300 solution shows, since the beginning of the experiments, some precipitation in the feed water. If the precipitation has already occurred in the feed water, crystals may have been used as nuclei for the other precipitations. Precipitation seems so to have occurred both on the membrane surface and in the feed water which prevent a too high precipitation on the membrane surface as seen on Figure V-41.

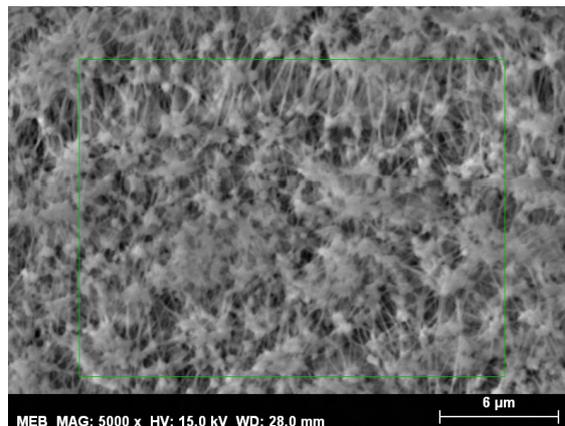


Figure V-41: Membrane after SW 300 experiment (x 5 000)

Figure V-42, Figure V-43 and Figure V-44 present analyses of different areas of the membrane surface. As previously observed, some areas of the membrane are free from salts (Figure V-42) which explains that permeate flux can stay at relatively high level. The

progression of the formation of mixed crystals can be studied. Figure V-43 shows the cubic crystals with different salt mixtures mainly calcium sulphate or carbonate. However, the other salts are also present. Figure V-44 shows the mixture of different salts, mainly magnesium chloride, sulphate or carbonate but with also all the salts.

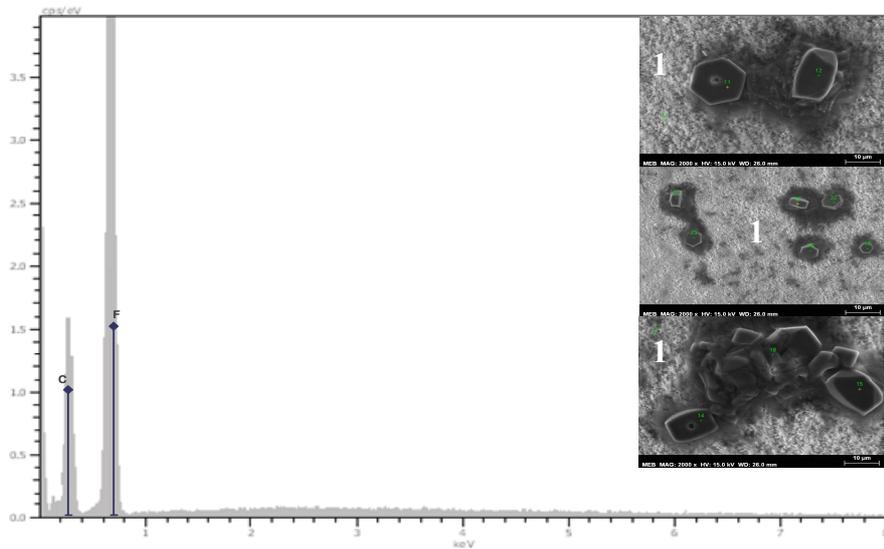


Figure V-42: Free membrane surface for 1 day SW 300 experiment (Pictures: x 2000)

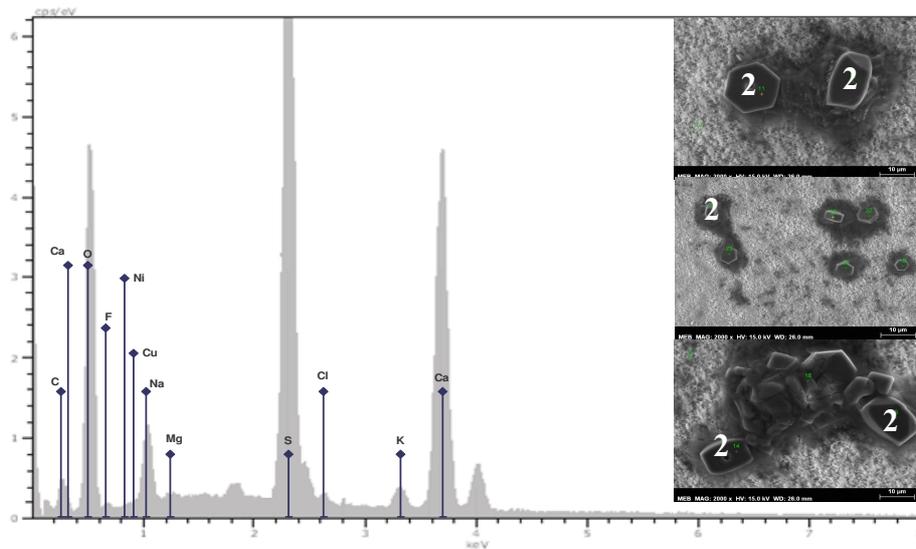


Figure V-43: Crystals on membrane surface for 1 day SW 300 experiment (Picture: x 2 000)

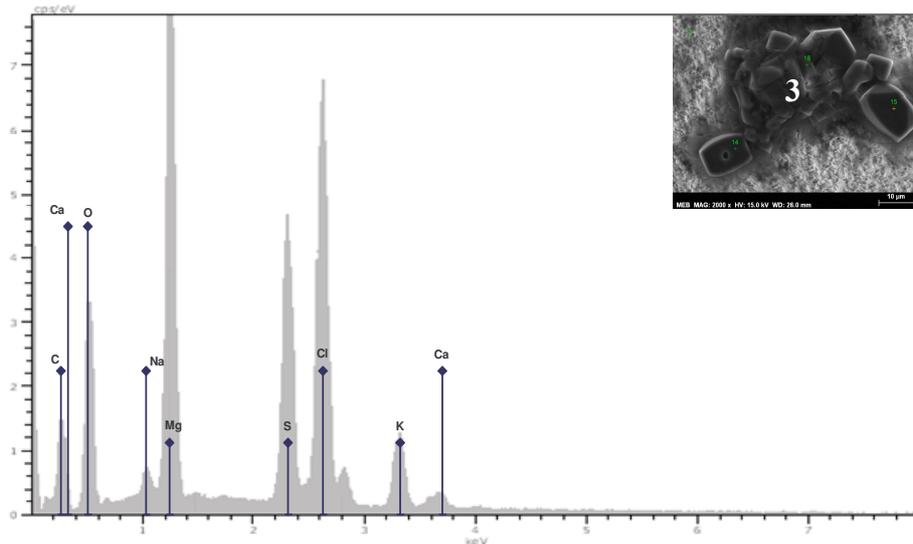


Figure V-44: Crystals on membrane surface for 1 day SW 300 experiment (Picture: x 2000)

Precipitation on the membrane is more important and explains the slightly higher permeate flux decline.

Figure V-45 and Figure V-46 present two experiments in different operating conditions for the SW 300 experiment ($T_f = 30$ and 53°C ; $P_p = 500$ and $5\,700$ Pa). Normalized permeate flux and apparent Knudsen permeability versus permeate volume are plotted respectively on Figure V-45 and Figure V-46. The decline of the apparent Knudsen permeability seems to be a more important for the low temperature experiment. Further experiments must be carried out to precise effect of the temperature on the decline.

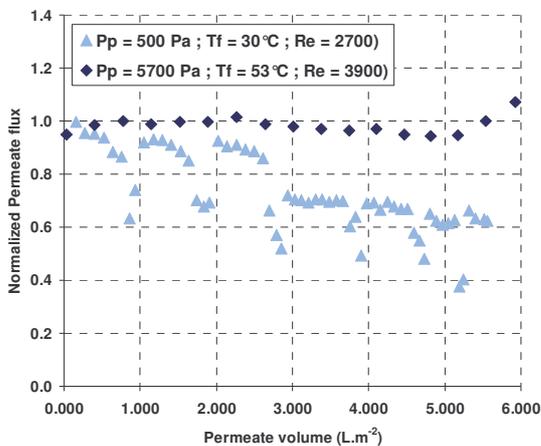


Figure V-45: Normalized permeate flux versus permeate volume for SW 300

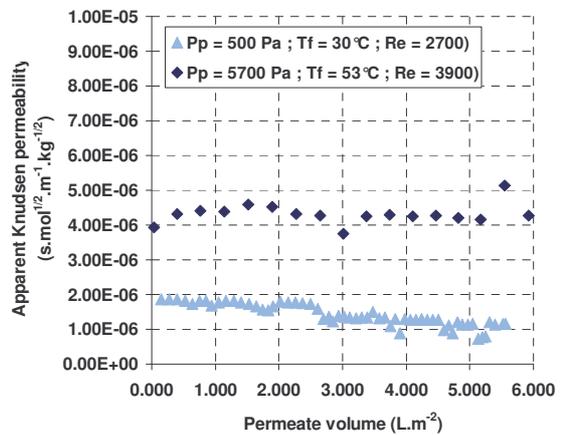


Figure V-46: Apparent Knudsen permeability versus permeate volume for SW 300

For the different concentrations of synthetic feed water, the permeability was measured after a simple washing of the membrane with osmosis water. No evident differences between the initial permeability and the permeability after washing were observed. This suggests that the scaling is only a surface scaling and is reversible.

3.3.5 Effect of the presence of calcium

As it was shown, the problem of precipitation is linked to the calcium which is the key element in the crystallisation and precipitation phenomenon. A limitation or an elimination of the calcium could be an interesting solution to limit scaling on the membrane. New experiments were carried out at high concentration with (SW 300) and without calcium (SW 300b experiments). Figure V-47 and Figure V-48 show results concerning variation of the normalized permeate flux and of the apparent Knudsen permeability.

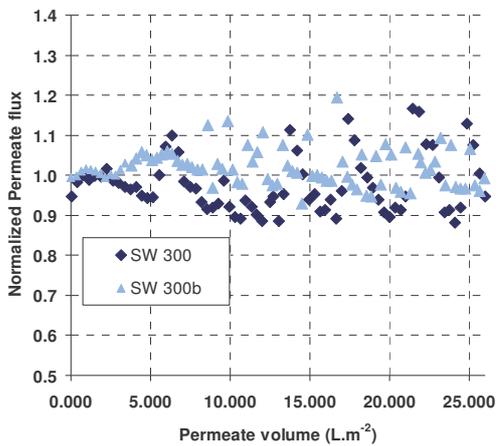


Figure V-47: Normalized permeate flux versus permeate volume for SW 300 et SW 300b

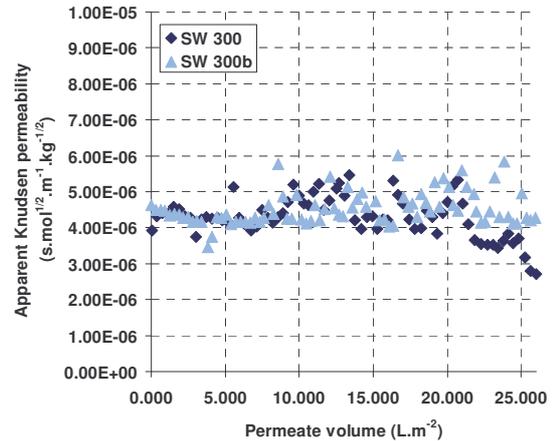


Figure V-48: Apparent Knudsen permeability versus permeate volume for SW 300 et SW 300b

SW 300: $P_p = 5\,700\text{ Pa}$; $T_f = 53.0^\circ\text{C}$; $Re = 3\,900$, $J_i = 7.5\text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$
 SW 300b: $P_p = 3\,500\text{ Pa}$; $T_f = 45.5^\circ\text{C}$; $Re = 3\,500$, $J_i = 6.2\text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$

For the SW 300, a slight decrease of the permeate flux and of the Knudsen permeability is observed. The results with the SW 300b experiment show that the permeate flux and the Knudsen permeability are nearly constant. No flux decline is observed during the experiments. Apparently, no scaling occurs. It is confirmed by SEM analyses of the membrane surface which shows only the deposit of few crystals on the membrane surface. The observed crystals are mainly composed of NaCl (Figure V-49) which are the main element present in the feed water. However, some other salts can be co-precipitated with it like the magnesium sulphate and carbonate (Figure V-49). Nevertheless, scaling can be neglected in this case. This confirms that the calcium is the key element of the precipitation.

variation of the permeate flux. Figure V-53 and Figure V-54 describe respectively the variation of the normalized permeate flux and of the apparent Knudsen permeability versus the permeate volume/m². The initial conditions are a $P_p = 9\ 000$ Pa permeate pressure (for the two first days) and $7\ 500$ Pa (for the other days), a $T_f = 51.5^\circ\text{C}$ feed temperature and a $Re = 3\ 900$ Reynolds number which allows obtaining an initial permeate flux $J_i = 13.7\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. For all the experiments, the obtained permeate was fresh water with conductivity lower than $40\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A decrease of the permeate flux was observed the first two days linked to a decrease of the apparent permeability. However, after this two first days, the permeate flux and the apparent permeability remain constants. This seems to indicate that there is no effect of scaling, organic fouling or biofouling. It must be noted that salt concentration (about $50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) is much lower than in the synthetic solutions and concentration in organic matter (1.3 and $1.6\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of TOC) is very low compared to the total salt concentration. TOC concentration in the RO retentates is very close to TOC concentration in seawater. The pre-treatment performed on site before RO (acidification and microfiltration membrane) seems to remove a large part of the TOC. During the RO process, salt and remaining TOC are concentrated. As seen in Table V-5, the saturation indexes of the salts are less than 1 or close to. Very few salt precipitations (calcium carbonate) might occur. Another problem may nevertheless be the organic matter or biofouling. Organic matter is not enough concentrated to block the membrane pores but can modify the hydrophobicity of the membrane by adsorption.

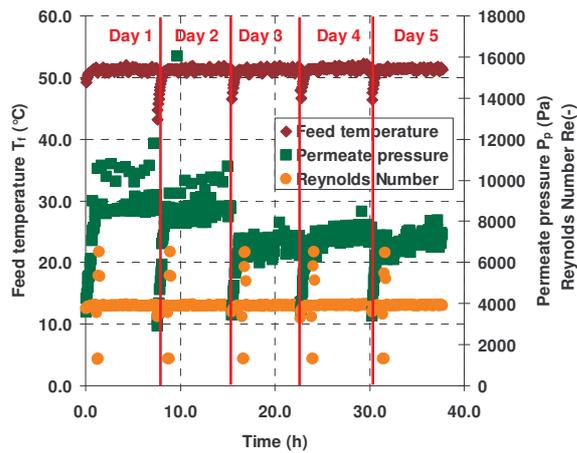


Figure V-51: Operating conditions versus time for a long term experiment with a real RO Retentate

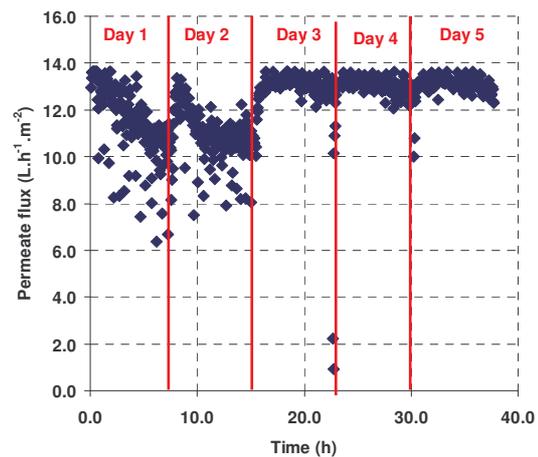


Figure V-52: Permeate flux versus time for a long term experiment with a real RO Retentate

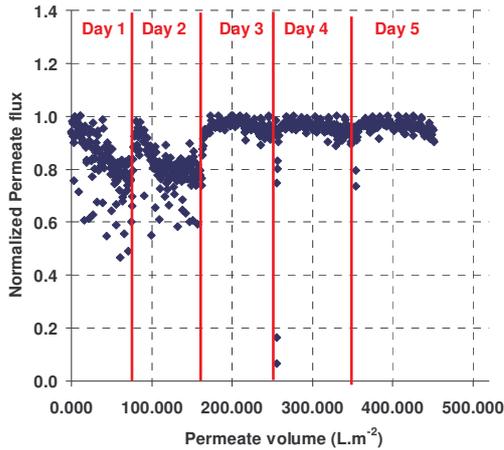


Figure V-53: Normalized permeate flux versus permeate volume for a long term experiment with a real RO Retentate

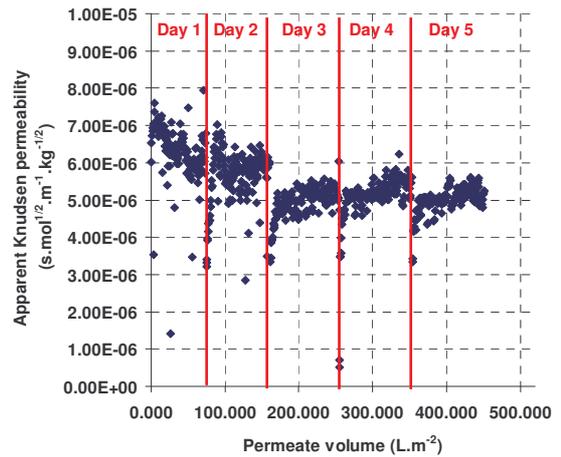


Figure V-54: Apparent Knudsen permeability versus permeate volume for a long term experiment with a real RO Retentate

Only very few crystals are observed on the membrane surface. Figure V-55, Figure V-56, Figure V-57, Figure V-58 show some examples of what can be observed on the membrane surface. The membrane surface was analysed with the EDS to identify the crystals. Similar to the previous experiments some crystals of large size can be observed (Figure V-55). These are NaCl crystals (point 1 on Figure V-55). On the periphery of these crystals (point 2 on Figure V-55), magnesium sulphate may be found. It seems to have precipitated on the NaCl crystals. Potassium is also found at the extremity (point 3 on Figure V-55). Smaller calcium sulphate crystals are also observed (point 4 on Figure V-55). Figure V-56 shows other amalgam of the different crystals previously cited. At a smaller scale, these crystals can also be found but membrane pores are always free (Figure V-58).

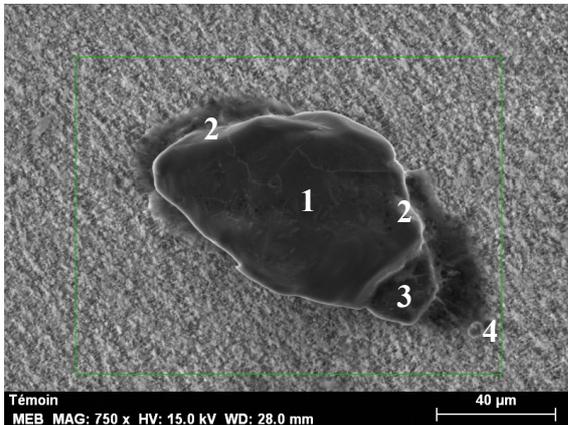


Figure V-55: Membrane surface after RO Retentates (x 750)

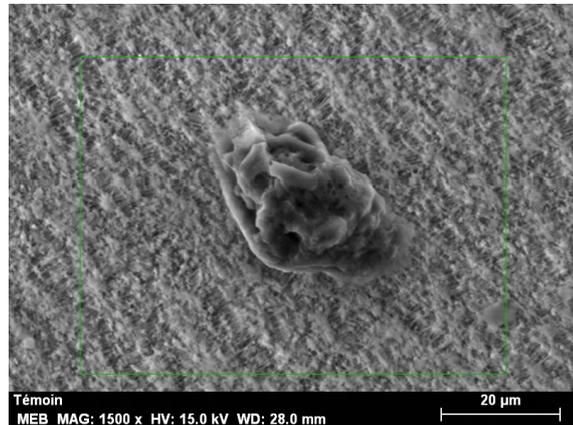


Figure V-56: Membrane surface after RO Retentates (x 1 500)

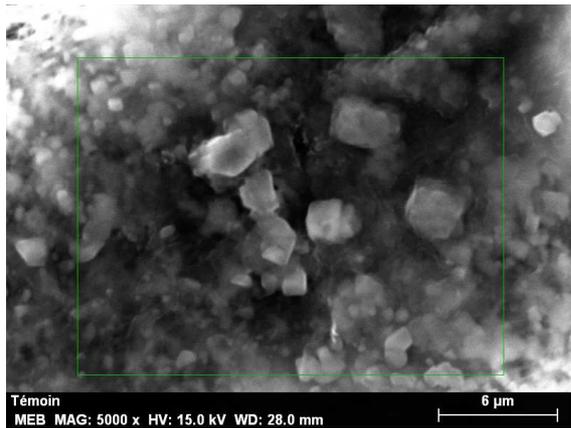


Figure V-57: Membrane surface after RO Retentates (x 5 000)

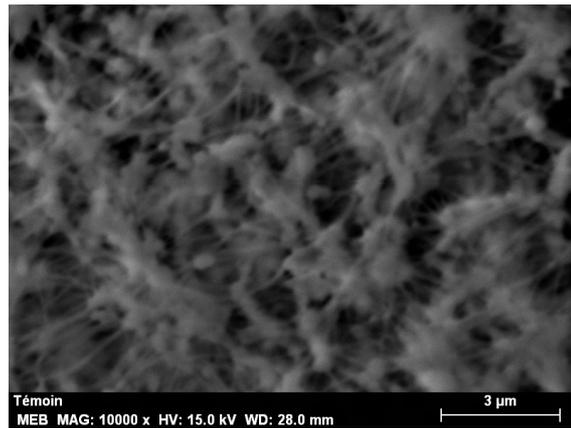


Figure V-58: Membrane surface after RO Retentates (x 10 000)

4-Conclusion

To conclude this paper, a simulation of an industrial use of the VMD to further concentrate RO retentates was performed. A 40 000 m³.d⁻¹ RO plant was simulated with a 40 % recovery factor and a 38.9 g.L⁻¹ feed seawater. It was considered that the VMD over-concentrates RO retentates in a batch circulation during 1 h up to about 300 g.L⁻¹ concentration in given operating conditions ($P_p = 6\ 000\ \text{Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$ and $Re = 4\ 000$). For an industrial desalination plant, a batch reactor will not be used but working in batch reactor (like at the experimental laboratory-scale reactor) allow the extrapolation of the results at a larger scale. Permeate flux variation during concentration was calculated using the decline of the apparent Knudsen permeability given by Equation V-4. Table V-8 summarizes simulation results from the SWRO alone and the SWRO coupled with VMD to concentrate the RO retentates. Figure V-59 shows the variations of the permeate flux and the concentration for the VMD process during this 1 h operation.

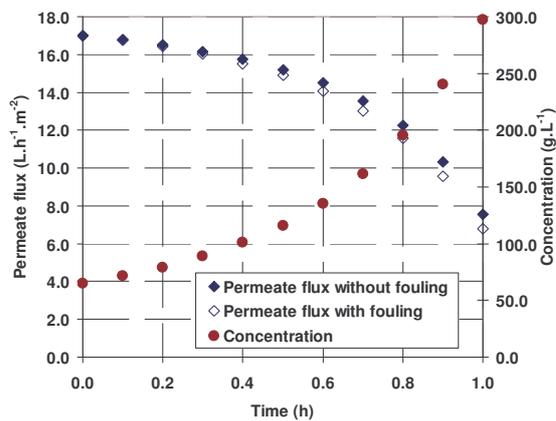


Figure V-59: Batch VMD of RO retentates

RO	RO water production (m ³ .h-1)	1667
	Water recovery factor (%)	40
	Feed seawater flow (m ³ .h ⁻¹)	4167
	Seawater concentration (g.L ⁻¹)	38.9
	RO retentates to be treated (m ³ .h ⁻¹)	2500
	RO retentates concentration (g.L ⁻¹)	64.8
VMD coupled to RO	VMD water production (m ³ .h ⁻¹)	2047
	Water recovery factor (%)	89.1
	VMD retentates (m ³ .h ⁻¹)	453
	VMD retentates concentration (g.L ⁻¹)	297.4

Table V-7 Results of simulation of the coupling of RO and VMD

With SWRO coupled with VMD, the water recovery increases from 40 to 89.1 % and the brine volume can be reduced by a 5.5 factor. The seawater was concentrated 7.6 times and the part of the water production by VMD is more important than the one by RO.

Table V-8 Results of simulation of the coupling of RO and VMD

	SWRO	SWRO + VMD
Water production (m³.h⁻¹)	1 667	3714
Water recovery factor (%)	40	89.1
Feed seawater flow (m³.h⁻¹)	4 167	4167
Seawater concentration (g.L⁻¹)	38.9	38.9
Retentate flow (m³.h⁻¹)	2 500	453
Retentate concentration (g.L⁻¹)	64.8	297.4

The SWRO desalination is limited by the operating pressure that must overcome the osmotic pressure. This osmotic pressure increases with feed salt concentration. As a consequence, the water recovery factor is limited which limits the water production capacity and the brines volume cannot be reduced which causes negative environmental impact when they are rejected in the seawater.

On the basis of simulation and of experiments at lab-scale, VMD has proven to be useful to concentrate the RO retentates. With correctly chosen operating conditions (low permeate pressure, high temperatures, hydrodynamic feed flow at the beginning of turbulent regime) and a permeable membrane, high permeate fluxes can be obtained even for high salt concentrations. For a 6 000 Pa permeate pressure, 50°C temperature and 4 000 Re, permeate flux ranges from 17 L.h⁻¹.m⁻² to 7 L.h⁻¹.m⁻² during the concentration of RO retentates from 64 g.L⁻¹ to 300 g.L⁻¹ without a too high energy consumption if energy recovery systems are used for permeate condensation. On contrary to RO, temperature and concentration polarisation have nearly no effect on the permeate flux even for the high salt concentrations. However, they induce the salt precipitation on the membrane surface. Indeed, scaling occurs in vacuum membrane distillation but its impact on the permeate flux is very limited. VMD can so be operated at high salt concentration, up to 300 g.L⁻¹. Important membrane areas are kept free of fouling. The main salts responsible of the scaling are the calcium crystals such as calcium carbonate and calcium sulphate which have the lower solubility. Other salts also precipitate even though they have a higher solubility, as NaCl salts. Mixture of different crystals are also often found on membrane surface. A possible way to prevent this scaling is to remove the calcium before the VMD treatment. Another way can be an acidification of the solution to increase calcium carbonate solubility. Nevertheless, in all the cases, scaling is only a surface and a reversible scaling that can be easily removed by a simple water washing. The concentration of organic matter is too low to show an impact on permeate flux at the time scale of a few hours or days but its impact on membrane hydrophobicity and wetting for long term operation must be studied carefully.

VMD is an interesting and promising solution to reduce drastically RO brines volume (by 5) and to increase water global recovery factor. Long-term experiments still need to be performed to check fouling, scaling and wetting phenomena on long time and to test pretreatments to prevent calcium carbonate formation or to precipitate salts rather in the feed than at the membrane. Coupling VMD and RO to treat RO retentates must then be extrapolated and optimized at industrial scale on real SWRO desalination plant.

Chapitre VI Dessalement direct de l'eau de mer par DMV

VI.1 Introduction

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la DMV peut permettre de traiter les concentrats d'osmose inverse en augmentant la concentration de ces saumures à des valeurs proches de la saturation en sels. Les volumes de rejets sont ainsi réduits et le couplage des deux procédés OI + DMV permet d'obtenir un taux de conversion global très élevé. D'autre part, la DMV peut également servir à traiter directement l'eau de mer et ainsi remplacer le procédé d'osmose inverse pour de petites installations de dessalement. Cette solution a déjà été étudiée pour le dessalement d'eau de mer par DCMD ou pour le dessalement par VMD de solutions synthétiques contenant certains des sels présents dans l'eau de mer (principalement le NaCl). Elle a ainsi montré un intérêt potentiel mais le point limitant reste la consommation énergétique du procédé de DMV par rapport à l'OI. Ce point sera étudié dans le chapitre suivant en étudiant la faisabilité du couplage de la DMV avec l'énergie solaire.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le dessalement par DMV pour une eau de mer réelle en provenance de Méditerranée afin de confirmer les performances du procédé dans des conditions d'eau de mer réelles et d'étudier donc le possible colmatage de la membrane. Trois différentes membranes ont été utilisées: Fluoropore ($3,26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$), Durapore ($2,29 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$) et GVS PVDF ($2,27 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

Le chapitre présentera les parties suivantes:

- (i) Simulations de l'influence des conditions opératoires (pression de perméat, température d'alimentation et régime hydrodynamique) avec les membranes utilisées dans cette étude.
- (ii) Expériences de courte durée (échelle quelques heures) avec des eaux de mer réelles à différentes températures et pressions de vide.
- (iii) Expériences de plus longue durée (jusqu'à huit heures) avec des eaux synthétiques et réelles pour déterminer la présence de colmatage.
- (iv) Autopsie des membranes usagées afin d'obtenir des informations sur la répartition et la nature du colmatage (principalement pour les cristaux).

VI.2 Extrait de l'article Vacuum membrane distillation for direct seawater desalination as a stand alone process: Study of operating condition and fouling

VMD can be used to further concentrate RO retentates or for the direct desalination of seawater and so to replace the RO process or conventional distillation as a stand-alone process for small desalination plants. This solution has already been studied for DCMD with real seawater [Bandini et al. 1997, Alkaibi & Lior 2005, Xu et al. 2006] or for VMD with synthetic solutions containing only a part of the salts present in seawater (mainly NaCl) [Wirth & Cabassud 2002]. These studies have indicated the potential of VMD for seawater desalination.

The aim of this paper is to study desalination by VMD for seawater from the Mediterranean Sea in order to confirm the choice of the operating conditions and to examine the effect of membrane fouling with real seawater. A further paper will focus on the coupling of VMD with solar energy. In the present work, results are based on both experiments and simulations. Three different flat-sheet polymeric membranes have been used: Fluoropore ($3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$), Durapore ($2.29 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$) and GVS PVDF ($2.27 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

The following steps will be introduced:

- (i) Simulations to determine the influence of operating conditions (permeate pressure, feed temperature, and hydrodynamics) on the permeate vapour flux, for the membranes that will be used for experimentation.
- (ii) Short-term experiments with actual seawaters at different temperatures and vacuum pressures.
- (iii) Medium-term experiments with synthetic and real seawaters to investigate the presence and influence of fouling (scaling and biofouling)
- (iv) Autopsy of membranes in order to obtain information on the homogeneity and mineral nature of fouling (mainly crystals)

3. Results and discussions

3.1 Expected influence of the operating conditions on permeate flux, on the basis of computations

The choice of the membrane is very important in seawater desalination by VMD [Cabassud & Wirth 2003]. Figure VI-1 shows results of the variation of the permeate flux with the membrane Knudsen permeability for a seawater solution concentration (39 g.L^{-1}) and for given operating conditions. It must be noted that all the membranes used in this study have a quite similar permeability in an intermediate range ($10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$). More permeable membrane will allow much higher permeate flux.

Using the VMD modeling, simulations of the operating conditions (permeate pressure, feed temperature and hydrodynamics) were performed for a seawater salt concentration. Each parameter was varied in a wide range: permeate pressure (100 to 10 000 Pa), feed temperature

(20 to 70°C) and Re (700 to 7000). As an example, results obtained for the Fluoropore membrane are presented. Results are shown in terms of permeate flux and of specific energy requirement. Energy requirements are composed of three terms: vacuum energy (to reach the permeate pressure), heat energy (to heat the feed seawater) and circulation energy (to circulate the feed seawater and create mixing). The specific energy requirement represents the quantity of energy to be provided to the membrane system per m³ of produced water. It must be noted that the energy requirement is different from the energy consumption. Indeed, some energy recovery systems, like the condensation of the permeate, have not been taken into consideration. Figure VI-2, Figure VI-3 and Figure VI-4 present the results respectively for a variation of permeate pressure, of feed temperature and of Re number.

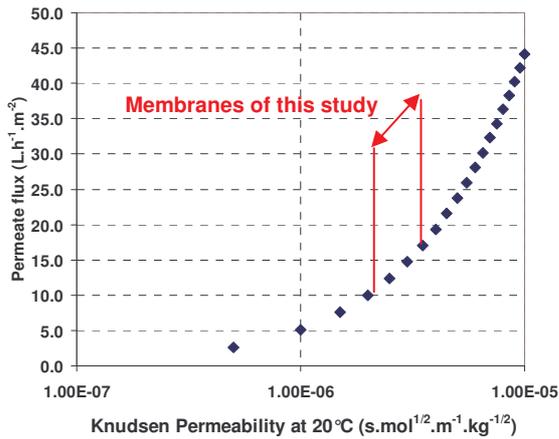


Figure VI-1: Variation of permeate flux vs. Knudsen permeability
($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re=4\ 500$)

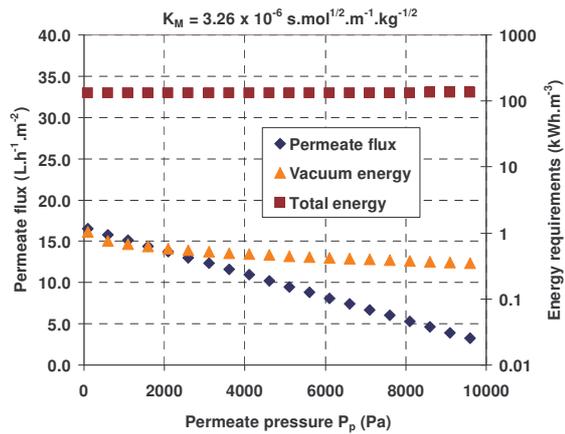


Figure VI-2: Variation of permeate flux and energy requirements vs. permeate pressure P_p
($T_f = 50^\circ\text{C}$, $Re = 4\ 500$)

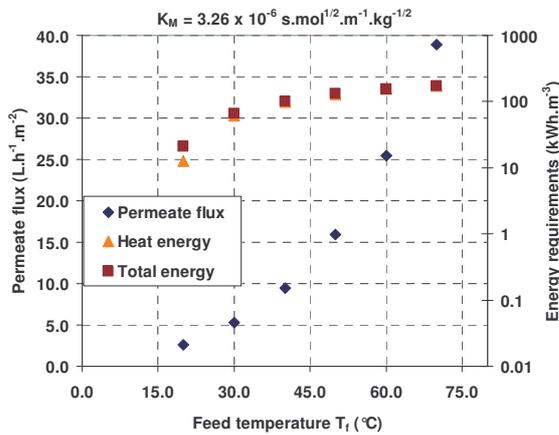


Figure VI-3: Variation of permeate flux and energy requirements vs. feed temperature T_f
($P_p = 500 \text{ Pa}$, $Re = 4\ 500$)

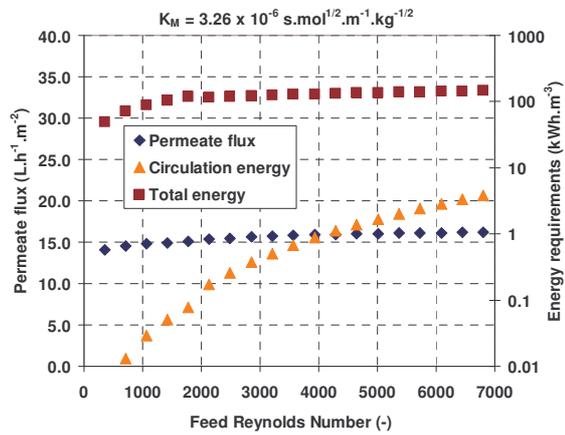


Figure VI-4: Variation of permeate flux and energy requirements vs. feed Reynolds number
($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 50^\circ\text{C}$)

As expected, decreasing permeate pressure and increasing feed temperature allow higher permeate flux (Figure VI-2 and Figure VI-3) whereas variation of Reynolds number (i.e. feed flow turbulence) has virtually no effect on the permeate flux (Figure VI-4). This last point confirms that concentration and temperature polarisation can be neglected for salinity of seawater and for the range of membrane permeability used in this study. Finally, it must be

noted the importance of the heat energy requirement in the total energy requirement (Figure VI-3). This confirms the interest to use alternative source of energy to reduce the energy cost. This aspect will be developed in a further paper.

It must be pointed out that these simulations are based on a model that does not take into consideration an eventual fouling by salt precipitation, biofilm development, adsorption or deposit. The objective of the following experiments with actual seawaters is to determine if these fouling mechanisms are limiting or not.

Three types of experiments will be presented in the following section: short-term experiments in a static batch VMD cell, unsteady-state experiments in a tangential module and steady-state medium-term experiments.

3.2 Influence of temperature during VMD of real seawater without mixing

Preliminary experiments were performed for VMD treatment of real seawater in an unstirred batch VMD cell with a small membrane surface area of 9.62 cm². Two sets of experiments are presented for two different membranes (Durapore and Fluoropore). For each set of experiments, the membrane was used three times and was rinsed with osmosis water between each experiment. Before each experiment, seawater was heated to a given temperature and fed into the cell. During the experiment, the temperature slowly decreased due to natural cooling whereas the permeate pressure was fixed. Figure VI-5 and Figure VI-6 present time variations of the operating temperature and pressure, respectively for the Durapore and Fluoropore membrane and for the three experiments in each set of experiments (1, 2, 3). These figures show the similar variation of the temperature for all the experiments. Although permeate pressure was fixed at the beginning of experiment, it varies when the temperature decreased due to the limitations of the vacuum pump. Indeed, when the feed temperature decreases, the permeate flux is reduced and so the vacuum pump can reach lower pressures. Figure VI-7 presents time variation of the permeate flux. Similar information is shown on Figure VI-8 with the time variation of the permeate production. For these experiments, feed concentration only varied from 39 to 42 g.L⁻¹ and thus the time variation of the inlet concentration was neglected.

Although permeate pressures reached for the Durapore membrane are slightly lower, permeate flux and permeate production for the Durapore membrane are lower because of the lower Knudsen permeability of the membrane. The permeate flux results are very close for each experiment within the same set of experiment. It seems that no irreversible fouling was observed even in unfavourable conditions without stirring. Indeed, the simple water rinsing between each experiment was efficient.

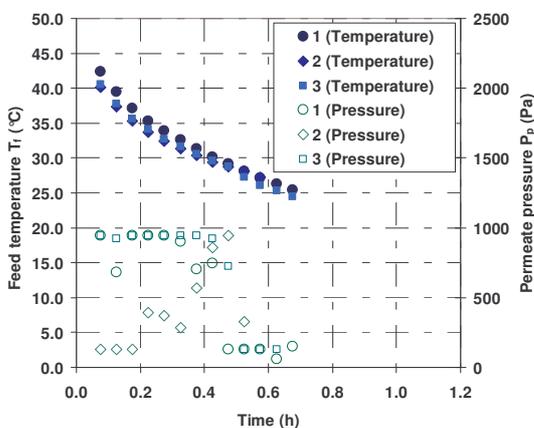


Figure VI-5: Time variation of operating conditions (Durapore)

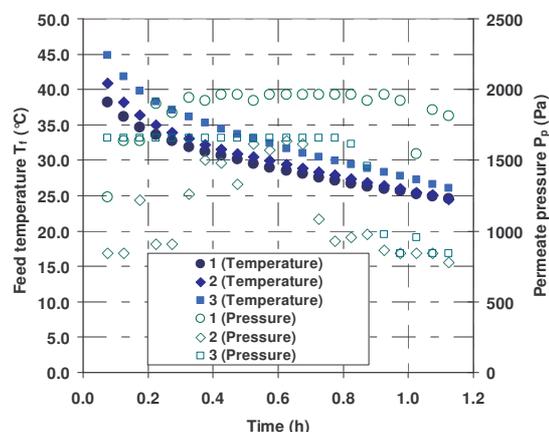


Figure VI-6: Time variation of operating conditions (Fluoropore)

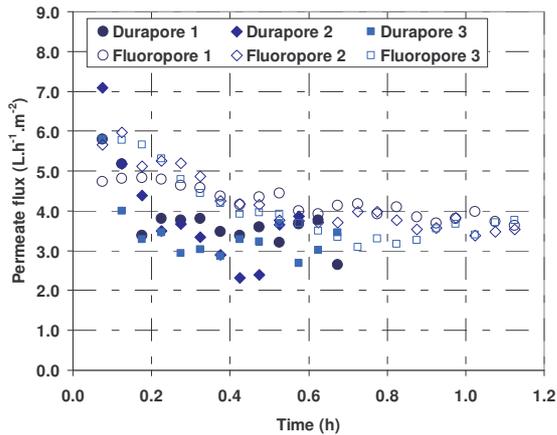


Figure VI-7: Time variation of permeate flux

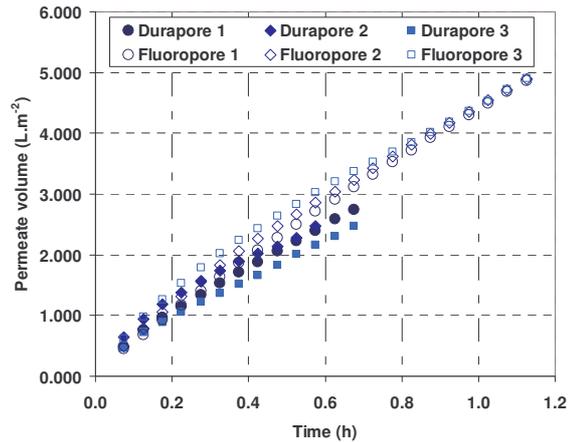


Figure VI-8: Time variation of permeate volume

These first preliminary experiments were performed in a batch VMD cell without any mixing or feed seawater circulation. No apparent changes in the permeate flux occurred due to a fouling.

3.3 Influence of temperature during VMD of real seawater with stirring (Unsteady state)

In order to quantify the variation of the permeate flux with temperature and the possible existence of an unsteady state, further experiments were performed with Fluoropore flat-sheet membranes in a membrane module of 57.7 cm². In this module the feed is circulated.

Three experiments are presented (Figure VI-9, Figure VI-10, Figure VI-11). The three experiments have different ranges of temperature; with some temperatures constant-level in order to study the unsteady state and the attainment of steady state:

- Experiment 1: initial temperature at 25°C for 0.4 h then range of temperature from 25°C to 53°C during 2.3 h. A 0.5 h stop of the experiment was performed at 1.4 h. $K_M = 3.83 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$
- Experiment 2: range of temperature from 26 to 58°C for 3.5 h with a 0.35 h level at 30°C, a 0.3 h level at 38°C. The temperature was then progressively increased. Same membrane as previously.
- Experiment 3: range of temperature from 21 to 43°C for 1.5 h with a 0.3 h level at 26°C. $K_M = 3.08 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$

Figure VI-9, Figure VI-10, Figure VI-11 show the variations of temperature when the permeate pressure was fixed at the beginning of the experiments. Feed velocity in the membrane module was fixed to 1.19 m.s⁻¹ corresponding to Re in the range 3000-4000 depending on the temperature. Due to the limitation of the vacuum pump, permeate pressure increases when the temperature, and thus the flux, increases. Figure VI-12 presents the variation of the permeate pressure with temperature. As expected, the permeate pressure variation depends only of the feed temperature and presents nearly the same variation for the three experiments. Experimental results can thus be compared with each other.

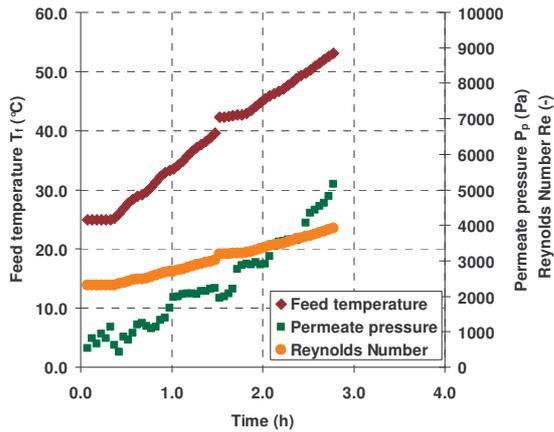


Figure VI-9: Variation of operating conditions in unsteady-state (Experiment 1)

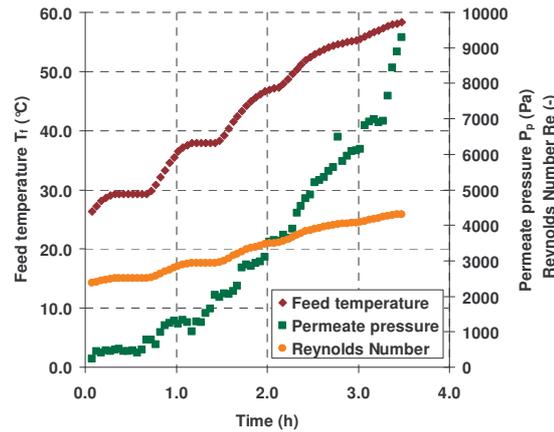


Figure VI-10: Variation of operating conditions in unsteady-state (Experiment 2)

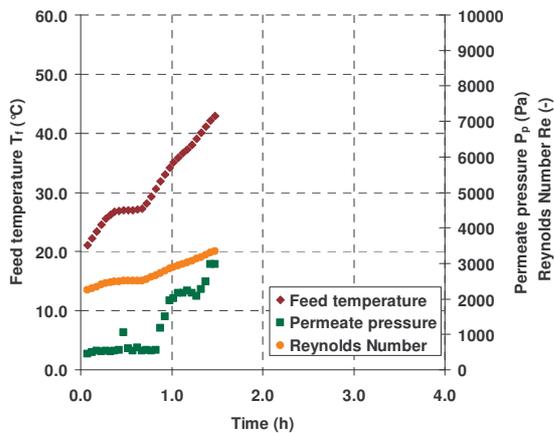


Figure VI-11: Variation of operating conditions in unsteady-state (Experiment 3)

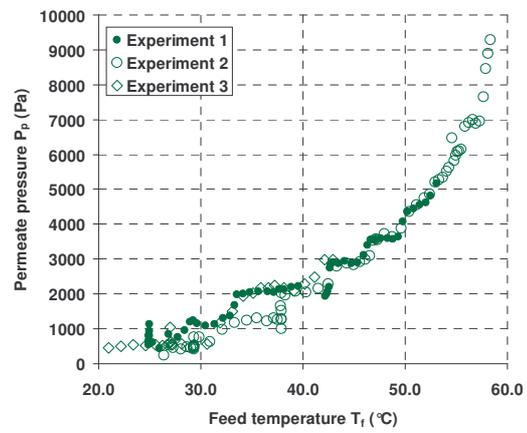


Figure VI-12: Variation of the pressure with the temperature

Figure VI-13 and Figure VI-14 show the variation of the permeate flux for the three experiments, as a function of time and temperature respectively. The permeate flux increases with time because of the increasing temperature. It seems to stabilize when the temperature stabilizes. Permeate flux reached $13 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ for a 58°C temperature. Some differences exist between Figure VI-13 and Figure VI-14. Indeed, time variation of the temperature was not the same for the three experiments. Figure VI-14 allows the comparison of the experiments in term of permeate flux versus temperature. Variations of permeate flux are very similar for the three experiments. However, a slight difference can be observed at low temperatures ($< 45^\circ\text{C}$) for the Experiment 2 which presents a slight lower permeate flux. Figure VI-15 presents the variation of the permeate flux with the cumulate permeate volume per membrane m^2 . The Experiment 1 shows a slightly different trend to behaviour from the other experiments and presents lower flux at the same volume. It can be explain by a modification of the permeate pressure during the stop of this experiment.

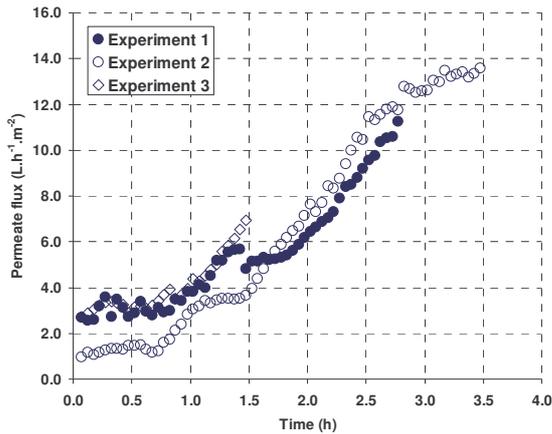


Figure VI-13: Variation of the permeate flux versus the time

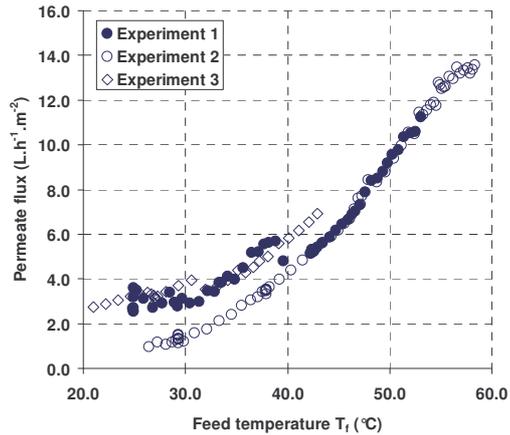


Figure VI-14: Variation of the permeate flux versus the temperature

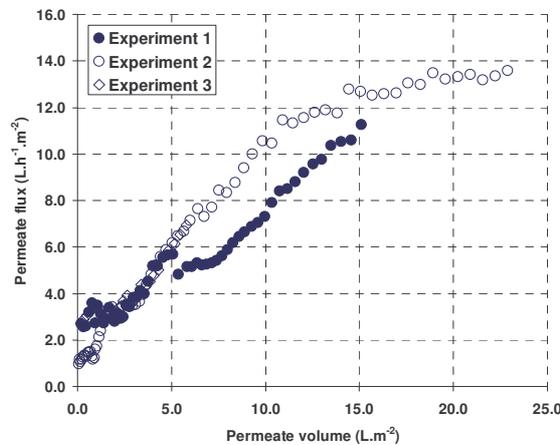


Figure VI-15: Variation of the permeate flux versus cumulate permeate volume per m²

As shown, an unsteady-state seems to exist during the heating of the feed water. Apparent Knudsen permeability can vary until reaching a constant value. The following experiments will focus on the steady-state operational regime in order to study the possible fouling.

3.4 Study of scaling in the case of synthetic seawater

A 6 hour experiment was performed with synthetic seawater containing only the mineral components of seawater (Figure VI-16). Operating conditions were a 49.6 °C feed temperature and a 3 800 Reynolds Number in steady state. Permeate pressure varied between 5 000 and 5 900 Pa. An initial permeate flux of 9.5 L.h⁻¹.m⁻² was obtained. Figure VI-17 presents time variation of the permeate flux. Figure VI-18 shows the permeate flux normalized by the initial flux. It remains constant during all the experiments.

Generally, during VMD experiments, variations of permeate flux can have three explanations: the changes in the permeate pressure, the changes in the feed water vapour partial pressure and the changes in the membrane properties by a possible fouling.

The changes in the feed water vapour partial pressure are caused by a change in the temperature or of the concentration of the feed solution. An increase of the feed concentration is due to the removal of permeate. Increasing seawater concentration decreases the water molar fraction X_{water} and the feed water activity coefficient α_{water} . Permeate flux J_{water} is thus reduced when the transmembrane vapour pressure difference decreases.

The modification of the membrane properties (pore size, porosity, hydrophobicity...) can be caused by membrane fouling for example due to a scaling. In order to isolate these two phenomena, a new Knudsen permeability, called the apparent Knudsen permeability, was calculated for each time (Equation VI-1):

$$K_M = \frac{J_{water} \sqrt{M_{water}}}{(\alpha_{water} X_{water} P_{water}^* (T_m) - P_p)} \tag{VI-1}$$

It uses the experimental data with some hypothesis:

- T_m is equal to feed bulk temperature T_f (no temperature polarisation effects)
- X_{water} is not experimentally measured but calculated by mass balance using cumulate permeate volume measurements.
- X_{water} close to the membrane surface is equal to X_{water} in the bulk (no concentration polarisation effects).
- α_{water} is calculated with the PHREEQC software and the VMD model.

In the experiment, no effect of the concentration of the feed water or of fouling was observed on the permeate flux (Figure VI-18). Only a slight decrease was noted at the end of the experiments which seems to correspond to a decrease of the permeate pressure. In order to confirm this, the apparent Knudsen permeability was represented on Figure VI-19. Knudsen permeability is constant during all the experiment which confirms the absence of any fouling. Membrane surface was also observed after the experiment (Figure VI-20) and shows nearly no precipitation or fouling on the membrane surface. Only very few crystals were observed on the membrane surface.

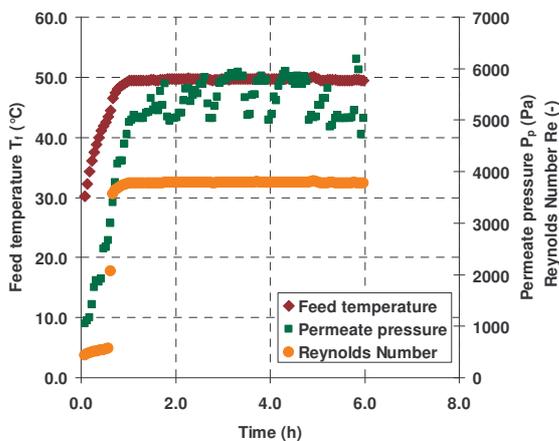


Figure VI-16: Time variation of operating conditions

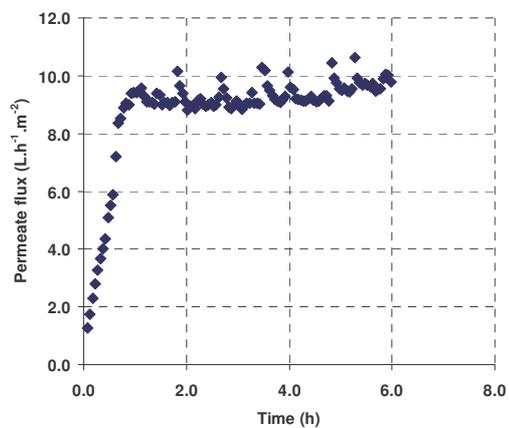


Figure VI-17: Time variation of permeate flux

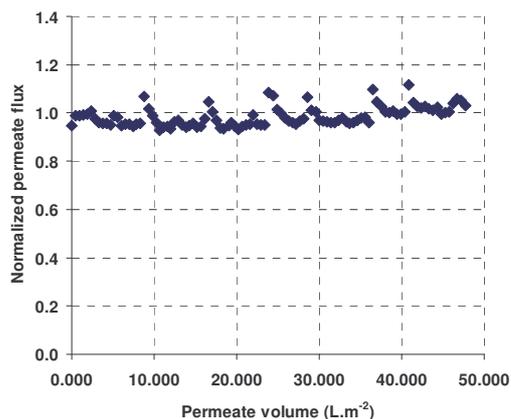


Figure VI-18: Variation of the normalized permeate flux versus cumulate permeate volume per m²

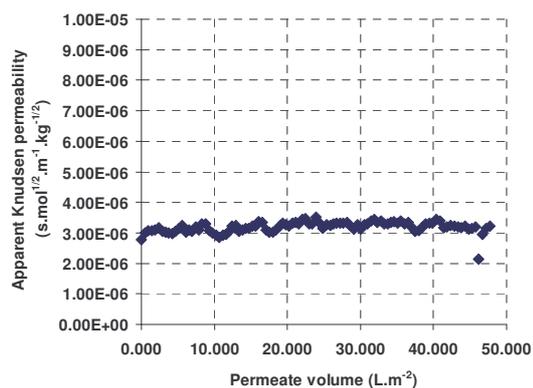


Figure VI-19: Variation of the apparent Knudsen permeability versus cumulate permeate volume per m²

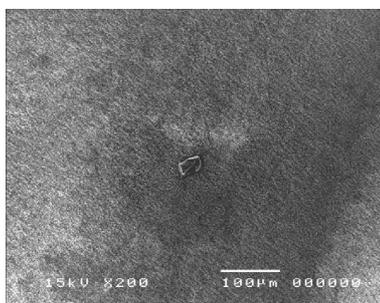


Figure VI-20: Membrane surface after experiment (x 200)

This first experiment carried out with synthetic seawater, containing only the mineral components, seems to confirm the absence of fouling in the VMD at the time-scale of our experiments (6 hours). However, long term experiments with real seawater are needed to confirm this.

3.5 Study of fouling in the case of a real seawater

Different experiments with real seawater were then carried out. The first two presented here were carried out at a low temperature (27°C) and at a low permeate pressure (between 100 and 1 000 Pa) for two different membranes. Although permeate pressure was low, the temperature was also low and did not allow a high permeate flux. Variations of operating conditions are represented on Figure VI-21 and Figure VI-22 respectively for the Fluoropore and GVS PVDF membranes respectively. Figure VI-23 and Figure VI-24 show respectively the variation of the normalized permeate flux and of the apparent Knudsen permeability versus the permeate volume for these two experiments. A permeate flux of only 1.5 L.h⁻¹.m⁻² and 2.1 L.h⁻¹.m⁻² was obtained for the Fluoropore and GVS PVDF membranes. Furthermore, an important decrease of the permeate flux and of the apparent Knudsen permeability is observed (33 %) which seems to indicate fouling of the membrane. The apparent Knudsen permeability seems to reach a stable value at the end of the experiment ($7.0 \times 10^{-7} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$). These operating conditions are not favourable to the process. It must also be noted that the initial permeability are much lower than Knudsen permeability measured by vapour permeation before the experiments. This can be due to the errors in measuring low permeate vapour pressures.

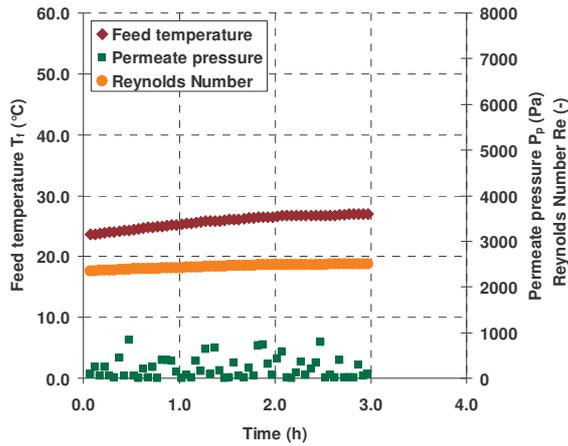


Figure VI-21: Time variation of the operating conditions for the Fluoropore experiment

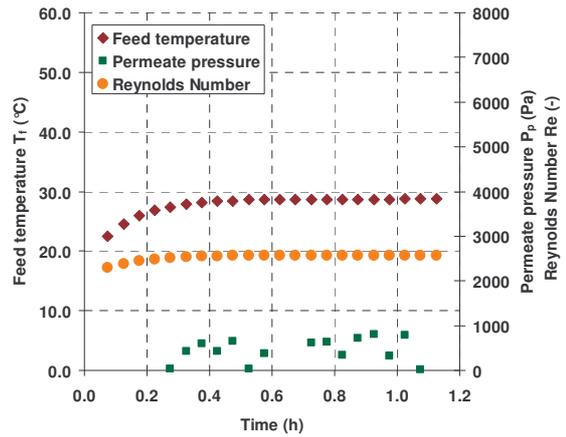


Figure VI-22: Time variation of the operating conditions for the GVS PVDF experiment

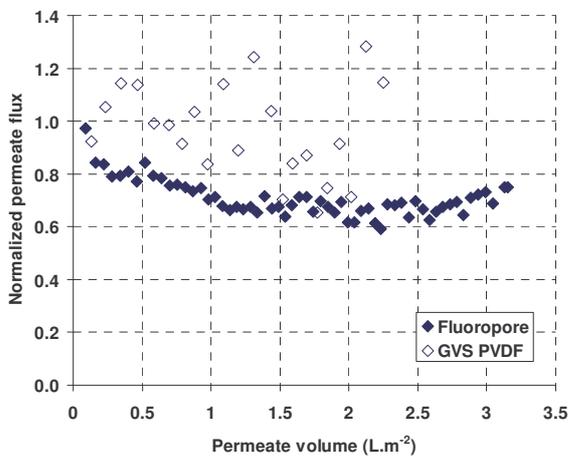


Figure VI-23: Variation of permeate flux versus permeate volume

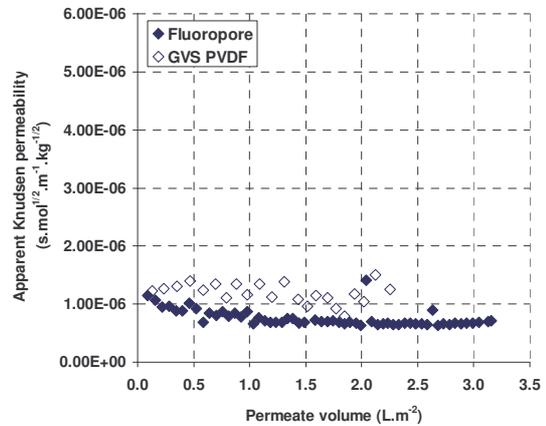


Figure VI-24: Variation of the apparent Knudsen permeability versus permeate volume

New experiments were then performed at higher temperature (51°C) for the Fluoropore membrane at a 9000 Pa (Figure VI-25) and a 7000 Pa (Figure VI-26) permeate pressure for respectively an initial permeate flux of 7.6 and 10.1 L.h⁻¹.m⁻². Figure VI-27 and Figure VI-28 show respectively the variation of the normalized permeate flux and of the apparent Knudsen permeability versus the permeate volume for these two experiments. Two accidental increases of the permeate pressure were observed on the experiment at 9000 Pa which induces a drastically decreasing of the permeate flux. Apart from these incidents, the permeate flux is constant for the duration of the experiment. In the same way, no changes in the apparent Knudsen permeability were observed during the experiments, especially for the experiment at 7000 Pa which has no accidents.

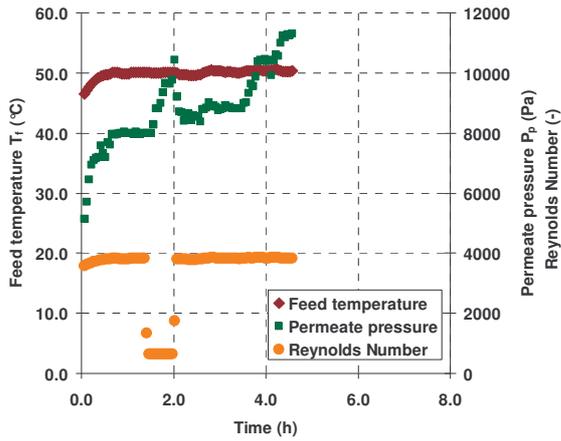


Figure VI-25: Time variation of the operating conditions for the Fluoropore experiment

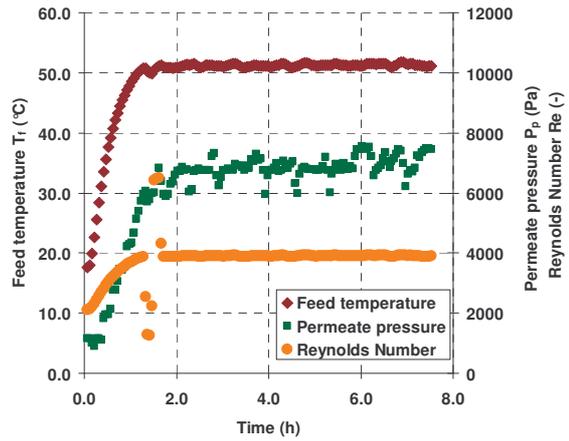


Figure VI-26: Time variation of the operating conditions for the Fluoropore experiment

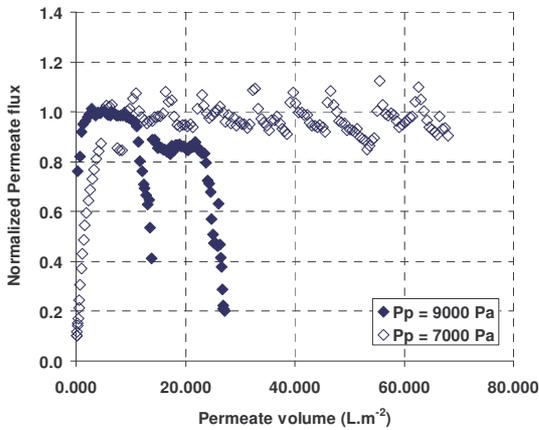


Figure VI-27: Variation of permeate flux versus permeate volume

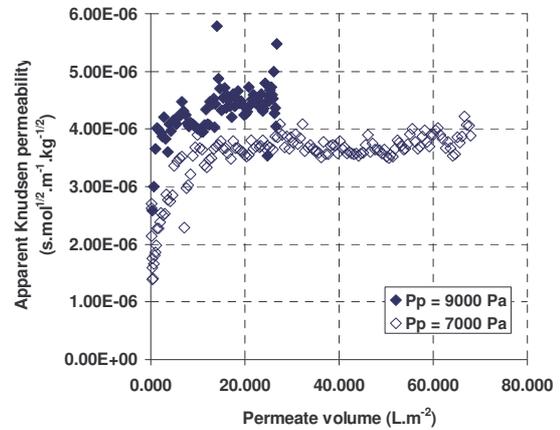


Figure VI-28: Variation of the apparent Knudsen permeability versus permeate volume

These observations seem to confirm the absence of fouling and of others limitations to the VMD permeate flux. Similar results were observed for the GVS PVDF membrane. Variation of the operating conditions are presented on Figure VI-29 whereas Figure VI-30 and Figure VI-31 show the variation of the normalized permeate flux and of the apparent Knudsen permeability versus the permeate volume respectively. Initial permeate flux was $8.3 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. The decreasing of the permeate flux observed on Figure VI-30 was only caused by the increase in the concentration of the feed seawater since no decrease is observed for the apparent Knudsen permeability.

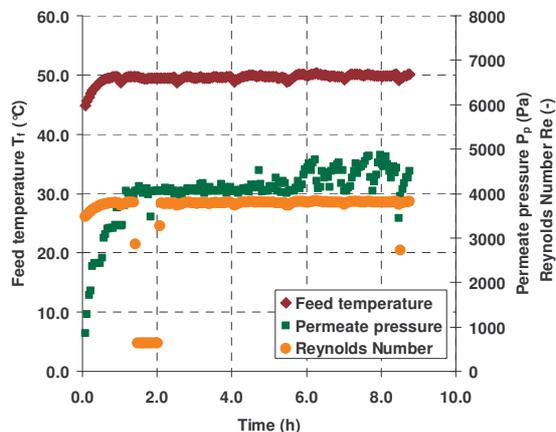


Figure VI-29: Variation of the operating conditions for the GVS PVDF experiment

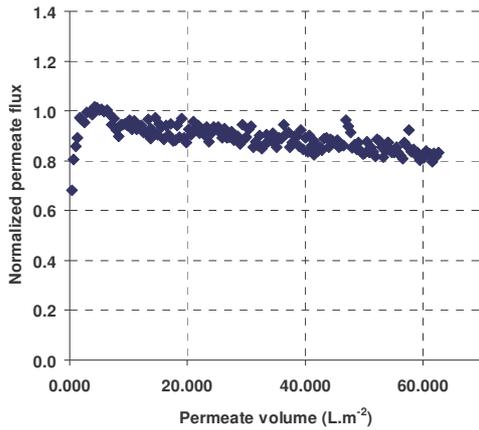


Figure VI-30: Variation of permeate flux versus permeate volume

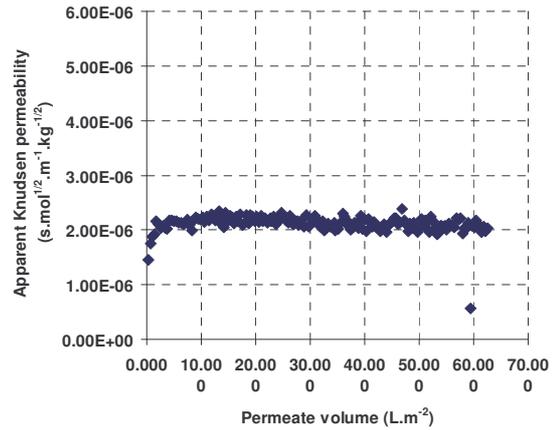


Figure VI-31: Variation of the apparent Knudsen permeability versus permeate volume

3.6 Autopsy of membrane surface

As previously seen, effects of fouling of the membrane were negligible on the permeate flux during the experiments. However, even if they are not limiting, some salts may have precipitated on the membrane surface or some organic matter can also have been deposited. Membrane surface analysis can be useful to identify this phenomenon. The following figures present membrane surface analyses for two membranes (after drying): a Fluoropore membrane (Experiment from Figure VI-26) and a GVS PVDF membrane (Experiment from Figure VI-29). Figure VI-32 and Figure VI-34 present the virgin membrane surface before any experiments respectively for the Fluoropore (Figure VI-32) and the GVS PVDF (Figure VI-34). Figure VI-33 and Figure VI-35 show the membrane surface after the experiment without rinsing them, respectively for the Fluoropore (Figure VI-33) and the GVS PVDF (Figure VI-35). Precipitation may also have occurred during the drying of membrane but this point was not considered here. The analysis of membrane surface reveals only few traces of all the components of seawater on all membrane surfaces. Large areas of the membrane are free of any salts.

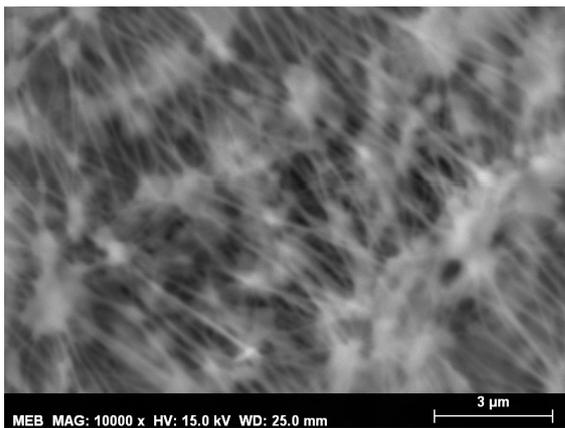


Figure VI-32: New Fluoropore Membrane (x 10 000)

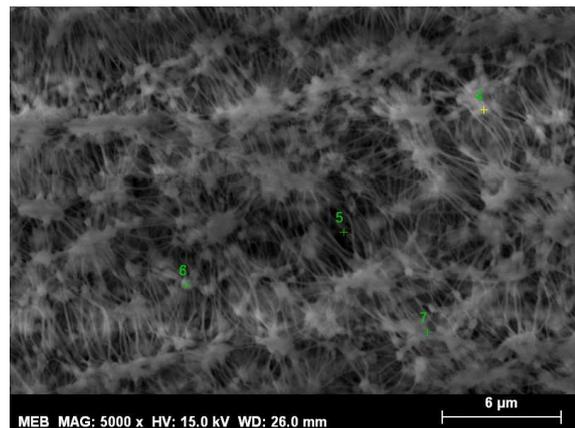


Figure VI-33: Fluoropore Membrane after experiments (x 5 000)

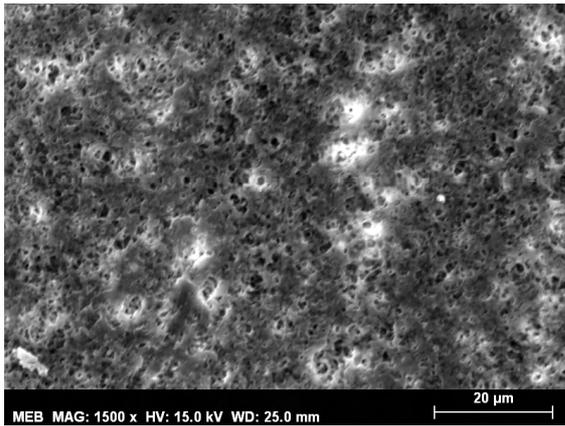


Figure VI-34: New GVS PVDF Membrane (x 1 500)

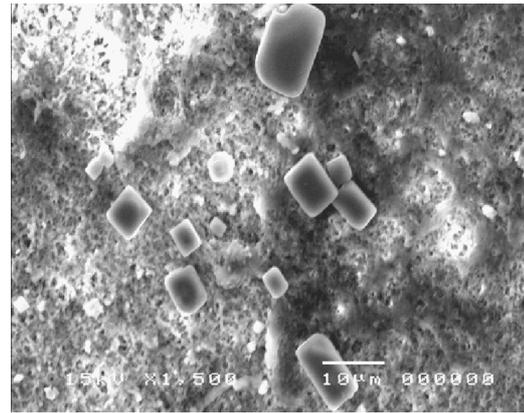


Figure VI-35: GVS PVDF Membrane after experiment (x 1 500)

Some large but infrequent crystals can also be observed (Figure VI-35). These crystals are of two categories. The first ones are cubic crystals (Point 1 on Figure VI-36) whereas the second ones seem more to be like snow flake (Point 2 on Figure VI-37). Cubic and flake crystals exist at different sizes (more than 5 µm on Figure VI-36 and 0.5 to 1 µm on Figure VI-38).

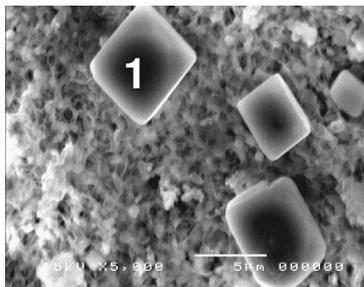


Figure VI-36: Cubic salt crystals (GVS PVDF x 5 000)

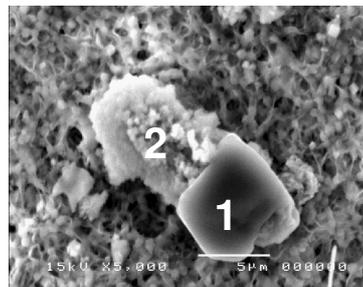


Figure VI-37: Snow flake and cubic salt crystals (GVS PVDF x 5 000)

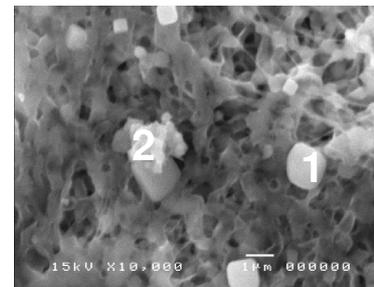


Figure VI-38: Snow flake and cubic crystals (GVS PVDF x 10 000)

Using EDS, cubic crystals are identified as NaCl crystals as expected (Figure VI-39 and Figure VI-40) whereas flake crystals are based on magnesium and oxygen with a small part of sulphur. They seem to be magnesium sulphate crystals. These two components have a higher solubility compared with other salts like calcium based salts (calcium sulphate or carbonate). However, their concentration is more important, which explains their precipitation whereas no calcium crystals were observed. Calcium precipitates with other components of seawater in mixed crystals (Figure VI-41).

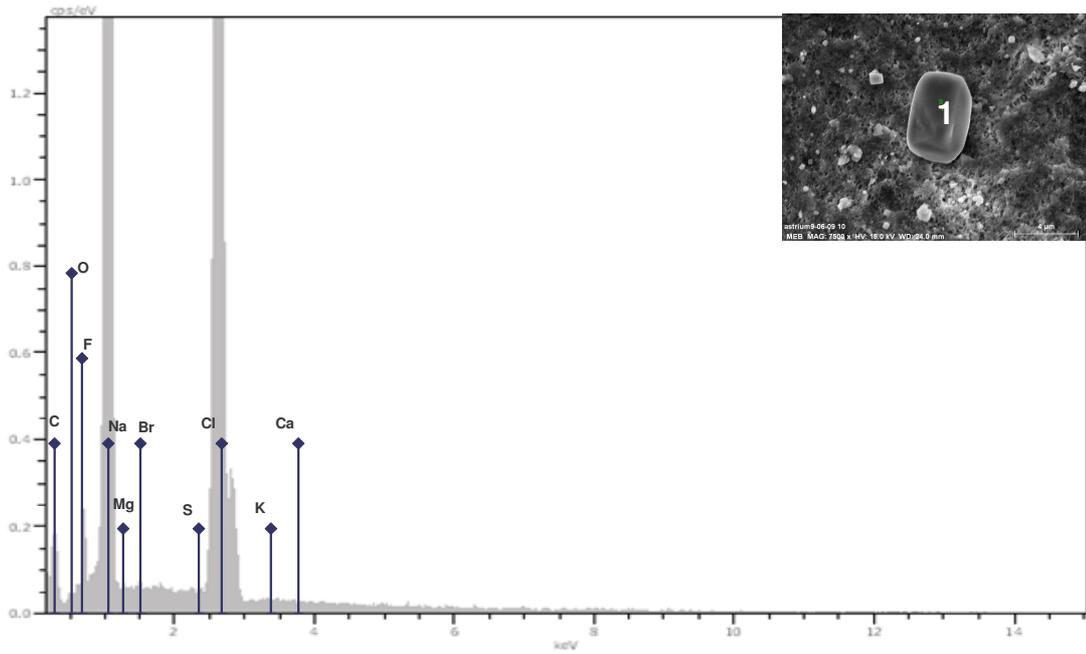


Figure VI-39: NaCl Crystals on GVS PVDF membrane surface (x 7 500)

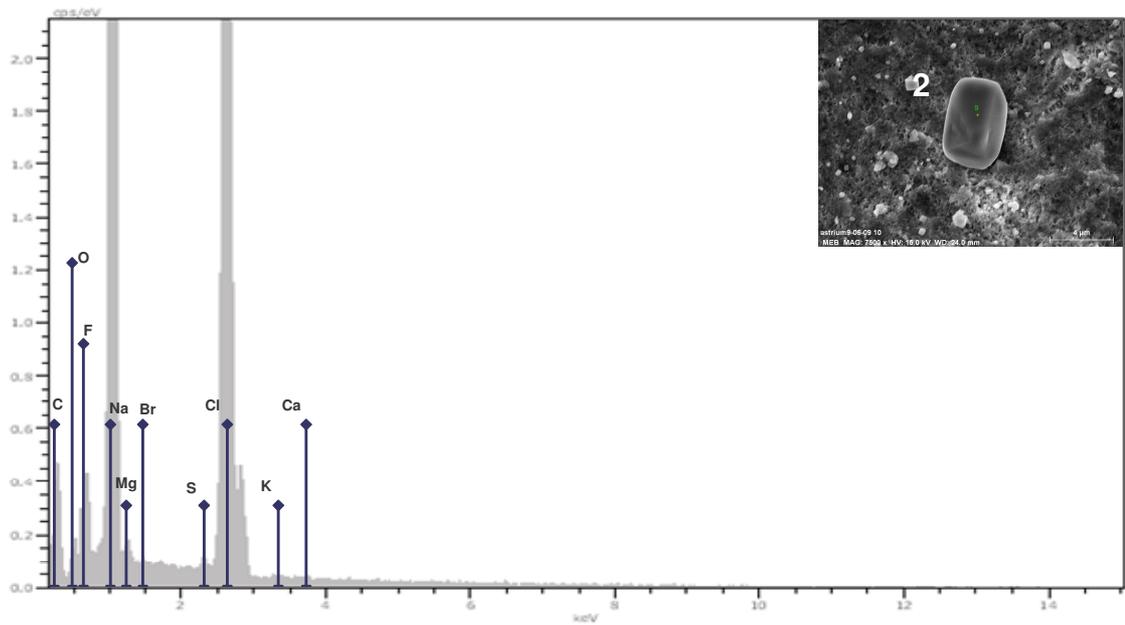


Figure VI-40: NaCl Crystals on GVS PVDF membrane surface (x 7 500)

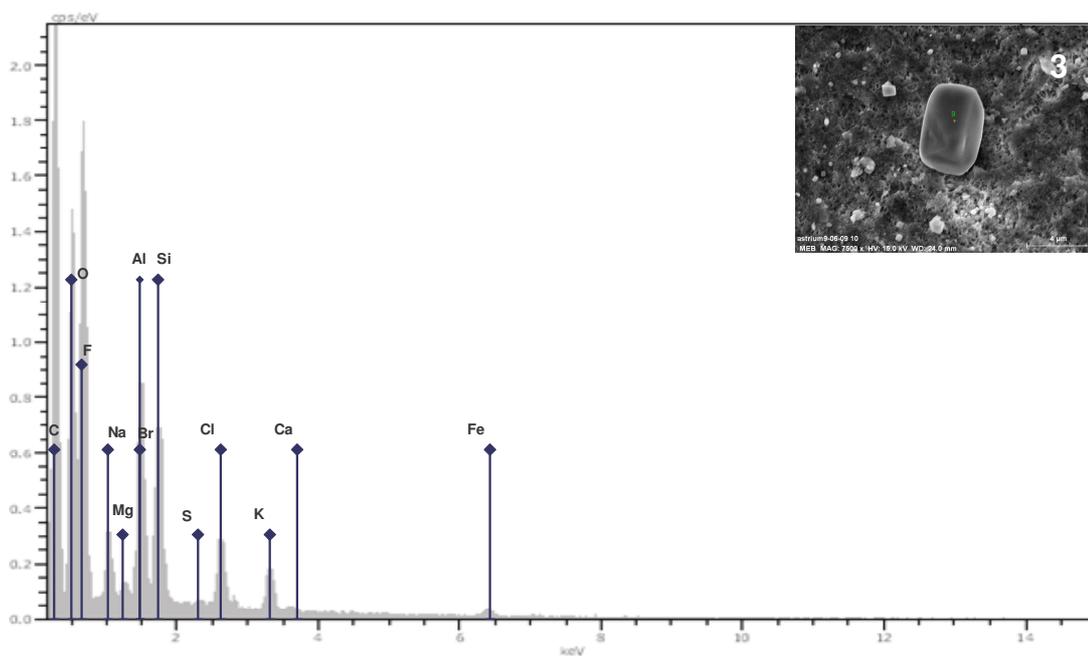


Figure VI-41: Mixed crystals on GVS PVDF membrane surface (x 7 500)

Some other compounds can also be observed on the membrane surface as shown on Figure VI-42. However these compounds are far rarer than salt crystals. An EDS analysis has identified the material as a carbon component with nitrogen in lower quantity. It can be assumed that it is organic matter. Organic matter has a very lower concentration compared to the salts (TOC = 1.49 mg.L⁻¹ and salt concentration = 39 g.L⁻¹). It can explain that nearly no organic matter was observed on the membrane surface.

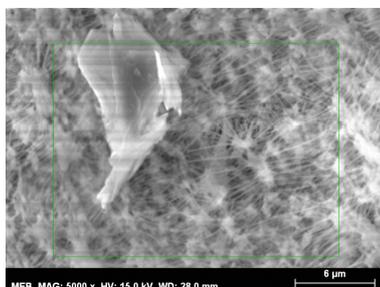


Figure VI-42: Organic matter (Fluoropore x 5000)

4-Conclusion

This paper presents study of real seawater VMD in terms of operating conditions and fouling. Interesting permeate fluxes (10-15 L.h⁻¹.m⁻²) can be reached even for low permeable membrane for well-chosen operating conditions (high temperature and low permeate pressure). Importance of the feed seawater Reynolds number is limited since no concentration and temperature polarisation effects are observed. Experiments with real seawater have been performed and have shown no decrease of the permeate flux due to an eventual fouling (organic, scaling, biofouling) over six hour experiments. Study of apparent Knudsen permeability has confirmed this observation. However, some salts precipitation occurred on membrane surface but its effect on permeate flux is nearly inexistent.

Compared to classic distillation desalination process, its advantage is that VMD can be operated at a lower temperature. Indeed, a 50°C temperature allow the VMD to achieve high permeate flux whereas distillation process needs a minimum 80°C temperature or more.

Moreover, salt precipitation seems not to be a limiting parameter in VMD whereas scaling is a really problem in classic distillation systems. Finally, a main advantage is the compacity of the membrane distillation process. For example, for a 1 000 m³ per day water production, membrane area is about 2 777 m², i.e. a 2.7 m² surface by water m³ per day whereas multi effect distillation needs 2.5 to 4 m² exchange surface by water m³ per day. Furthermore, the use of a hollow fibre module will considerably reduce volume occupied by the process. Indeed, a 2.7 m² surface can be reached with a small hollow fibre membrane module (with a 1.2 m length and a 9 cm radius) containing about 173 fibbers (of 1.7 mm radius).

VMD seems a very promising solution to direct desalination. However, an important issue to be considered is the specific energy consumption. Indeed, VMD requires an important energy input to heat the feed seawater. This aspect will be focused in a further paper.

Chapitre VII : Couplage de la DMV avec l'énergie solaire

VII.1 Introduction

Le dessalement direct de l'eau de mer par DMV est une solution qui s'est révélée intéressante. Cependant, un de ses inconvénients est l'importance de la demande énergétique. Cette demande est de trois types :

- i) l'énergie de vide pour générer la basse pression du côté perméat
- i) l'énergie de circulation pour faire circuler le liquide d'alimentation
- i) l'énergie de chauffe pour chauffer l'eau d'alimentation

Des systèmes de récupération d'énergie doivent ainsi impérativement être utilisés avec notamment la condensation de la vapeur du perméat. Cette étude ne prendra néanmoins pas en compte ces récupérations d'énergie.

La demande en énergie de chauffe représente plus de 98 % du total. Il convient donc de trouver des sources d'énergie renouvelable pour réduire cette consommation énergétique. La DMV peut ainsi être couplée avec l'énergie solaire. Des études ont déjà été faites en DM pour la coupler avec l'énergie solaire et notamment des collecteurs solaires thermiques. Cette étude se consacrera plus particulièrement sur la DMV qui n'a pas encore été étudiée.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le couplage de la DM avec l'énergie solaire pour la production d'eau par dessalement de l'eau de mer. Il se consacre uniquement à l'aspect DM et étudie l'influence de la configuration solaire sur la DMV. L'étude ne porte pas sur les procédés solaires en eux-mêmes.

Deux systèmes solaires vont être considéré et évalué à l'aide de simulations : soit l'énergie thermique est stockée et obtenue à l'aide d'un étang solaire à gradient de salinité (Salinity gradient solar ponds ou SGSP) soit le module membranaire est couplé avec des collecteurs solaires. Il résulte ainsi quatre configurations possibles :

- i) Configuration A : une membrane immergée dans le SGSP
- ii) Configuration B : un module membranaire alimenté par l'eau du SGSP
- iii) Configuration C : un module membranaire alimentée par une eau préchauffée par des collecteurs solaires thermiques.
- iv) Configuration D : un module membranaire couple avec un collecteur solaire thermique qui chauffe l'eau directement sur le module membranaire.

Ce chapitre se divise en trois parties extraites de la partie résultat d'une publication. La première partie concerne une membrane immergée dans le SGSP puis plus particulièrement dans la LCZ du SGSP. La seconde partie étudiera un module membranaire alimenté par l'eau d'un SGSP. Enfin, le couplage de la DMV et de collecteurs solaires thermiques sera analysé.

VII.2 Extrait de l'article *Vacuum membrane distillation and solar energy for direct seawater desalination as a stand-alone process*

Seawater desalination by VMD has been shown to be an interesting solution. However, one of the main drawbacks of the VMD for seawater desalination is the importance of the total energy requirement. These energy requirements are of three types (Figure VII-1):

- i) the vacuum energy requirement i.e. the energy requirement needed to impose the low pressure on the membrane permeate side;
- ii) the circulation energy requirement i.e. the energy requirement needed to circulate the seawater on the membrane feed side;
- iii) the heat energy requirement i.e. the energy requirement needed to heat the seawater on the membrane feed side.

The energy recovery must obviously be used in VMD. The main is the energy that can be recovered from the condensation of the vapour permeate. Other recovery system also exists. However, this study will not study this aspect to focus itself only on the energy requirement.

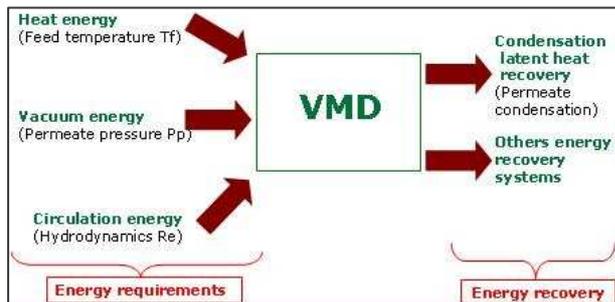


Figure VII-1 : Energy requirements in VMD seawater desalination

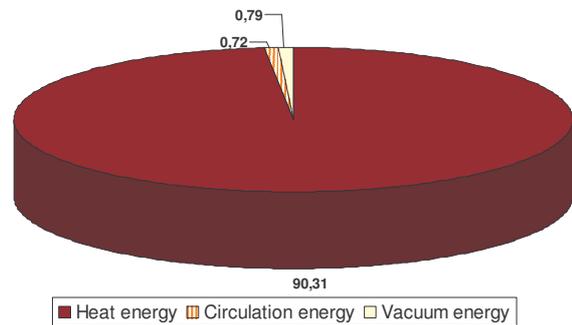


Figure VII-2 : Proportion of energy requirements in VMD seawater desalination (kWh.m^{-3}) ($P_p = 500 \text{ Pa}$; $T_{fi} = 30^\circ\text{C}$; $v_i = 1.19 \text{ m.s}^{-1}$)

Figure VII-2 represents an example of the proportion of these energy requirements for seawater desalination in given operating conditions. Heat energy requirement represents more than 98 % of the total energy requirements. For such a case, it would be interesting to find a renewable energy source to supply the heat energy requirement: in order to reduce the energy requirement, VMD can be coupled with solar energy systems. Some studies of coupling solar energy and MD have already been focused on but not for the VMD.

The objective of this paper is to study the coupling of membrane distillation system with solar energy for drinking water production from seawater. This paper focuses only on the membrane distillation aspect and the influence on the VMD of the configuration. It does not study the way to obtain the temperature needed for the membrane distillation.

Two solar systems will be considered and evaluated using a VMD modelling software. These two options are a system in which solar energy is stocked in a salinity gradient solar

pond (SGSP) or a system in which the membrane module is combined with solar collectors (SC). It results four configurations to couple VMD and solar technologies:

- i) Configuration A: a membrane module submerged in the SGSP (Figure VII-3)

In this configuration the feed seawater temperature and concentration are different according to the position (depth) of the module in the SGSP. In outside-inside membrane configuration, feed seawater temperature and concentration are thus different alongside the membrane: temperature and concentration longitudinal profiles exist. There is also a radial temperature and concentration lateral profiles caused by polarisation phenomena.

- ii) Configuration B: a membrane module fed by water taken from a SGSP (Figure VII-4)

In this configuration, the feed seawater temperature and concentration (T_{fi} and X_{fi}) are constant at the membrane inlet but different according to the sample position in the SGSP. Alongside the membrane, temperature and concentration profiles exist: radial and longitudinal profiles.

- iii) Configuration C : a membrane module fed by seawater heated by solar collectors (Figure VII-5)

In this configuration too, the feed seawater temperature and concentration (T_{fi} and X_{fi}) are constant at the membrane inlet. For the membrane module, this configuration is the same as the Configuration B. Alongside the membrane, temperature and concentration profiles exist: radial and longitudinal profiles.

- iv) Configuration D: a membrane module fed by seawater directly heated with solar captors on the membrane module (Figure VII-6).

In this configuration, there is no feed seawater temperature longitudinal profile. Because of heat conduction in feed water, there is a temperature radial profile added to the temperature radial profile due to polarisation phenomenon. Of course, there is also a concentration radial profile due to polarisation phenomenon and a concentration longitudinal profile. This configuration considers the membrane as a solar captor itself.

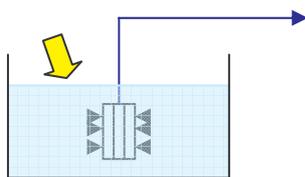


Figure VII-3 : Membrane module submerged in the SGSP (Configuration A)

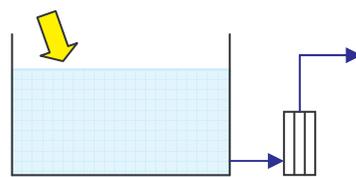


Figure VII-4 : Membrane module fed by water taken from the SGSP (Configuration B)

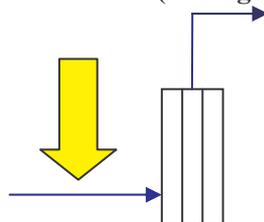


Figure VII-5 : Membrane module fed by water heated by SC (Configuration C)

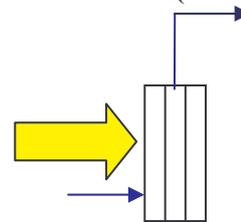
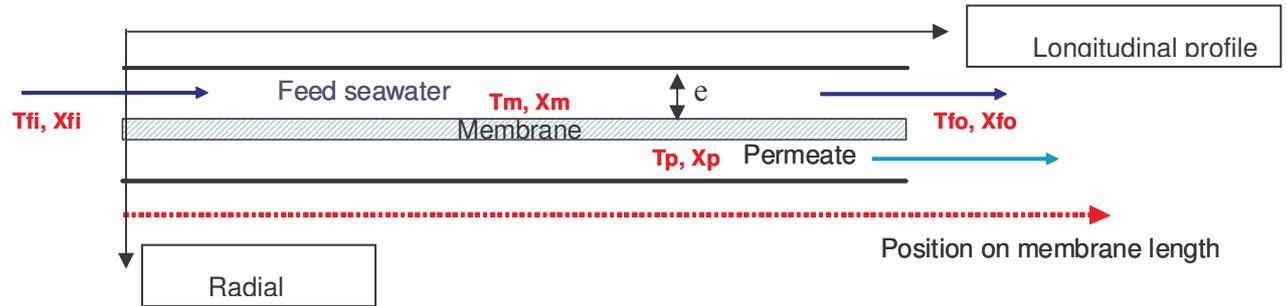


Figure VII-6 : SC heating seawater directly on the membrane module (Configuration D)

The membrane module used for the simulations is a flat sheet membrane module (Figure VII-7). Two different membranes were envisaged: a commercial Millipore membrane (Fluoropore – PTFE – $K_M = 3.26 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$) and a theoretical membrane with a higher permeability ($K_M = 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$). They represent so a medium permeability membrane (Fluoropore) and a high permeability membrane.



- T_{fi} Feed temperature (Inlet)
- X_{fi} Feed total salt molar fraction (Inlet)
- T_m Feed temperature (Membrane)
- X_m Feed total salt molar fraction (Membrane)
- T_p Permeate temperature
- X_p Permeate total salt molar fraction
- T_{fo} Feed temperature (Outlet)
- X_{fo} Feed total salt molar fraction (Outlet)
- e Liquid channel width

Figure VII-7 : Membrane module system

Seawater composition is reported in Table VII-1. The total salinity of seawater is 39 g.L^{-1} i.e. a 0.009 molar fraction.

Table VII-1 : Composition of the mineral part of seawater

Species	Na^+	K^+	Ca^+	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	Br^-	SO_4^{2-}	Total
Molar percentage (%)	41.55	0.88	0.91	5.05	48.76	0.22	0.07	2.56	100
Concentration (g.L⁻¹)	11.75	0.44	0.45	1.41	21.70	0.17	0.07	2.96	38.96

This paper will be divided in three parts. The first part will concern a membrane submerged in a SGSP then in particular in the Low Convective Zone (LCZ) of the SGSP (Configuration A). The second part will study a membrane module fed by water from a SGSP (Configuration B). The last part will focus on coupling membrane distillation and solar thermal collectors (Configurations C and D).

3-Results and discussion

3.1 Membrane module submerged in a salinity gradient solar pond

3.1.1 Temperature and concentration profile in the SGSP

The first part of this paper focused on the study of a flat-sheet membrane submerged in a salinity gradient solar pond (Configuration A, Figure VII-3). Data from an experimental solar pond were used [Fernando de la Roca Mendoza, 2003]. This pond was build using sodium

chloride salt. The depth was fixed at 1 m and the radius was 0.77 m. The SGSP was not studied in details. In the present study, concentrations used are seawater concentrations with all the mineral salts. Characteristics of the SGSP have been then recalculated and are reported in Table VII-2 for the three zones of the SGSP: the Low Convective Zone (LCZ), the Non Convective Zone (NCZ) and the Upper Convective Zone (UCZ).

Table VII-2 : Characteristics of the solar ponds

Zone	LCZ	NCZ	UCZ
Position (from the bottom of the SGSP) (m)	$0 < z < 0.25$	$0.25 < z < 0.85$	$0.85 < z < 1$
Total salt molar fraction.	$X = 0.026$ (95 g.L ⁻¹)	$X = -0.0417z + 0.0364$	$X=0.001$ (3 g.L ⁻¹)
Temperature (°C)	$T=62.2$	$T=-58.85z + 77.05$	$T=26.9$

Figure VII-8 represents concentration and temperature profiles obtained in the SGSP.

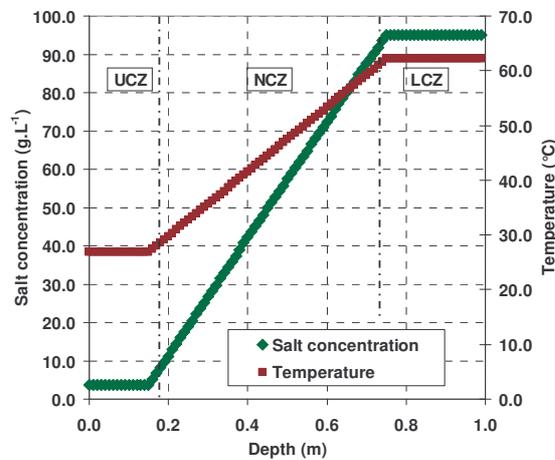


Figure VII-8 : Temperature and concentration profiles in the SGSP

3.1.2 Local profiles in the SGSP: Permeate flux, temperature and concentration polarisation

The first step was to calculate the local permeate flux that can be obtained for each depth in the SGSP with the local temperature and salt concentration. Indeed, temperature and concentration are different according to the depth in the SGPS (Figure VII-8). The permeate flux depends only on the depth in the SGSP. It was calculated for permeate pressure P_p of 500 Pa and for the two different permeabilities: $3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ and $1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$. The results are presented on Figure VII-9. The liquid channel above the membrane was considered to be 1 mm, the same value used for the membrane module in the other configuration (this point will be discussed further). The liquid channel e is considered to be the boundary layer close to the membrane where temperature and concentration polarisation can be present.

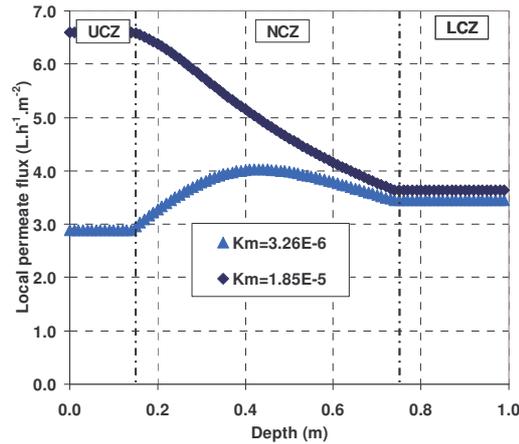


Figure VII-9 : Local permeate flux in the SGSP ($P_p = 500$ Pa)

First of all, as it could be expected, a higher permeability allows reaching higher fluxes. In the simulations, a flux of $6.6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ can be locally obtained for a $K_M = 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ whereas for a permeability $K_M = 3.26 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ the maximum flux obtained is less than $4.0 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. In VMD, increasing temperature induces higher permeate fluxes but on the contrary, increasing concentration results in lower permeate fluxes. In a SGSP, the highest temperature is located in the LCZ where is also located the highest salt concentration. Combined with the Knudsen permeability of the membrane, these two parameters play an essential part in the permeate flux value. According to the value of these parameters, three cases can be obtained for the localisation of the maximum local permeate flux: it can be found in the LCZ, in the NCZ or in the UCZ. Generally, the maximum permeate flux is obtained in the LCZ because temperature has a stronger influence than concentration on the value of the permeate flux. However, concentration and temperature polarisations can have an important effect in the position of the maximum permeate flux obtained.

Figure VII-10 and Figure VII-11 present the temperature and concentration polarisation coefficients. The temperature polarisation coefficient (*TPC*) is the ratio between the temperature at the membrane surface (T_m) and the feed seawater mean temperature (T_f):

$$TPC = \frac{T_m}{T_f} \quad \text{with} \quad T_f = \frac{T_{fi} + T_{fo}}{2} \quad \text{VII-1}$$

The concentration polarisation coefficient (*CPC*) is the ratio between the feed seawater mean concentration (C_f) and the concentration at the membrane (C_m):

$$CPC = \frac{C_f}{C_m} \quad \text{with} \quad C_f = \frac{C_{fi} + C_{fo}}{2} \quad \text{VII-2}$$

The decrease of the polarisation coefficient value indicates that the polarisation increases. Polarisation coefficients close to 1 mean that there is no polarisation. It must also be noted that there is a difference between the presence of polarisation and the real effects of polarisations on the permeate flux and. Indeed, polarisation can be present and have a limited effect on the permeate flux.

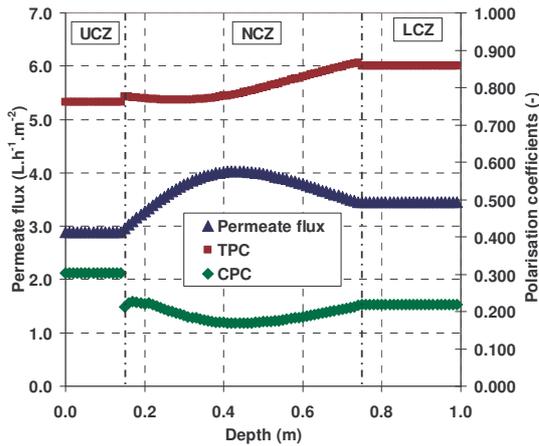


Figure VII-10 : Local permeate flux and polarisation coefficients in the SGSP
 $(P_p = 500 \text{ Pa},$
 $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2})$

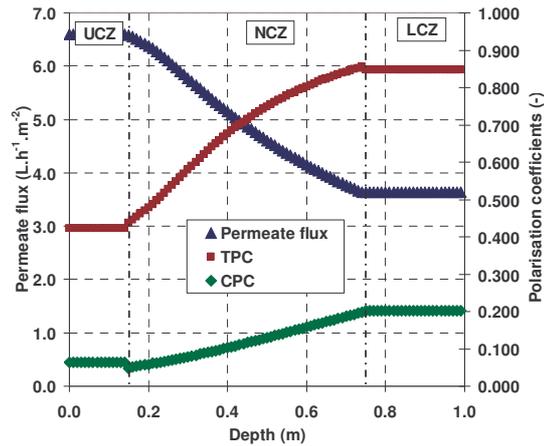


Figure VII-11 : Local permeate flux and polarisation coefficients in the SGSP
 $(P_p = 500 \text{ Pa},$
 $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2})$

In the case of the Figure VII-10 with the low permeable membrane, the maximum permeate flux is obtained at 0.45 m of depth in the SGSP, i.e. in the middle of the NCZ, with a permeate flux of $4.0 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Due to this high flux, the polarisation effects are maximum. A close flux, $3.0 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ is obtained in the LCZ where polarisation effects are smaller (polarisation coefficients are higher). For the case of the Figure VII-11 with a high permeable membrane, the maximum permeate flux is obtained in the UCZ where, although the temperature is also lower, the concentration is lower and induce a higher permeate flux. Polarisation effects are also more important. In the LCZ, the permeate flux is nearly the same as for the Figure VII-10. Concentration and temperature polarisation coefficients in the LCZ are the same in these two cases and seem to be a very important limitation for the permeate flux. Even if the membrane permeability is increased, no increasing in the flux is observed. Permeate flux seems to reach a saturation level. In the SGSP, only the diffusion (for the concentration) and the conduction (for the temperature) can limit the polarisation effects. No stirring exists to limit these polarisation effects which explains the low permeate flux that can be obtained.

3.1.3 Effect of the liquid channel width

The salt diffusion and thermal conduction are considered to occur at particular distance from the membrane to the bulk. From the membrane, the diffusion and conduction length e will be the distance from the membrane to the point where the temperature and concentration reach the bulk temperature and concentration (T_f and C_f from the SGSP) like indicate on Figure VII-12. As noted previously, it was considered to be 1 mm similar to the value than for the membrane module in the other membrane configurations (Figure VII-7). By analogy with these other membrane configurations, this hypothesis conducts to the configuration of the Figure VII-13 where the feed water velocity is very low and nearly negligible.

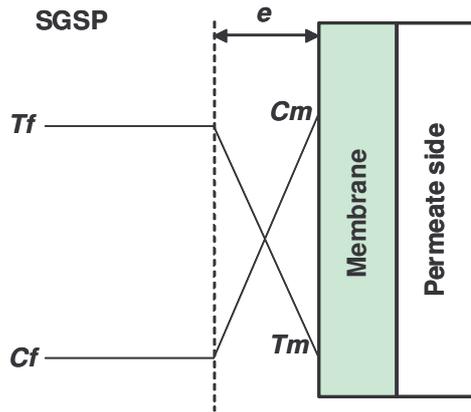


Figure VII-12 : Temperature and concentration polarisation

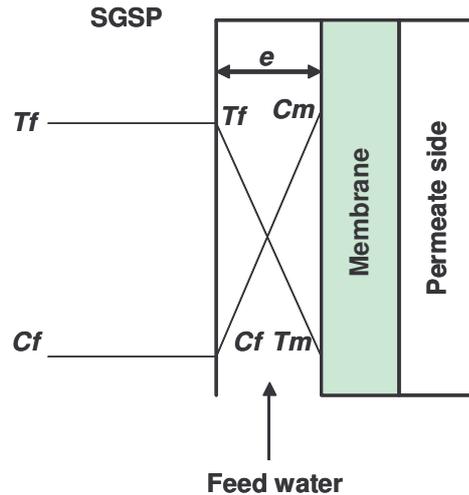


Figure VII-13 : Configuration hypothesis

Figure VII-14 and Figure VII-15 shows that a reduction of this liquid channel can drastically modified the compartment of the permeate flux and the polarisation effects. A reduction of the liquid channel to 0.1 mm increases the permeate flux and modifies the location of the maximum permeate flux. For that value, this maximum is at a depth of 0.53 m and reaches a value of 36 L.h⁻¹.m⁻². Polarisation effects are also modified (see the polarisation concentration coefficient) in the NCZ and UCZ. In the LCZ, the decrease of the polarisation effects (increase of the polarisation coefficients) seems limited but it has a very important effect on the permeate flux.

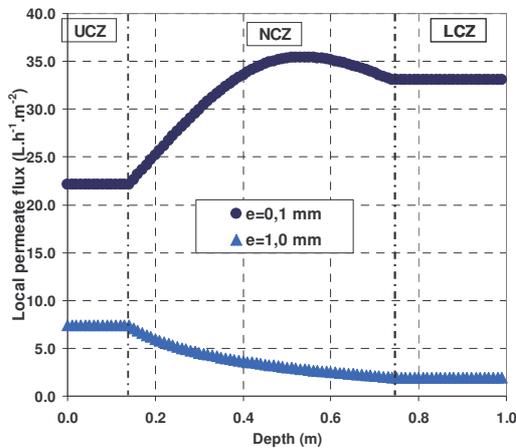


Figure VII-14 : Local permeate flux in the SGSP

$$(P_p = 500 \text{ Pa}, K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2})$$

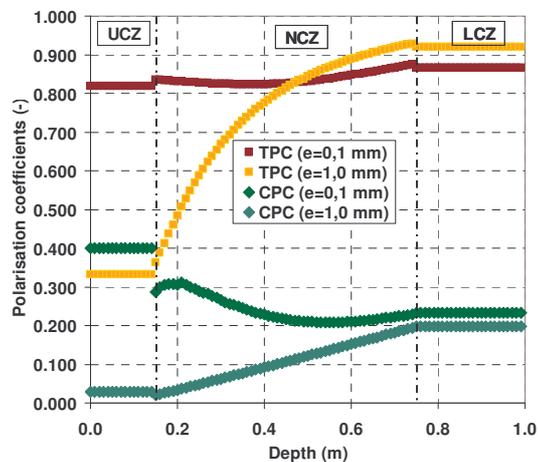


Figure VII-15 : Polarisation coefficients in the SGSP

$$(P_p = 500 \text{ Pa}, K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2})$$

For the following simulations, the liquid channel width was maintained to 1 mm which is a more realistic value, considering existing membrane module.

3.1.4 Mean permeate flux and water production

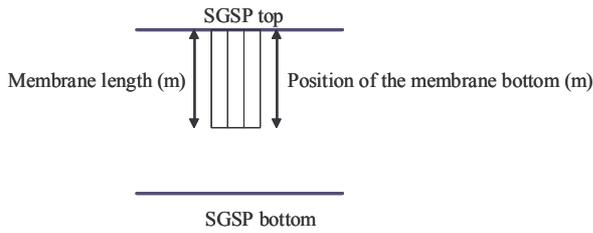


Figure VII-16 : Membrane module fixed at the SGSP top

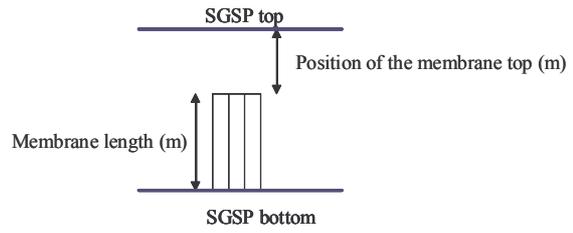


Figure VII-17 : Membrane module fixed at the SGSP bottom

The second step of the simulation consisted of the calculation of the mean permeate flux and of its variation with membrane length. Local permeate flux values are presented on Figure VII-9. Two different possibilities exist to submerge the membrane module in the SGSP. The membrane module can be fixed at the top of the SGSP (Figure VII-16) or at the bottom of the SGSP (Figure VII-17). For each of these configurations, the impact of the membrane length on the permeate flux was studied up to a membrane module length of 1 m. This length corresponds to a membrane with the same length as the total SGSP depth. The calculation was under taken for the two membrane permeabilities.

Figure VII-18 and Figure VII-19 represent the mean permeate flux that can be obtained alongside the membrane for membranes of different lengths. Figure VII-18 represents the case of a membrane fixed at the top of the SGSP and reports also the position of the membrane bottom depth in the SGSP. As an example, if the membrane has a 0.2 m length, the membrane bottom will be at a 0.2 m depth in the SGSP. Figure VII-19 represents the case of a membrane fixed at the bottom of the SGSP and reports also the position of the membrane top depth in the SGSP. As example, if the membrane has a 0.2 m length, the membrane top will be at a 0.8 m depth in the SGSP.

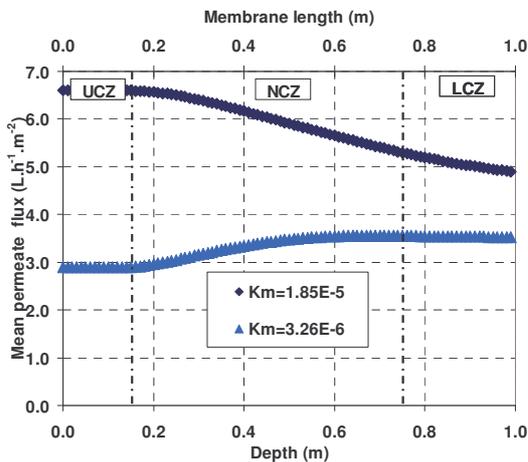


Figure VII-18 : Mean permeate flux for a membrane fixed at the top of the SGSP ($P_p = 500$ Pa)

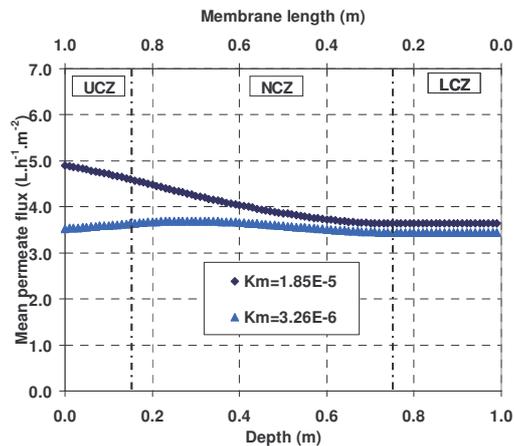


Figure VII-19 : Mean permeate flux for a membrane fixed at the bottom of the SGSP ($P_p = 500$ Pa)

These two figures show that the highest fluxes are obviously achieved when the membrane go through the portion of the SGSP where is the maximum local permeate flux, i.e. generally the LCZ (Low permeable membrane in Figure VII-18). Concentration and temperature polarisation phenomena (due to higher temperature and concentration) are more important in this zone but have a limited supplementary effect on the flux. Considering only the low permeable membrane, if the membrane is fixed at the top of the SGSP, membrane

must extend to the LCZ to reach same permeate fluxes as those obtained if the membrane is fixed at the bottom of the SGSP and located only in the LCZ (position in the SGSP from 0 to 0.25 m). On the contrary, if the membrane is fixed at the bottom and if the membrane extends throughout the SGSP, no important modification of the mean permeate flux is obtained. For that reason, fixation of membrane at the bottom of the pond seems to be a better solution.

For the high permeable membrane fixed at the bottom, a slight increase of the permeate flux can be observed if the membrane go through the NCZ and UCZ. However, this increase is limited (3.5 to $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) compared to the possible destabilisation of the SGSP if the NCZ concentration and temperature profile is modified. Indeed, NCZ is an essential and very sensitive zone that will be destabilized by polarisation effects. Temperature and concentration polarisation will indeed modify the temperature and concentration profiles in the SGSP.

The interesting solution seems thus to be the localisation of the membrane only in the LCZ which also prevents any destabilisation of the NCZ. Figure VII-20 and Figure VII-21 represent the cumulative permeate production, i.e. the water production per hour that can be obtained for membrane fixed at the SGSP top or bottom and for different membrane lengths. The width of the membrane was fixed to 0.354 m . Permeate production obviously increases when membrane length increases, for a fixed width. As previously explained, it is better that the membrane was only located in the LCZ. If the membrane is fixed at the bottom of the SGPS, it is so more interesting to have the same length than the LCZ, i.e. 0.25 m (for a constant width of the membrane). Indeed, it allows maximizing membrane surface and so permeate flux (always for a fixed membrane width). For a 0.25 m membrane fixed at the bottom, the permeate flux will so be of 0.3 L.h^{-1} (Figure VII-21) i.e. a daily production of 7.2 L . It must also be noted that this water production does not depend on the permeability of the membrane since temperature and concentration polarisation are the limiting factors. Increasing permeate production will only be possible by increasing membrane width or by using a higher number of flat sheet membranes.

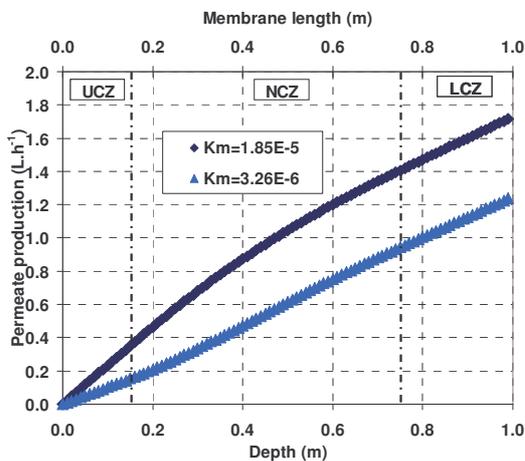


Figure VII-20 : Permeate production for a membrane fixed at the top of the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$)

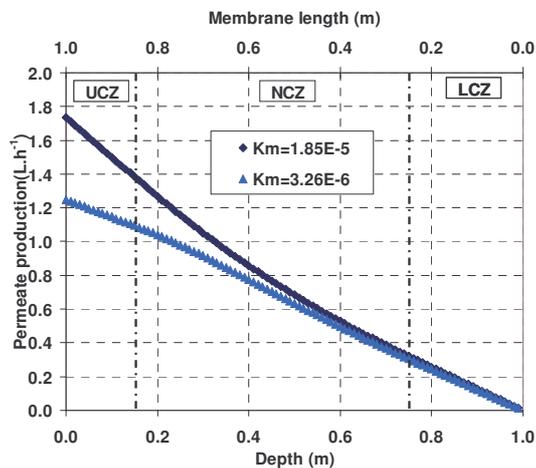


Figure VII-21 : Permeate production for a membrane fixed at the bottom of the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$)

3.1.5 Effect of the permeate pressure

As it was previously shown, it seems more interesting to put the membrane in the LCZ where, also the concentration is higher, the temperature is higher. The membrane considered now is a membrane with a 0.25 m length and a 0.354 width. Temperature and concentration are parameters fixed by the SGSP characteristics. Velocity is negligible. The only parameter that can be modified is the permeate pressure. Figure VII-22 and Figure VII-23 show the influence of the permeate pressure on the permeate flux, the temperature polarisation coefficient and the concentration polarisation coefficient, respectively for the low permeable membrane (Figure VII-22) and the high permeable membrane (Figure VII-23).

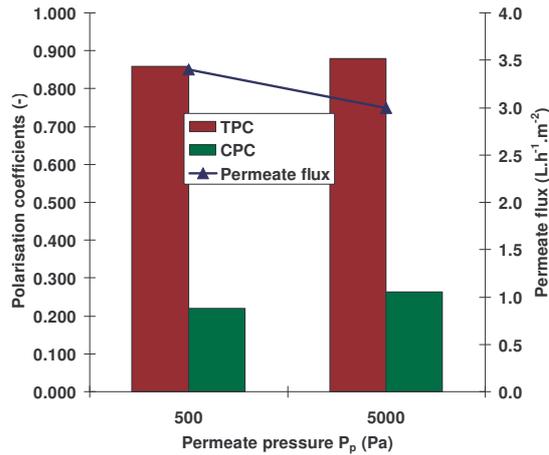


Figure VII-22 : Evolution of the permeate flux and polarisation coefficients in the NCZ for different permeate pressures ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

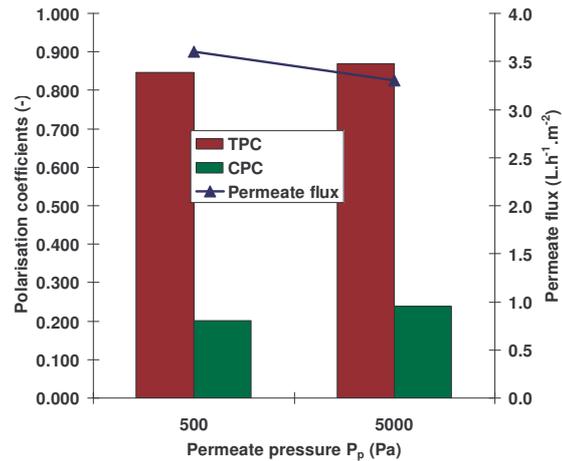


Figure VII-23 : Evolution of the permeate flux and polarisation coefficients in the NCZ for different permeate pressures ($K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

Due to the high polarisation effects which limit the permeate flux, the permeate pressure has a lower influence on the permeate flux than expected. The polarisation coefficients are nearly unchanged and the high permeable membrane allows only having a slight higher permeate flux.

3.1.6 Conclusion

It also must be noted that the main advantage of this configuration is a very reduced energy requirement. Indeed, the only energy requirement is the vacuum energy. However, the complexity to realize a SGSP (mainly for large SGSP) may be important and must be taken into account. SGSP need also maintenance operations (for example alimentation in fresh water in the UCZ) to prevent destabilization and destruction of the concentration and so temperature profile. These temperature and concentration profiles are very important and all destabilization must be prevented.

As it was shown, the main limitations for a membrane submerged in the SGSP and particularly in the NCZ, are the polarisation effects. Moreover, local permeate fluxes may have been overestimated by neglecting salt crystallisation phenomenon at the membrane surface and organic fouling (not taken into consideration in the model for now).

A solution can be to generate a stirring to reduce these polarisations by creating a recirculation close to the membrane in order to induce some turbulence. An other option would be to create a bubbling in the feed water that could also reduce fouling. This solution will be possible only for a membrane fixed at the bottom of the pond. However, these solutions can have a negative impact on the stability of the pond and need a high energy

requirement. Table VII-3 presents simulated results. The first column presents results for a submerged membrane as previously simulated. The second column presents simulation results for the same submerged membrane in the case of an agitated system. These simulations were performed taking into account mass and heat transfer coefficients equal to those present in a system including a tangential circulation on the membrane surface. The simulations clearly show that the temperature polarisation is small for the two cases (with or without agitation). On contrary the concentration polarisation is much more significant in the case of a module submerged in a SGSP without agitation. Indeed in usual VMD configuration, feed seawater is circulated which induces turbulence and stirring close to the membrane. In membrane module submerged in a SGSP, feed seawater has nearly no movement and there is so no radial convection phenomenon. The only way of stirring, and so to limit polarisations, is the diffusion phenomenon which is very slow. As a consequence of this concentration polarisation effect, permeate flux obtained in stirring conditions is increased by a factor 3 compared to that obtained in non agitated conditions. Generally, it has been shown that temperature polarisation has an important influence on the permeate flux but when concentration polarisation become too important, its effect increase and replace temperature polarisation influence.

Table VII-3 : Comparison of membrane submerged in the LCZ with or without agitation (Pp = 100 Pa, K_M = 1.85 x 10⁻⁵ s.mol^{1/2}.m⁻¹.kg^{-1/2})

Configuration	Without agitation	With agitation
Permeate flux (L.h.m ⁻²)	33.0	107.3
TPC	0.98	0.98
CPC	0.20	0.70

To conclude this part, using a submerged membrane in the SGSP seems not to be a good solution. Permeate flux are limited by the important temperature and concentration polarisation effects. A way of generating a stirring in the feed water, without destabilizing the SGSP must be found to limit these polarisation effects.

3.2 Membrane module fed by water from the SGSP

3.2.1 Local permeate flux

The second part of this paper is to study a flat-sheet membrane fed by a solution coming from a salinity gradient solar pond (Configuration B, Figure VII-4). The first step was to calculate the local permeate flux that can be obtained for each sampling position in the SGSP according to the local temperature and salt concentration. The membrane considered is a flat-sheet membrane with a 1 m length and 0.354 m width. Only one feed passage is considered (no recirculation) and the liquid channel width is 1 mm. The same Knudsen permeabilities as previously were considered.

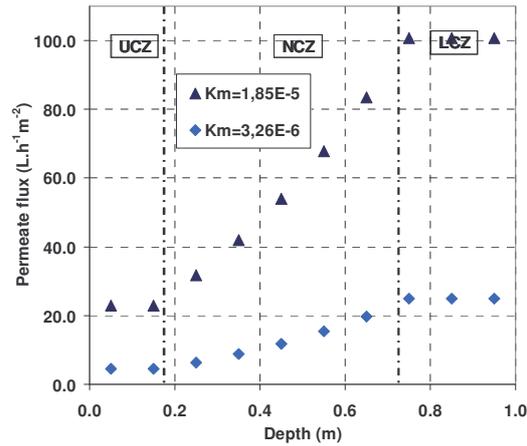


Figure VII-24 : Permeate flux obtained with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$)

As expected, high permeable membrane allow higher fluxes. In the operating conditions of Figure VII-24, a maximum permeate flux of $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ can be obtained for the $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane and only $25 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ for the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membrane. Contrary to the submerged membrane in the SGSP, the higher permeate flux is always obtained with a sampling position in the LCZ (the heating storage zone of the SGSP) where, although the concentration is the highest, the temperature is the highest too.

3.2.2 Concentration and temperature polarisations

Figure VII-25 and Figure VII-26 presents, respectively for the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ and $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$ membranes, and with the sampling position from the SGSP, the inlet feed temperature (T_{fi}), the outlet feed temperature (T_{fo}) and the temperature close to the membrane surface (T_m).

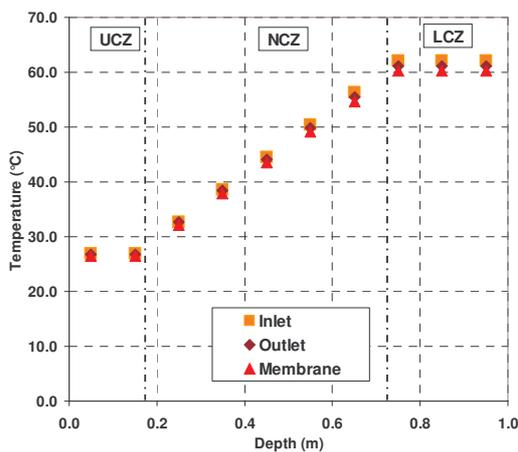


Figure VII-25 : Temperature obtained with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

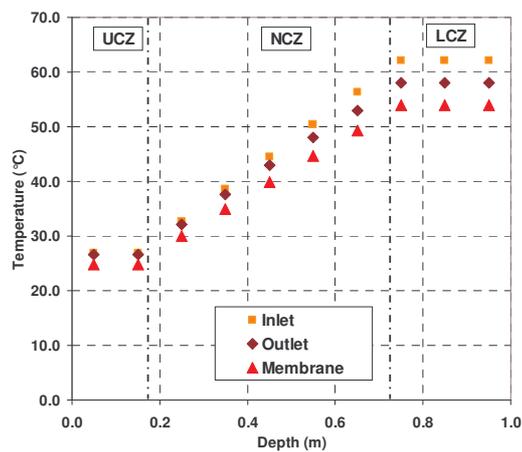


Figure VII-26 : Temperature obtained with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

Heat losses alongside the membranes are strongly influenced by the permeate flux rate, and so by the Knudsen permeability of the membrane. The difference between membrane and feed temperature increases on the same way with Knudsen permeability due to the temperature polarisation phenomenon. Differences between the temperatures are so negligible

for the low permeable membrane but are existent for the high permeable membrane. It must also be noted that these differences are more important for a sampling position from the LCZ where the temperature is the highest.

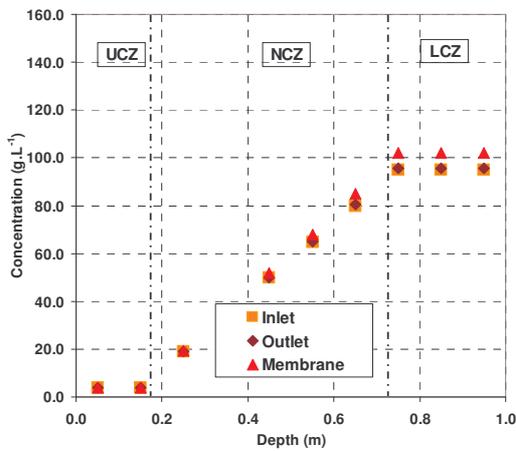


Figure VII-27 : Concentration obtained with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

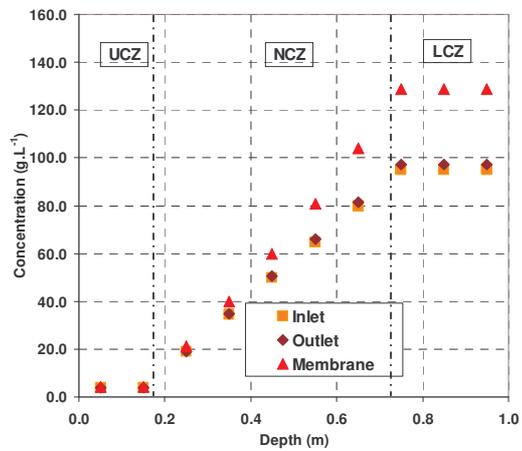


Figure VII-28 : Concentration obtained with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

Figure VII-27 and Figure VII-28 presents, respectively for the $K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$ and $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$ membranes, and with the sampling position from the SGSP, the inlet feed concentration (C_{fi}), the outlet feed concentration (C_{fo}) and the salt concentration close to the membrane surface (C_m). Contrary to the temperature, no variation between the inlet and outlet is observed for the salt concentration. It is easily explained by the water permeate flux which is not high enough to modify the feed concentration. However, a difference between the feed and membrane concentration can be observed for the high permeable membrane only (Figure VII-28). The permeate flux is higher so the concentration polarisation phenomenon is increased. As for the temperature, this difference of concentration is more important for a sampling position from the LCZ where the concentration is the highest.

Figure VII-29 and Figure VII-30 summarize the study of the temperature and concentration with the sample position and show that the temperature polarisation is nearly constant and insignificant but that the concentration polarisation is more pronounced, especially in the LCZ. Two remarks must be noted. First, even if the temperature polarisation is less important than the concentration polarisation, it has a more important effect on the permeate flux (see Chapter V). Secondly, the temperature and concentration polarisations have a limited impact on the permeate flux. Although polarisations are more important for the sampling position from the LCZ, higher permeate flux can be obtained. It is more interesting to use water from the LCZ to feed the membrane module. Furthermore, the stability of the SGSP will be not disturbed if feed water comes from the LCZ in comparison with water from the NCZ. The following part will focus on feed water from the LCZ.

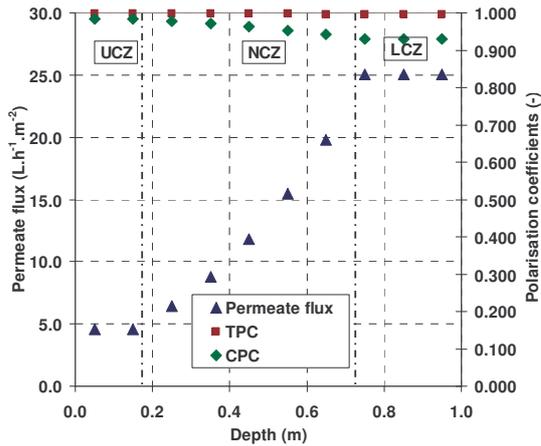


Figure VII-29 : Polarisation coefficients with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 3.26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

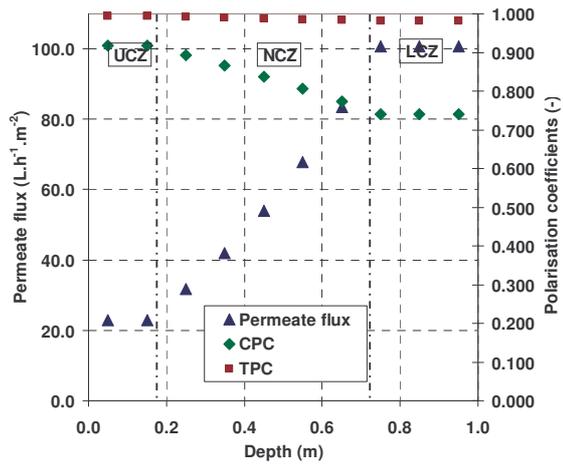


Figure VII-30 : Polarisation coefficients with the sampled feed seawater position from the SGSP ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$) ($K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

3.2.3 Effect of the velocity and the permeate pressure

As it was explained, the feed water must preferentially be sampled from the LCZ. For the temperature (62.2°C) and concentration (95 g.L^{-1}) in the LCZ, Figure VII-31 and Figure VII-33 present respectively the influence of the feed velocity and the permeate pressure on the permeate flux. Figure VII-32 details the polarisation coefficients for the high permeable membrane with the feed velocity. Figure VII-34 details the polarisation coefficients for the high permeable membrane with respect to changes in the permeate pressure.

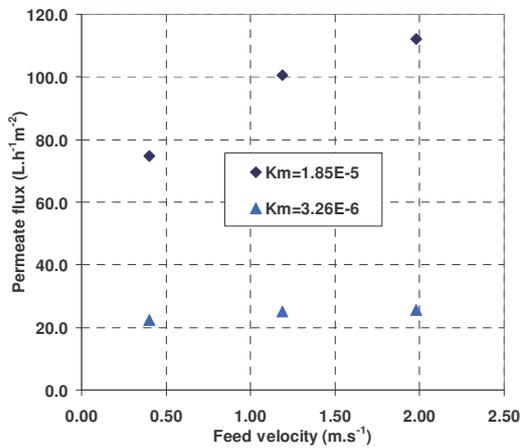


Figure VII-31 : Permeate flux obtained for a feed seawater from the LCZ versus the feed velocity ($P_p = 500 \text{ Pa}$)

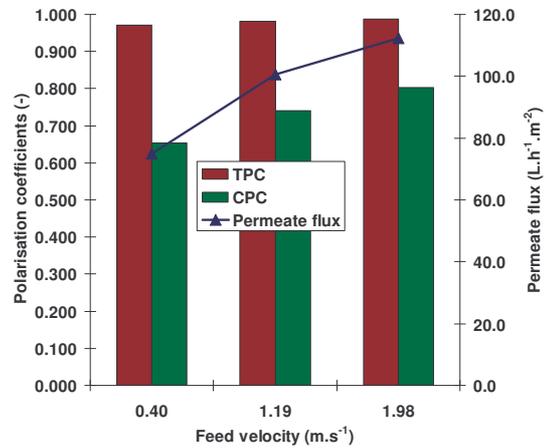


Figure VII-32 : Permeate flux obtained and polarisation coefficients for a feed seawater from the LCZ versus the feed velocity ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

As expected, the feed velocity has nearly no effect for the lower permeable membrane since there is no temperature or concentration polarisation. However, for the high permeable membrane, increasing velocity drastically increases the permeate flux. High velocities induce high turbulence and so a better stirring which reduce the concentration polarisation (Figure VII-32). The temperature polarisation has nearly no variation. The permeate flux is so increased and the polarisation due to the high permeate flux is eliminated through greater stirring intensity.

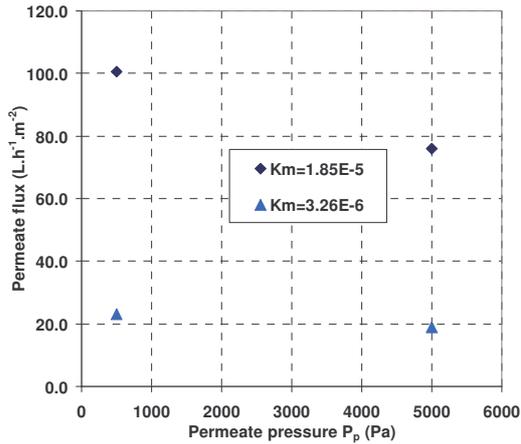


Figure VII-33 : Permeate flux obtained for a feed seawater from the LCZ versus the permeate pressure ($v=1.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

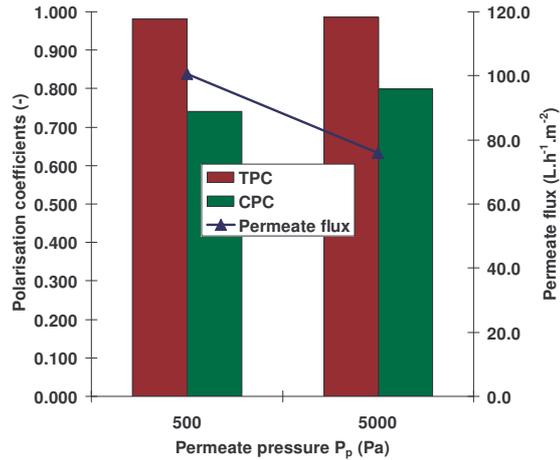


Figure VII-34 : Permeate flux obtained and polarisation coefficients for a feed seawater from the LCZ with the permeate pressure ($v=1.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s}\cdot\text{mol}^{1/2}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1/2}$)

Concerning the influence of the permeate pressure, a lower permeate pressure allowed obtaining a higher flux without inducing a higher polarisation phenomenon. The influence on the permeate flux is more important for a high permeable membrane. It is better to operate at the lowest permeate pressure as possible.

The use of the feed water from the SGSP, and particularly solutions coming from the LCZ, seems to be an interesting solution. High permeate flux can be obtained. It must be noted that these high permeate fluxes are similar to those obtained for a membrane submerged in the NCZ with induced stirring. These two configurations produce similar results. Feeding the membrane module with seawater from SGSP will be an easier solution than generate an artificial stirring close to the membrane module submerged in SGSP. Compared to the previous Configuration A, this solution increases the energy consumption by introducing circulation energy. However, the circulation energy is low compared to that of vacuum (10 %) and benefit in the increasing permeate flux is very interesting.

Finally, another solution of coupling SGSP and MD, not presented here, is to use the water from the NCZ to heat the feed seawater before the membrane module using a classical heat exchanger. This solution has been studied with the Air Gap Membrane Distillation (AGMD) [Lu et al. 2001, Walton et al. 2004].

3.3 Membrane module coupled with solar collectors

The third part of this paper is dedicated to the coupling of solar collectors and MD. Two possibilities are available. Usually, the solar collectors are placed before the membrane module in order to heat the feed water. (Configuration C, Figure VII-5). Another configuration is envisaged in which the feed seawater is directly heated on the membrane (Configuration D, Figure VII-6), which allows limiting the heat loss alongside the membrane. This configuration considers the membrane as a solar captor. This configuration presents an innovation to usual VMD process and Configuration C. Indeed feed temperature is constant alongside the membrane.

For the comparison of these two configurations, few hypotheses were made. The membrane considered is a flat-sheet membrane with a 1 m length and 0.354 m width (membrane surface of 0.354 m²). Only one feed passage is considered (no recirculation) and the liquid channel thickness is 1 mm. The same Knudsen permeability membranes were used

as in the previous study. For the Configuration D, it was supposed that the temperature provided by the solar collectors is uniform in the feed channel (because of the low liquid channel thickness and the stirring due to the circulation velocity). Indeed the ratio membrane length by the liquid channel thickness is more than 1000.

3.3.1 Solar data and permeate flux

For these simulations, solar data are taken from Gabès in Tunisia in order to calculate temperature given by the solar collector. Figure VII-35 presents the solar irradiance at Gabès in Tunisia calculated using data from Table VII-4. The solar irradiance $P(t)$ received by the solar collectors was considered to follow a sinusoidal law (Equation VII-3). E_{max} is the maximum solar irradiance received during the day; $t_{sunrise}$ and t_{sunset} are respectively the time of sunrise and sunset. The solar irradiance during the day was calculated for the June 21 (longest day of the year) and the December 21 (shortest day of the year).

$$P(t) = E_{max} \sin\left(\pi \frac{t - t_{sunrise}}{t_{sunset} - t_{sunrise}}\right) \quad \text{VII-3}$$

Table VII-4 : Data for the calculation of the solar irradiance in Gabès, Tunisia for the December and June 21st. (33°53'N ; 10° 06' E)

Date	June 21	December 21
Maximum solar irradiance (W.m ⁻²)	1085.36	588.24
Time of sunrise	5 h 09	7 h21
Time of sunset	19 h 34	17 h 15
Feed seawater temperature (°C)	17.7	25.5

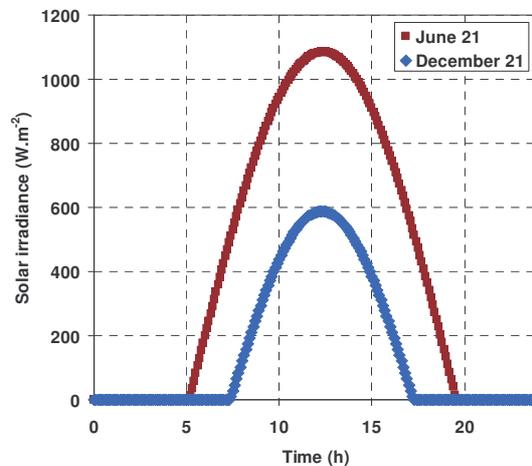


Figure VII-35 Variation of the solar irradiance for one day in Gabès, Tunisia for the December and June 21st. (33°53'N ; 10° 06' E)

Figure VII-35 allows the calculation of the temperature profile after the solar collectors (considered to be plane solar collectors) and before the membrane module. (Configuration C, Figure VII-5). For a solar collector, the outlet feed temperature T_{co} obtained can be expressed:

$$T_{co} = \frac{\eta P(t) A_c}{m_{water} C_{p_{water}}} + T_{ci} \quad \text{VII-4}$$

with the inlet feed temperature T_{ci} , the solar collector efficiency η , the solar irradiance $P(t)$, the surface of the collectors A_c , the feed mass flow m_{water} and the heat capacity $C_{p_{water}}$. Feed water was not preheated and temperature of feed water was considered to be 12.7°C for

winter and 25.5°C for summer. The velocity was 1.14 m/s in the membrane module previously defined i.e. a mass flow of 0.40 kg.s⁻¹. Two hypotheses were made: solar collector area was 0.09 m² and the efficiency is 0.76 for plane thermal solar collectors. The permeate flux can then be simulated during the two days for a thermal solar collector which preheated feed water (Configuration C from Figure VII-5).

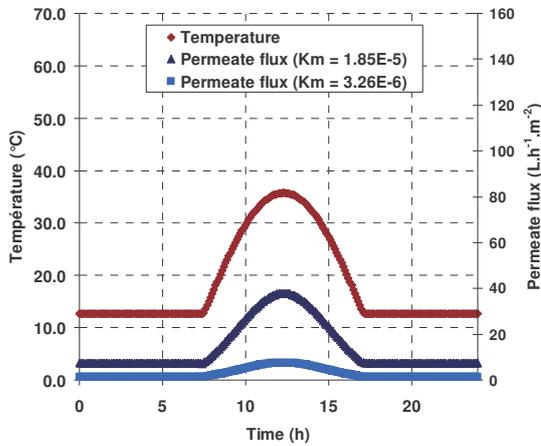


Figure VII-36 Feed temperature and permeate flux obtained during the December 21st

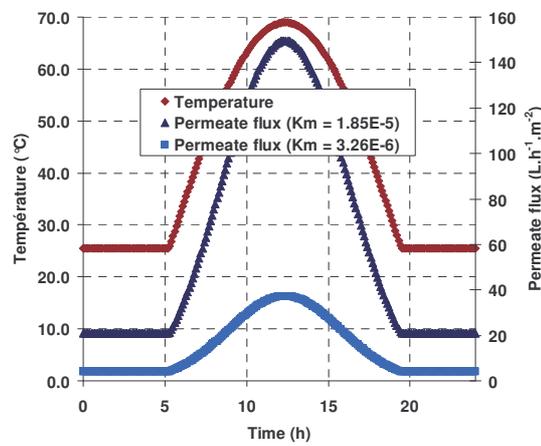


Figure VII-37 Feed temperature and permeate flux obtained during the June 21st

The temperature profile changes during the course of the year. The maximum daily temperature will be 35°C in winter and 70°C in summer with the same solar captor area. For the high permeable membrane, the daily water production will range from 123.2 L (winter) to 536 L (summer). It will be respectively 23.7 L (winter) and 122 L (summer) for the low permeable membrane. More than 64 % of the water production was obtained between 10 h 06 and 14 h 30 (about 4 h 30 operation) for the December 21st. For the June 21st, 53 % of the water production was obtained between 9 h 24 and 15 h 18 (about 6 h operation) and more than 70 % between 8 h 00 and 16 h 42 (about 8 h 45 operation). One solution to increase the winter water production despite the low temperature is to increase the solar collector area in winter. It must be noted that the solar irradiance will depends also on the meteorological conditions.

3.3.2 Effect of the feed temperature

Figure VII-38 shows the permeate flux obtained for the two different membranes with three temperatures: 30°C, 50°C and 70°C and for the two different configurations using solar collectors (Configuration C from Figure VII-5 and Configuration D from Figure VII-6). These three temperatures were chosen to cover the variation of temperature that can be obtained with solar thermal collectors with the solar irradiance (See Figure VII-36 and Figure VII-37). For the low permeable membrane, permeate flux will vary between 1 L.h⁻¹.m⁻² and 40 L.h⁻¹.m⁻² and between 8 and 150 L.h⁻¹.m⁻² for the high permeable membrane. No difference can be observed between the two configurations for the low permeable membrane. However, for the high permeable membrane, and only for the highest temperatures, it is shown that Configuration D presents a 14 % higher permeate flux than the Configuration C. It is linked to the greater heat losses alongside the membrane for the Configuration C (See Figure VII-40). Indeed, for the Configuration D, the heat energy is provided all the length of the membrane. There is no decrease of temperature alongside the membrane.

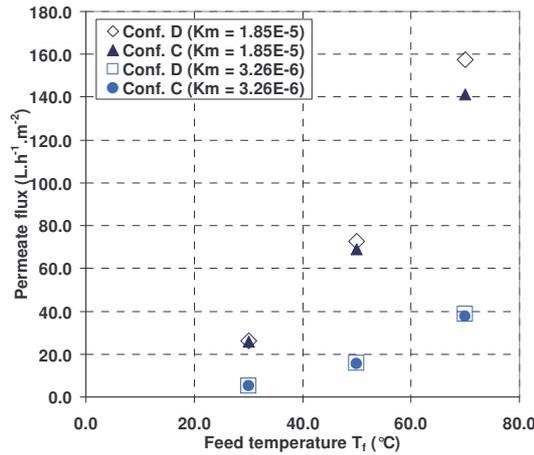


Figure VII-38 : Permeate flux with the feed temperature ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v=1.2 \text{ m.s}^{-1}$)

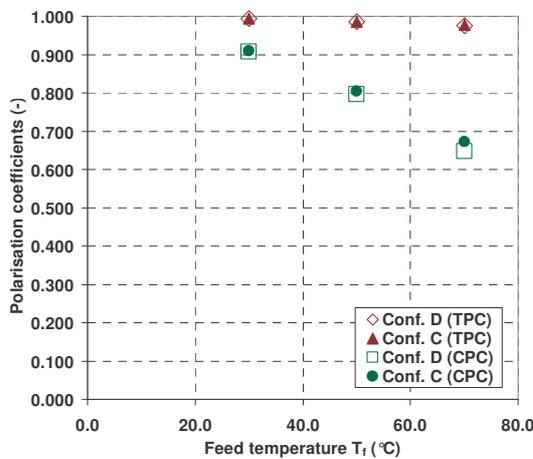


Figure VII-39 : Polarisation coefficients with the feed temperature ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v=1.2 \text{ m.s}^{-1}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

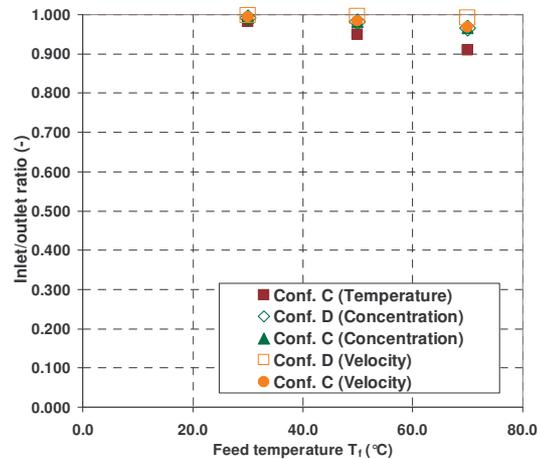


Figure VII-40 : Inlet/outlet ratios with the feed temperature ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $v=1.2 \text{ m.s}^{-1}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

For a single pass, the concentration stays unchanged alongside the membrane (Figure VII-40). Figure VII-39 shows the concentration polarisation and temperature coefficients for the two configurations. As expected, polarisations increase with the temperature but no difference is observed between the two configurations.

3.3.3 Effect of the permeate pressure

Figure VII-41 shows the permeate flux for the two membranes for changes in the feed velocity and for the two different configurations. Before any comments, it must be noted that the feed velocity, i.e. the feed mass flow, influences the temperature that can be reached in the solar collectors. A lower feed mass flow will induce a higher residence time in the solar collector and so a higher temperature is obtained at the outlet of the solar collector.

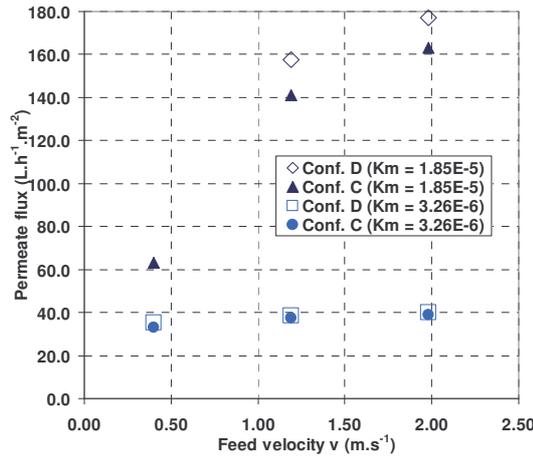


Figure VII-41 : Permeate flux with the feed velocity ($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$)

As expected, feed velocity has no influence on the permeate flux obtained with the low permeable membrane. Similarly, the configuration does not play a part in the permeate flux for this membrane. It is so interesting to work at the lowest feed velocity to obtain a high feed temperature. For the high permeable membrane, the feed velocity has an important impact on the permeate flux. Indeed, a high velocity induces a high Re number which implies a more turbulent regime and so a better mixing which reduce the polarisation effects ((Figure VII-42). The concentration polarisation coefficient is strongly increased and the temperature polarisation coefficient is also increased but less drastically. However, it has been shown that the temperature polarisation have more effect than the concentration polarisation. Nevertheless, these two phenomena are reduced and so the flux is increased.

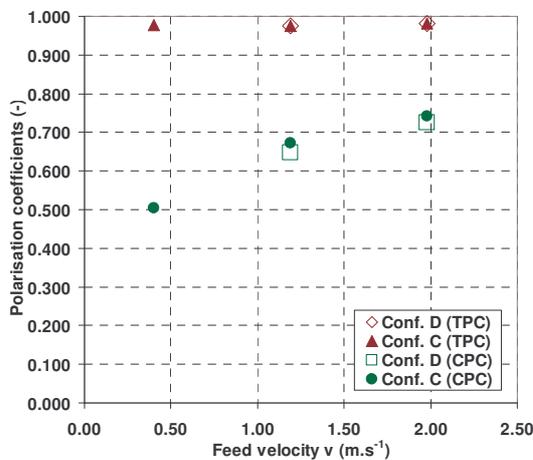


Figure VII-42 : Polarisation coefficients with the feed velocity
($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

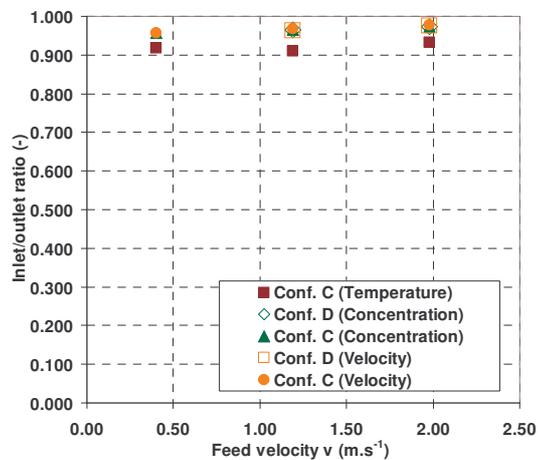


Figure VII-43 : Inlet/outlet ratios with the feed velocity
($P_p = 500 \text{ Pa}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$)

Figure VII-43 shows that neither the feed velocity nor the configuration have an influence on the outlet concentration and the temperature. For the concentration, similar results are observed in Figure VII-40. For the temperature, the increase of the velocity increases the outlet temperature. Indeed, when the velocity increases, temperature polarisation are reduced and the residence time in the membrane module is also reduced. This point induces a lower heat loss through the membrane. The velocity must be carefully chosen: a high velocity reduces polarisations (for the high permeable membrane) and heat loss; and a low velocity increases the temperature that can be obtained in the solar collectors.

3.3.4 Effect of the permeate pressure

Figure VII-44 shows the influence of the permeate pressure on the permeate flux. As already explained, the effect of the configuration is only marked for the high permeability membrane. With a low permeate pressure, a high flux can be obtained. The Configuration D allows a high temperature to be maintained along the length of the membrane. The transmembrane pressure difference is not decreased alongside the membrane and so the permeate flux is more important than for the Configuration C where the transmembrane pressure difference decrease alongside the membrane. The pressure (like the configuration) has nearly no influence on the polarisation coefficient (Figure VII-44) nor on the outlet parameters (velocity, temperature and concentration) (Figure VII-46). Like previously explained, the influence on the outlet temperature is only linked to the configuration and not to the pressure.

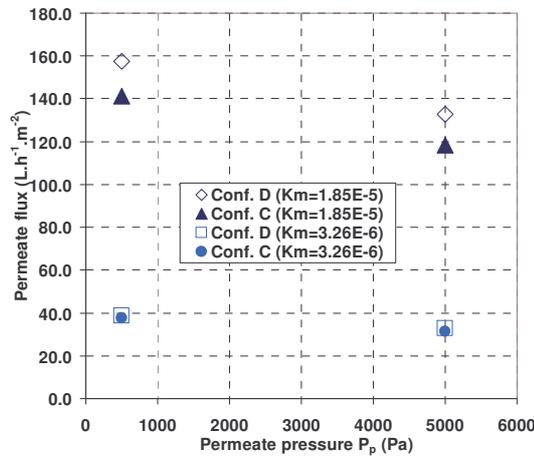


Figure VII-44 : Permeate flux with the permeate pressure ($v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$)

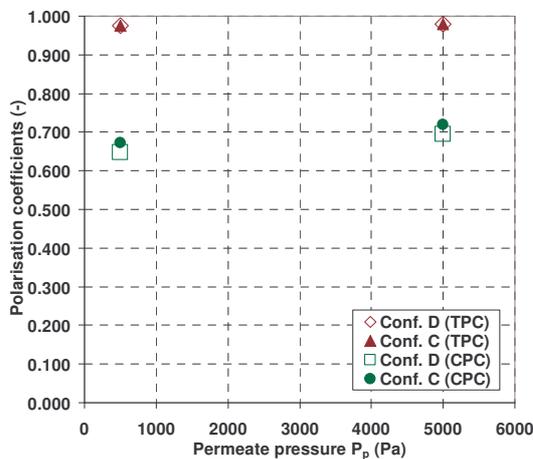


Figure VII-45 : Polarisation coefficients with the permeate pressure ($v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

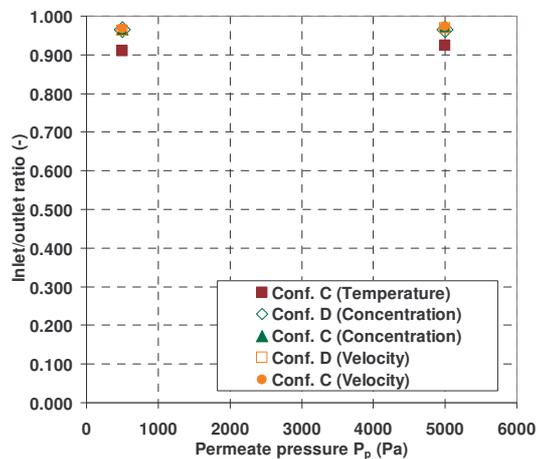


Figure VII-46 : Inlet/outlet ratios with the permeate pressure ($v = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$, $T_f = 70^\circ\text{C}$, $K_M = 1.85 \times 10^{-5} \text{ s.mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1/2}$)

4-Conclusion

The main energy requirement in VMD is the heat energy requirement. Ways to reduce this requirement must be found and coupling VMD with solar energy is an interesting solutions. This paper covered the simulation of four configurations coupling VMD and solar energy. Two configurations use a SGSP in which the membrane module can be submerged

(Configuration A) or which can be used as feed water (Configuration B). The two other configurations couple solar thermal collector to heat the feed seawater before the membrane module (Configuration C) or directly on the membrane module (Configuration D).

Using a VMD model previously developed and adapted to the different configurations, an estimation of the system performances – in terms of permeate flux, temperature and concentration polarisation – was performed for the 4 configurations. The influence of membrane module properties such as membrane Knudsen permeability, membrane length, position of the module in the SGSP, position of the sampling was studied. Table VII-5 compares some results for the four configurations and the medium permeability membrane.

Table VII-5 : Comparison of the four configurations

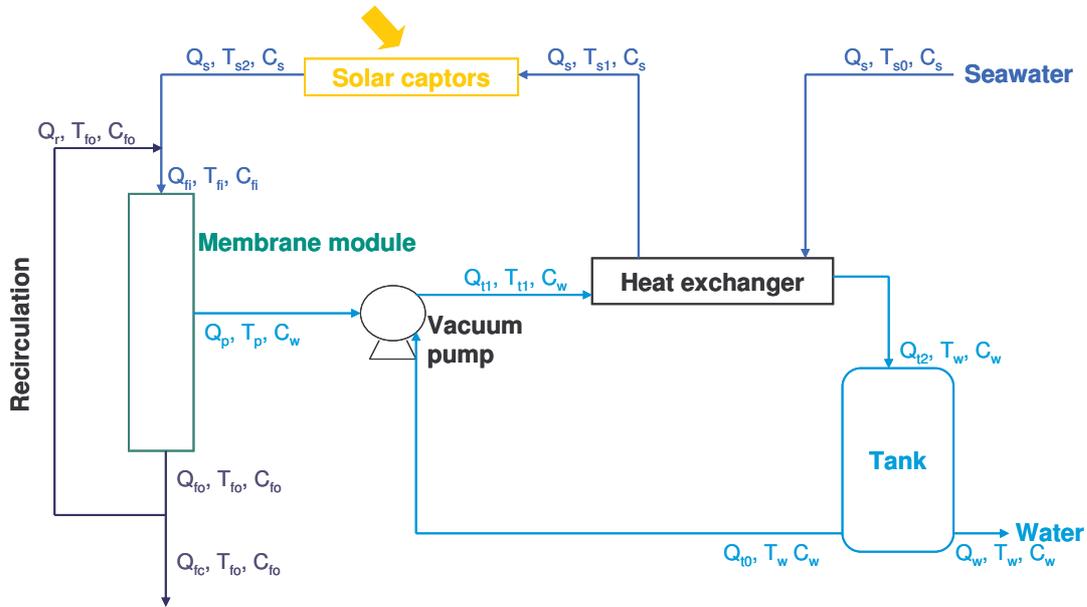
Configuration	A (in LCZ)	B (in LCZ)	C	D
Feed temperature (°C)	62.2	62.2	70	70
Permeate pressure (Pa)	500	500	500	500
Feed velocity (m.s⁻¹)	0	1.14	1.14	1.14
Permeate flux (L.h⁻¹.m⁻²)	3.4	25	37.4	38.7
TPC	0.86	0.99	0.99	0.99
CPC	0.22	0.93	0.90	0.90

Important polarisation effects strongly reduce the permeate flux if the membrane is submerged in the LCZ, the deep layer of a SGSP. Nearly no energy requirement is needed but permeate flux less than 4 L.h⁻¹.m⁻² is obtained. One solution to limit this polarisation is to stir close to the membrane but the risk to perturbate the stability of the SGSP is important.

To reduce the polarisation, the LCZ can be used as feed water for the membrane module. In that case, due to the circulation of the feed in the membrane module, concentration polarisation effects are reduced and higher fluxes can be obtained compared to the previous configuration. Permeate flux of 25 L.h⁻¹.m⁻² can be obtained for a permeate pressure of 500 Pa and a medium permeability membrane.

The solar thermal collector allow reaching the highest permeate flux. Use of solar collectors seems to be a much more simple solution to operate and less expensive than a SGSP. Configuration D gives also interesting results in terms of permeate flux, concentration polarisation and energy requirement. However, as said before, simulations of configuration D do not take into consideration the radial profile for several membrane layers and so the flux may be overestimate for this configuration. The Configuration C seems to avoid this radial profile problem since all membrane layers are in contact with feed seawater at the same temperature.

For the simplicity of the use of solar collectors and the performance reached in the simulations, the coupling of VMD and solar collectors as pre-heating of the feed seawater was chosen (Configuration C). A semi-industrial pilot plant will be built at Gabès in Tunisia in collaboration with l'ISET-Sfax and ENIG in order to test this configuration. Figure VII-47 presents the flow-sheet of this pilot plant. Its design and construction is underway with partner from ENIG at Gabès in Tunisia. The seawater is pre-heated by a heat exchanger using hot condensate permeate. It is than heated with plane solar thermal captors before going through the VMD module. The permeate is condensate in the vacuum pump and recuperate in a tank.



Seawater

C_s Inlet seawater concentration

Q_s Inlet seawater flow

T_{s0} Inlet seawater temperature

Heat exchanger and solar captors

T_{s1} Outlet heat exchanger seawater temperature

T_{s2} Outlet solar captors seawater temperature

Vacuum pump

Q_{t0} Inlet vacuum pump water flow

Q_{t1} Outlet vacuum pump water flow

T_{t1} Outlet vacuum pump water temperature

Q_{t2} Inlet water tank flow

Water production

C_w Produced water concentration

Q_w Produced water flow

T_w Produced water temperature

Membrane module

C_{fi} Inlet membrane module feed concentration

Q_{fi} Inlet membrane module feed flow

C_{fo} Outlet membrane module feed concentration

T_{fi} Inlet membrane module feed temperature

Q_{fo} Outlet membrane module feed flow

T_{fo} Outlet membrane module feed temperature

Q_r Recirculation flow

Q_{fc} Concentrate flow

Q_p Permeate flow

T_p Permeate temperature

Figure VII-47 : Industrial pilot plant flow-sheet

Conclusion générale

Le travail présenté ici avait pour objectif d'étudier la faisabilité de l'utilisation de la distillation membranaire sous vide au sein d'une filière intégrée de dessalement d'eau de mer par osmose inverse (OI). Il a été réalisé dans le cadre du projet européen MEDINA (Membrane-Based Desalination : an Integrated Approach) initié en Octobre 2006. L'osmose inverse a un facteur de conversion limité par la concentration maximale en sel conciliable avec la pression osmotique, la polarisation de concentration et l'énergie spécifique de production d'eau à fournir sous forme de pression dans le système. Contrairement à l'OI, la distillation membranaire sous vide (DMV) n'est pas limitée en concentration par la pression osmotique, et est peu limitée par la polarisation de concentration. De plus elle nécessite de l'énergie essentiellement sous forme d'apport thermique. Deux options innovantes d'utilisation de la DMV ont été évaluées dans ce travail : l'utilisation de la DMV pour traiter et sur-concentrer les concentrats d'OI et le traitement direct de l'eau de mer par la DMV couplée avec une source d'énergie solaire.

La première partie de l'étude a concerné le traitement des concentrats d'OI et leur surconcentration. Elle a montré la faisabilité de l'utilisation de la DMV dans le traitement de ces concentrats. En effet, l'utilisation de la DMV permet de réduire le volume des rejets de concentrats d'un facteur 5 et d'augmenter le taux de conversion global d'environ 40 pour l'osmose seule jusqu'à plus de 80 % pour le couplage OI + DMV. Des flux de perméat importants (jusqu'à $7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une concentration de 300 g.L^{-1}) ont été obtenus avec un déclin de ce flux très limité au cours du temps à l'échelle du laboratoire (un déclin maximum de 24 % pour un volume filtré de 43 L.m^{-2} et une concentration de 300 g.L^{-1}) qui traduit une faible importance des phénomènes de colmatage et de polarisation. Cette étude a comporté une double approche à la fois de modélisation et d'expérimentations.

La première approche est une modélisation des phénomènes de transfert de matière et de chaleur en DMV pour de fortes concentrations. Basé sur le transfert de matière à travers la membrane par la diffusion de Knudsen et un modèle précédemment développé au laboratoire, ce modèle amélioré prend en compte les éventuels phénomènes de polarisation de concentration et de température dans l'alimentation. Son originalité est de permettre une étude à de fortes concentrations en sels. Pour cela, l'eau de mer a été modélisée en prenant en compte la partie minérale de l'eau de mer et en calculant son coefficient d'activité par le logiciel PHREEQC pour de fortes concentrations. Ce modèle validé expérimentalement permet ainsi de tester un grand nombre de conditions opératoires et de déterminer, non seulement les flux de perméat obtenus, mais également de calculer la température et la concentration en sels obtenues au voisinage proche de la membrane. Ce modèle a fait l'objet d'un logiciel délivrable dans le cadre du Projet Medina. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la matière organique contenue en quantité très faible ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$) dans l'eau de mer ni les éventuels phénomènes de colmatage. La deuxième approche, celle expérimentale, permet de répondre à ces limitations.

L'approche expérimentale a utilisé des membranes planes polymériques (PTFE, PVDF) de perméabilité de Knudsen intermédiaire (entre $2,29$ et $3,26 \times 10^{-6} \text{ s.mol}^{1/2}.\text{m}^{-1}.\text{kg}^{-1/2}$). La première étape a été la caractérisation de ces membranes par mesure d'angle de contact, de pression d'intrusion de

liquide et des observations microscopiques. Néanmoins, le paramètre clé de la caractérisation des membranes est le coefficient de perméabilité de Knudsen qui joue un rôle primordial dans le transfert de matière en DMV. Afin de la déterminer expérimentalement, une nouvelle méthode de mesure de la perméabilité par perméation de vapeur à travers la membrane a été mise au point. Contrairement à la méthode classique où la température d'alimentation est fixée et la pression de perméat varie pour obtenir différentes valeurs de pression partielle transmembranaire, la nouvelle méthode fixe la pression de perméat et fait varier la température. La suite de la partie expérimentale a été menée sur une large gamme de concentration en sel (36 à 300 g.L⁻¹) pour traduire toute la phase de concentration de concentrats d'OI. Elle a été réalisée à la fois pour des effluents synthétiques représentant la partie minérale de l'eau de mer (NaCl et les autres sels à base de calcium et de magnésium) mais également pour des concentrats réels d'OI.

Lors des expériences, des flux de perméat importants (jusqu'à 17 L.h⁻¹.m⁻² avec une pression de 6000 Pa, une température de 50°C et un nombre de Reynolds de 4000) ont pu être obtenus pour des concentrats d'OI. De même, pour des conditions opératoires convenablement choisies (une température raisonnablement élevée afin de ne pas endommager la membrane et limiter la consommation énergétique, une pression de vide côté perméat basse et un régime hydraulique légèrement turbulent), des flux de perméats jusqu'à 7 L.h⁻¹.m⁻² peuvent être atteints pour les plus fortes concentrations en sels (300 g.L⁻¹). Les déclin de flux observés sont très limités au cours du temps. Un déclin maximum de seulement 24 % a été observé après une filtration de 43 L.m⁻² de perméat.

Les phénomènes de polarisation de concentration et de température ont également été examinés attentivement pour ces fortes concentrations. Il est à noter que le phénomène de polarisation de température a un effet plus important que celui de polarisation de concentration dans la gamme de conditions opératoires étudiées. Dans le cas des membranes utilisées, ils ont néanmoins tous deux un effet très limité voire nul sur le flux de perméat obtenu.

L'importance éventuelle du colmatage a été examinée à l'aide du calcul d'une nouvelle perméabilité de la membrane, la perméabilité apparente de Knudsen, qui prend en compte l'éventuel colmatage de la membrane réduisant ce coefficient de transfert de matière dans la membrane. Les déclin similaires de cette perméabilité et du flux du perméat ont permis d'attribuer la réduction du flux à un colmatage. L'observation des membranes par microscopie a permis de préciser ce colmatage qui n'a néanmoins qu'une influence très limitée sur le flux de perméat, contrairement aux autres procédés membranaires dont l'OI. Le colmatage organique semble inexistant pour les durées de travail utilisées tandis qu'un colmatage par cristaux a pu être observé.

Une hypothèse sur la précipitation des sels a pu ainsi être formulée. Tout d'abord les sels précipitant sont les cristaux de carbonate de calcium (Calcite) et de sulfate de calcium (Gypse) qui ont une plus faible solubilité. Néanmoins, les sels de NaCl précipitent également en halite du fait de leur très grande quantité dans l'eau de mer et dans ces solutions concentrées. Les cristaux de calcite semblent précipiter en premier et servent de nucléi pour les autres cristaux qui s'agglomèrent autour de ces premiers cristaux pour former un amalgame de cristaux en surface de la membrane.

Cependant, malgré cet important amalgame de cristaux, de nombreuses portions des membranes restent libres, laissant ainsi une surface d'évaporation importante. Cela explique les faibles diminutions de flux. D'autres cristaux plus gros semblent également précipiter comme ceux de NaCl puis être recouverts par des amalgames de différents sels.

La seconde partie de cette étude a concerné le dessalement direct de l'eau de mer par DMV. Grâce à l'absence de polarisation de concentration et de température, la DMV permet d'obtenir des flux de perméat très importants pour des conditions opératoires adéquates : jusqu'à $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une température de 60°C et une pression de 500 Pa. Seul un très faible colmatage (organique ou cristallin) a pu être observé et n'entraîne pas de réduction de flux pour les durées considérées. Ce colmatage est très réversible et peut être facilement enlevé par un simple lavage à l'eau. Le perméat obtenu présente également une très faible teneur en sels. Le taux d'élimination des sels est en effet supérieur à 99.96 %.

Cependant, la DMV présente une demande en énergie importante essentiellement sous forme d'apport thermique. C'est pourquoi il a été envisagé de coupler la DMV à une source d'énergie solaire. Deux types de configurations solaires ont ainsi été étudiés par simulations : le couplage de la DMV avec des collecteurs solaires thermiques et un étang solaire à gradient de salinité de concentration. Une importante limitation du flux due aux fortes polarisations de concentration et de température a été observée lorsque le module membranaire de DMV est immergé simplement dans l'étang solaire. Les collecteurs thermiques solaires présentent des potentialités intéressantes : ils permettraient d'atteindre des températures élevées tout au long de l'année pour chauffer l'eau de mer alimentant le module membranaire et ainsi obtenir des flux de perméat importants. Une configuration originale de couplage d'un collecteur thermique solaire directement sur le module membranaire a été envisagée mais reste encore à préciser. A l'issue de cette étude, un pilote semi-industriel est en cours de réalisation en Tunisie couplant la DMV et les collecteurs solaires thermiques.

Pour conclure, l'intérêt de la DMV dans les deux cas présentés (traitement direct de l'eau de mer ou des concentrats d'OI) a été démontré. Cependant, plusieurs pistes d'études restent encore à explorer.

Tout d'abord, des expériences sur de très longues durées doivent être effectuées à la fois avec des eaux synthétiques concentrées et des échantillons réels d'eau de mer et de concentrats afin de valider les conclusions obtenues pour des moyennes durées (quelques heures à quelques jours). Ces expériences permettront également de préciser les premières corrélations empiriques obtenues pour décrire le déclin du flux de perméat au cours du colmatage à partir du coefficient de perméabilité de Knudsen. Elles permettront également de préciser les mécanismes de précipitation sur la membrane pour de plus longues durées. L'influence des matières organiques sur la modification des propriétés de la membrane doit également être étudiée sur le long terme.

La deuxième voie de recherche est la réduction du colmatage soit par des prétraitements, comme l'abaissement du pH afin de limiter la précipitation des carbonates de calcium (acidification), soit par une élimination des cristaux de sels précipités. La précipitation des cristaux peut également être provoquée loin de la membrane comme dans le cas de la cristallisation membranaire. L'effet de ces

traitements doit être examiné sur la DMV et une optimisation globale des aspects cristallisation/distillation doit être envisagée.

Troisièmement, les résultats constatés à échelle laboratoire doivent être extrapolées à une échelle industrielle en ce qui concerne le traitement des concentrats d'OI et le couplage avec l'énergie solaire. Ce passage à l'échelle industrielle devrait permettre de valider la possibilité industrielle de l'utilisation de la DMV et d'en définir les éventuelles limites.

Nomenclature

Nomenclature

B	Coefficient de perméabilité aux sels de la membrane	$M T^{-1} L^{-2}$	$kg.s^{-1}.m^{-2}.mol^{-1}$
C_c	Concentration en sels dans le concentrat	L^{-3}	$mol.L^{-1}$
CF	Facteur de concentration	-	-
C_f	Concentration en sels dans l'alimentation	L^{-3}	$mol.L^{-1}$
C_{fi}	Concentration en sels dans l'alimentation en entrée	L^{-3}	$mol.L^{-1}$
C_{fo}	Concentration en sels dans l'alimentation en sortie	L^{-3}	$mol.L^{-1}$
C_m	Concentration en sels à la membrane	L^{-3}	$mol.L^{-1}$
C_p	Capacité calorifique de l'eau	$L T^2 K^{-1}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_p	Concentration molaire en sels dans le perméat	M^{-1}	$mol.kg^{-1}$
D	Coefficient de diffusion des sels dans l'eau	$L^2 T^{-1}$	$m^2.s^{-1}$
De	Diamètre du module membranaire	L	m
D_{wa}	Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air	$L^2 T^{-1}$	$m^2.s^{-1}$
df	Diamètre de fibres	L	m
dh	Diamètre hydraulique	L	m
dV	Élément de volume	L^3	m^3
dz	Élément de longueur	L	m
EE	Efficacité d'évaporation	-	-
e	Épaisseur de la veine liquide	L	m
F	Débit d'alimentation	$L^3 M^{-1}$	$m^3.s^{-1}$
F_p	Débit de perméat	$L^3 M^{-1}$	$m^3.s^{-1}$
f	Coefficient de perte de charge	-	-
nf	Nombre de fibres	-	-
h_f	Coefficient de transfert de chaleur dans l'alimentation	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_m	Coefficient de transfert de chaleur dans la membrane	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{mg}	Coefficient de transfert de chaleur par conduction dans la vapeur	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{ms}	Coefficient de transfert de chaleur par conduction dans la membrane	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_p	Coefficient de transfert de chaleur dans le perméat	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_v	Coefficient de transfert de chaleur par vaporisation	$M T^3 K^{-1}$	$W.m^{-2}.K^{-1}$
J_f	Flux volumique de perméat	$L T^{-1}$	$L.h^{-1}.m^{-2}$
J_{H2O} ou J_{water}	Flux molaire d'eau	$T^{-1} L^{-2}$	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
J_{initial}	Flux volumique de perméat initial	$L T^{-1}$	$L.h^{-1}.m^{-2}$
J_{th}	Flux volumique de perméat calculé par la modélisation	$L T^{-1}$	$L.h^{-1}.m^{-2}$
K_l	Coefficient de transfert de matière dans l'alimentation	$L T^{-1}$	$m.s^{-1}$
K_M	Coefficient de perméabilité de Knudsen	$T L^{-1} M^{-1/2}$	$s.mol^{1/2}.m^{-1}.kg^{-1/2}$
K_{sp}	Constante de solubilité d'un sel	-	-
k_k	Coefficient de transfert de matière dans la membrane (Knudsen)	$T.L^{-2}$	$s.m^{-2}$
k_{km}	Coefficient de transfert de matière dans la membrane (Knudsen-Moléculaire)	$T.L^{-2}$	$s.m^{-2}$
k_{kp}	Coefficient de transfert de matière dans la membrane (Knudsen-Poiseuille)	$T.L^{-2}$	$s.m^{-2}$
k_m	Coefficient de transfert de matière dans la membrane (Moléculaire)	$T.L^{-2}$	$s.m^{-2}$
k_p	Coefficient de transfert de matière dans la membrane (Poiseuille)	$T.L^{-2}$	$s.m^{-2}$
L	Longueur du module membranaire	L	m
L_p	Coefficient de perméabilité à l'eau de la membrane	$M^2 T^{-3} L^{-3}$	$kg.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
l	Largeur du module membranaire	L	m
l	Libre parcours moyen des molécules d'eau	L	m
M_{H2O} ou M_{water}	Masse molaire de l'eau	M	$kg.mol^{-1}$
N	Nombre d'Avogadro	-	mol^{-1}
N	Flux massique total	$M L^{-2} T^{-1}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
N_p	Débit massique de perméat	$M T^{-1}$	$kg.s^{-1}$
P	Périmètre mouillé	L	m
P_{atm}	Pression atmosphérique	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
P_c	Puissance de circulation	$M L^2 T^{-2}$	kWh

P_p	Pression côté perméat	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
P_h	Puissance de chauffage	$M L^2 T^{-2}$	kWh
P_v	Puissance de vide	$M L^2 T^{-2}$	kWh
p^*	Pression partielle d'eau pure	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
p_a	Pression partielle d'air	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
p_m	Pression partielle d'eau à la membrane côté alimentation	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
p_m^*	Pression partielle d'eau pure à la membrane côté alimentation	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
p_p	Pression partielle d'eau côté perméat	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
Q	Quantité de chaleur	$M L^2 T^{-3}$	W
Q_c	Débit massique de concentrat	$M T^{-1}$	kg.s ⁻¹
$Q_{conduction}$	Quantité de chaleur par conduction	$M L^2 T^{-3}$	W
Q_f	Débit massique d'alimentation	$M T^{-1}$	kg.s ⁻¹
Q_p	Débit massique de perméat	$M T^{-1}$	kg.s ⁻¹
Q_s	Débit massique de sels traversant la membrane	$M T^{-1}$	kg.s ⁻¹
Q_{vapeur}	Quantité de chaleur par vaporisation	$M L^2 T^{-3}$	W
R	Constante molaire des gaz	$M L^2 T^{-2} K^{-1}$	J.mol ⁻¹ K ⁻¹
R_s	Taux de rejet en sels	-	-
R_w	Taux de conversion	-	-
r	Rayon des pores	L	m
r_{max}	Rayon maximum des pores	L	m
S	Surface de membrane	L ²	m ²
S	Section de passage	L ²	m ²
SDI	Silt Density Index	-	-
SI	Indice de Saturation	-	-
T	Température	K	K
T_f	Température dans l'alimentation	K	K
T_{fi}	Température dans l'alimentation en entrée	K	K
T_{fo}	Température dans l'alimentation en sortie	K	K
T_m	Température à la membrane côté alimentation	K	K
T_p	Température dans le perméat	K	K
T_{pm}	Température à la membrane côté perméat	K	K
T_{ref}	Température de référence	K	K
t	Temps	T	s
t_{ind}	Période d'induction	T	s
v	Vitesse dans l'alimentation	L T ⁻¹	m.s ⁻¹
v_i	Vitesse dans l'alimentation en entrée	L T ⁻¹	m.s ⁻¹
v_o	Vitesse dans l'alimentation en sortie	L T ⁻¹	m.s ⁻¹
X_{H_2O} ou X_{water}	Fraction molaire d'eau	-	-
X_f	Fraction molaire de sels dans l'alimentation	-	-
X_m	Fraction molaire de sels à la membrane	-	-
α_{H_2O} ou α_{water}	Coefficient d'activité de l'eau de mer	-	-
χ	Facteur de tortuosité	-	-
δ	Epaisseur de la membrane	L	m
Δh	Différence de hauteur	L	m
ΔH_{vH_2O} ou ΔH_v	Chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau	$M L^2 T^{-2}$	J.mol ⁻¹
ΔP	Perte de charge	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
Δp_{H_2O} ou Δp	Différence de pression partielle d'eau	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
$\Delta \pi$	Différence de pressions osmotiques	$M L^{-1} T^{-2}$	Pa
ε	Porosité de la membrane	-	-
Φ	Coefficient osmotique	-	-
γ_l	Tension superficielle du liquide	-	-
λ	Coefficient de conduction thermique	$M T^3 K^{-1}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_g	Coefficient de conduction thermique dans le gaz	$M T^3 K^{-1}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_l	Coefficient de conduction thermique dans l'alimentation	$M T^3 K^{-1}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_m	Coefficient de conduction thermique à travers la membrane	$M T^3 K^{-1}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_s	Coefficient de conduction thermique dans la matrice membranaire	$M T^3 K^{-1}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
μ	Viscosité dynamique	$M T^{-1} L^{-1}$	kg.s ⁻¹ .m ⁻¹
θ	Angle de contact	-	-

ρ	Masse volumique	$M L^{-3}$	$kg.m^{-3}$
σ	Diamètre moyen des molécules d'eau	L	m
τ ou TPC	Coefficient de polarisation de température (TPC)	-	-
ω	Fraction massique de sels	-	-
ω_f	Fraction massique de sels dans l'alimentation	-	-
ω_m	Fraction massique de sels à la membrane	-	-
ω_p	Fraction massique de sels dans le perméat	-	-
ζ u CPC	Coefficient de polarisation de concentration (CPC)	-	-

Nombres adimensionnels

Nu	Nombre de Nusselt	$Nu = \frac{h_f dh}{\lambda_l}$
Pr	Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$
Re	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho v dh}{\mu}$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{K_l dh}{D}$

Abréviations

AGMD	Air Gap Membrane Distillation
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
DGM	Dusty Gaz Model
DM	Distillation Membranaire
DMV	Distillation Membranaire sous Vide
EDS	Electronic Diffusion Scanning
IC	Inorganic Carbon
LCZ	Lower Convective Zone
LEP	Liquid Entry Pressure (Pression d'intrusion de liquide)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOD	Matière Organique Dissoute
MOP	Matière Organique Particulaire
NCZ	Non Convective Zone
NOM	Natural Organic Matter (Matière Organique Naturelle)
NOP	Azote Organique Particulaire
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
OI	Osiose Inverse
PAN	Polyacrylonitrile
PET	Polyéthylène téréphtalate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyvinylidène fluoride
SIDEM	Société Internationale de Dessalement
SGMD	Sweeping Gas Membrane Distillation
SGSP	Salinity Gradient Solar Pond
SW 35	Synthetic mineral Seawater à environ 35 g.L ⁻¹
SW 95	Synthetic mineral Seawater à environ 95 g.L ⁻¹
SW 150	Synthetic mineral Seawater à environ 150 g.L ⁻¹

SW 300	Synthetic mineral Seawater à environ 300 g.L ⁻¹
TC	Total Carbon
TDS	Total Dissolved Salts
UCZ	Upper Convective Zone
VMD	Vacuum Membrane Distillation

Références

A

S. AL-OBAIDANI, E. CURCIO, F. MACEDONIO, G. DI PROFIO, H. AL-HINAI, E. DRIOLI, Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation, *Journal of Membrane Science* 323 (2008) 85-98

A.M. ALKLAIBI, N. LIOR, Membrane-distillation: status and potential, *Desalination* 171 (2004) 111-131

A.M. ALKLAIBI, The potential of membrane distillation as a stand-alone desalination process, *Desalination* 223 (2008), 375-385

S.I. ANDERSON, N. KJELLANDER, B. RODESJO, Design and field tests of a new membrane distillation desalination process, *Desalination* 56 (1985) 345-354.

B

F. BANAT, J. SIMANDL, Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation, *Chem. Eng. Sci.* 51(8) (1996) 1257-1265.

F. BANAT, M. AL-SHANNAG, Recovery of dilute acetone-butanol-ethanol (ABE) solvents from aqueous solutions via membrane distillation, *Bioprocess Eng.* 23 (6) (2000) 643-649.

F. BANAT, J. SIMANDL, Desalination by membrane distillation: a parametric study, *Sep. Sci. Technol.* 33(2) (1998) 201-226.

F. BANAT, J. SIMANDL, Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams, *Journal of Membrane Science*, 163 (1999) 333-348.

F. BANAT, J. SIMANDL, Membrane distillation for propane removal from aqueous streams, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2) (2000), 168-178.

F. BANAT, R. JUMAH, M. GARAIBEH, Exploitation of solar energy collected by solar stills for desalination by membrane distillation, *Renewable Energy* 25 (2002) 293-305.

F. BANAT, F. ABU AL-RUB, K. BANI-MELHEM, Desalination by vacuum membrane distillation: sensitivity analysis, *Separation and Purification Technology* 33 (2003), 75-87

F. BANAT, S. AL-ASHEH, M. QTAISHAT, Treatment waters coloured with methylene blue dye by vacuum membrane distillation, *Desalination* 174 (2005), 87-96.

F. BANAT, N. JWAIED, M. ROMMEL, J. LPSCHIKOWSKI, M. WIEGHAUS, Performance evaluation of the "large SMADES" autonomous desalination solar-driven membrane distillation plant in Aqaba, Jordan, *Desalination* 217 (2007), 17-28

S. BANDINI, C. GOSTOLI, G.C. SARTI, Role of heat and mass transfer in membrane distillation process, *Desalination* 81 (1991) 91-106

S. BANDINI, C. GOSTOLI, G.C. SARTI, Separation efficiency in vacuum membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 73 (1992) 217-229

S. BANDINI, G.C. SARTI, Heat and mass transport resistance in vacuum membrane distillation : Experiments and modelling, *AIChE Journal* 43 (1997) 398

S. BANDINI, A. SAVEDRA, G. SARTI, Vacuum membrane distillation: experiments and modelling, *AIChE Journal*, 43 (1997) 398.

S. BANDINI, G. SARTI, Heat and mass transfer resistances in vacuum membrane distillation per drop, *AIChE Journal*, 45(7) (1999) 398-408.

R. BEN MANSOUR, C. TAM NGUYEN, N. GALANIS, Transient heat and mass transfer and long-term stability of a salt-gradient solar pond, *Mechanics Research Communication*, 33 (2006) 233-249

C. BIER, U. PLANTUKOW, Solar powered desalination by membrane distillation, *IDA World Congress on Desalination and Water Science, Abu Dhabi, (1995), 397-410*

S. BOUGUECHA, M. DHABI, Fluidized bed crystallizer and air gap membrane distillation as a solution to geothermal water desalination, *Desalination* 152 (2002) 237-244

C

C. CABASSUD, D. WIRTH, Membrane distillation for water desalination: how to chose an appropriate membrane, *Desalination* 157(2003) 307-314

V. CALABRO, E. DRIOLI, F. MATERA, Membrane distillation in the textile wastewater treatment, *Desalination* 83 (1991) 209-224.

V. CALABRO, E. DRIOLI, Polarization phenomena in integrated reverse osmosis and membrane distillation for seawater desalination and waste water treatment, *Desalination* 108 (1996) 81-82

V. CALABRO, B.L. JIAO, E. DRIOLI, Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33(71) (1994) 1803-1808.

G. CARUSO, A. NAVIGLIO, A desalination plant using solar heat as heat supply, not affecting the environment with chemicals, *Desalination* 122 (1999), 225-234

T.Y. CATH, V. DEAN ADAMS, AMY E. CHILDRESS, Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach of flux enhancement, *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 5-16

A. CAPUANO, B. MENOLI, V.E. ANDEUCCI, A. CRISCUOLI, E. DRIOLI, Membrane distillation of human plasma ultra filtrate and its theoretical applications to haemodialysis techniques, *Int. J. Artif Organs* 23 (7) (2000) 415-422

T-C. CHEN, C-D. HO, J-J. GUO, J-W. TU, A Study on Membrane Distillation by a Solar Thermal-Driven System, *Heath Transfer-Asian Research*, 36 (7) (2007)

L-H. CHENG, P-C. WU, J. CHEN, Modelling and optimization of hollow fiber DCMD module for desalination, *Journal of Membrane Science* 318 (2008), 154-166

M.N. CHERNYSHOV, G. WYTZE MEINDERSMA, A.B. DE HAAN, Modelling temperature and salt concentration distribution in membrane distillation feed channel, *Desalination* 157 (2003), 315-324

W.D. CHILDS, A.E. DABIRI, H.A. AL-HINAI, H.A. ABDULLAH, VARI-RO solar-powered-desalting technology, *Desalination* 125 (1999) 155-166

N. COUFFIN, Elimination de composés organohalogénés volatils à l'état de traces dans l'eau par distillation membranaire sous vide, *Thèse de Doctorat, INSA Toulouse* (2000)

N. COUFFIN, C. CABASSUD, V. LAHOUSSINE-TURCAUD, A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production : vacuum membrane distillation, *Desalination* 117 (1998) 233-245

M. COUREL, E. TRONEL-PEYROZ, G.M. RIOS, M. DORNIER, M. REYNES, The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation, *Desalination* 140 (2001) 15-25

A. CRISCUOLI, E. DRIOLI, Energetic and exergetic analysis of an integrated membrane desalination system, *Desalination* 124 (1999), 243-249

A. CRISCUOLI, M. C. CARNVEVALE, E. DRIOLI, Energy requirements in membrane distillation: evaluation and optimization, *Desalination* 200 (2006), 586-587

A. CRISCUOLI, J. ZHONG, A. FIGOLI, M.C. CARNVEVALE, R. HUANG, E. DRIOLI, Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation, *Water Research* 42 (2008a), 5031-5037

A. CRISCUOLI, M. C. CARNEVALE, E. DRIOLI, Evaluation of energy requirements in membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 1098-1105

E. CURCIO, A. CRISCUOLI, E. DRIOLI, Membrane crystallizers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2679-2684

E. CURCIO, G. DI PROFIO, E. DRIOLI, Membrane crystallization of macromolecular solutions, *Desalination* 145 (2002) 173-177

E. CURCIO, S. SIMONE, G. DI PROFIO, E. DRIOLI, A. CASSETTA, D. LAMBA, Membrane crystallization of lyzosome under forced solution flow, *Journal of Membrane Science* 257 (2005) 134-143

D

M.M.O. DAH, M. OUNI, A. GUIZANI, A. BELGHITH, Study of temperature and salinity profiles development of solar pond in laboratory, *Desalination*, 183 (2005) 179-185

P. DANIS, Dessalement de l'eau de mer, *Techniques de l'ingénieur traité Génie des Procédés*, J2700

R. DENG, L. XIE, H. LIN, J. LIU, W. HAN, Integration of thermal energy and seawater desalination, *Energy* (2009) 1-7

E.E. DELYANNIS, Status of solar assisted desalination, *Desalination* 67 (1987) 3-19

Z. DING, L. LIU, M. S. EL BOURAWI, R. MA, Analysis of a solar-powered membrane distillation system, *Desalination* 172 (2005) 27-40

E. DRIOLI, V. CALABRO, Y. WU, Microporous membranes in membrane distillation, *Pure Apply Chemical* 58 (12) (1986), 1657-1662).

E. DRIOLI, A. CRISCUOLI, E. CURCIO, Integrated membrane operation for seawater desalination, *Desalination* 147 (2002) 77-81

S.H. DUAN, A. ITO, A. OHKAWA, Removal of trichloroethylene from water by aeration, pervaporation and membrane distillation, *J. Chem. Eng. JPN* 34(8) (2001), 1069-1073.

E

A. EL AMALI, S BOUGUECHA, M. MAALEJ, Experimental study of air gap membrane distillation: Application to geothermal water desalination, *Presented at the conference on Desalination Strategies in South Mediterranean Countries (2000) sponsored by the European Desalination Society and Ecole Nationale d'Ingenieurs de Tunis*

M.S. EL-BOURAWI, Z. DING, R. MA, M. KHAYET, A framework for better understanding membrane distillation separation process, *Journal of Membranes Sciences*, 285 (2006) 4-29.

E. EL-ZANATI, K.M. EL-KHATIB, Integrated membrane-based desalination system, *Desalination* 205 (2007) 15-25

F

C. FENG, B. SHI, G. LI, Y. WU, Preparation and properties of microporous membrane from poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoro ethylene) for membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 15-24.

C. FERNANDEZ-LOPEZ, A. VIEDMA, R. HERRERO, A.S. KAISER, Seawater integrated desalination plant without brine discharge and powered by renewable energy systems, *Desalination* 235 (2009) 179-198

Y. FERNANDEZ-TORQUEMADA, J.L. SANCHEZ-LIZASO, J.M. GONZALES-CORRERA, Preliminary results of the monitoring of the brine discharge produced by SWRO desalination of Alicante (SE Spain), *Desalination* 182 (2005) 395-402

L. FERNANDO DE LA ROCA MENDOZA, Energia solar fototermica aplicada a la acuicultura, *Universidad de San Carlos de Guatemala* (2003)

M.E. FINDLEY, Vaporization through porous membranes, *Ind. Eng. Chemec. Process Dess. Dev.6* (1967) 226-230.

C. FRITZMANN, J. LOWENBERG, T. WINTGENS, T. MELIN, State of art of reverse osmosis desalination, *Desalination* 216 (2007) 1-76

G

J. B. GALVEZ, L. GARCIA-RODRIGUEZ, I. MARTIN-MATEOS, Seawater desalination by an innovative solar-powered membrane distillation system : the MEDESOL project, *Desalination* 246 (2009), 567-576

L. GARCIA-RODRIGUEZ, Seawater desalination driven by renewable energies: a review, *Desalination*, 143 (2002) 103-113.

M.C. GARCIA-PAYO, M.A. IZQUIERDO-GIL, C. FERNANDEZ-PINEDA, Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions, *Journal of Membrane Science*, 169 (2000) 61-80.

M.C. GARCIA-PAYO, M.A. IZQUIERDO-GIL, C. FERNANDEZ-PINEDA, Wetting study of hydrophobic membranes via Liquid Entry Pressure measurements with aqueous alcohol solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 2330 (2000), 420-431

P. GODINO, L. PENA, C. RINCON, J.I. MENGUAL, Water production from brines by membrane distillation, *Desalination* 108 (1996a), 91-97

P. GODINO, L. PENA, J.I. MENGUAL, Membrane distillation: theory and experiments, *Journal of Membrane Science* 121 (1996b), 83-93

D.W. GORE, Gore-Tex membrane distillation *in: Proceedings of the 10th Annual Convention of the Water Supply Improvement Association, Honolulu, USA (1982).*

C.M. GUIJT, I.G. RACZ, J. W. VAN HEUVEN, T. REITH, A.B. DE HAN, Modelling of a transmembrane evaporation module for desalination of seawater, *Desalination* 126 (1999), 119-125

L.F. GREENLEE, DF. LAWLER, B. D. FREEMAN, B. MARROT, P. MOULIN, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges, *Water Research* 42 (2009), 2317-2348

M. GRYTA, K. KARAKULSKI, The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsion, *Desalination* 121 (1999) 23-29.

M. GRYTA, Concentration of saline wastewater from the production of heparin, *Desalination* 129 (2000), 35-44.

M. GRYTA, M. TOMASZEWSKA, J. GRZECHULSKA, A.W. MORAWSKI, Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter, *Journal of Membrane Science* 181 (2001) 279-287

M. GRYTA, The assessment of micro-organism growth in the membrane distillation system, *Desalination* 142 (2002), 79-88.

M. GRYTA, Long-term performance of membrane distillation process, *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 153-159

M. GRYTA, M. TOMASZEWSKA, K. KARAKULSKI, Wastewater treatment by membrane distillation, *Desalination* 198 (2006), 67-73.

M. GRYTA, Fouling in direct contact membrane distillation process, *Journal of Membrane Science* 325 (2008), 383-394.

C.M. GUIJT, I.G. RACZ, J. WILLEN VAN HEUVEN, T. REITH, A.B. de HAAN, Modelling of transmembrane evaporation module for desalination of seawater, *Desalination* 126 (1999) 119-125

H

F. HAJBI, H. HAMMI, A. M'NIF, R. SOLIMANDO, Valorisation by isothermal evaporation of reverse osmosis discharge: experimental studies and thermodynamic, *12ème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille (14-16 octobre 2009)*

J.H. HANEMAAIJER, J. VAN MEDEVOORT, A. E. JANSEN, C. DOTREMONT, E. VAN SONSBECK, T. YUAN, L. DE RYCK, Memstill membrane distillation-a future desalination technology, *Desalination* 199 (2006), 175-176

M. HASSIRI, M.J. SAFI, S. CHIBANI, Natural brine solar pond: an experimental study, *Solar Energy* 70 (2001), 45-50

F. HE, J. GILRON, H. LEE, L. SONG, K.K. SIRKAR, Potential for scaling by sparingly soluble salts in crossflow DCMD, *Journal of Membrane Science* 311 (2008) 68-80

F. HE, K.K. SIRKAR, J. GILRON, Studies on scaling of membranes in desalination by direct contact membrane distillation: CaCO₃ and mixed CaCO₃/CaSO₄ systems, *Chemical Engineering Science* 64 (2009), 1844-1859

F. HE, K.K. SIRKAR, J. GILRON, Effects of Antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science* (2008), doi:10.1016/j.memsci.2009.08.021

P.A. HOGAN, SUDJITO, A.G. FANE, G.L. MORRISON, Desalination by solar heated membrane distillation, *Desalination* 81 (1991) 81-90

E. HOFFMAN, D. PFENNING, E. PHILIPPSEN, P. SCHWAHN, M. SEIBER, D. WOERMANN, Evaporation of alcohol/water mixtures through hydrophobic porous membranes, *Journal of Membrane Science*, 34 (1987) 199.

S.T. HSU, K.T. CHENG, J.S. CHIOU, Seawater desalination by direct contact membrane distillation, *Desalination* 143 (2002) 279-287

M. HUSAIN, P.S. PATIL, S.R. PAIL, S.K. SAMDARSHI, Computer simulation of salt gradient solar pond's thermal behaviour, *Renewable Energy* 28 (2003) 769-802

I

A.O. IMDAKM, M. KHAYET, T.MATSUURA, A Monte Carlo simulation model for vacuum membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 306 (2007), 341-348

M.A. IZQUEIRDO-GIL, M.C. GARCIA-PAYO, C. FERNANDEZ-PIENDA, Air-gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions, *Journal of Membrane Science* 155 (1999) 291-307

M.A. IZQUIERDO-GIL, J. ABILDSKOV, G. JONSSON, The use of VMD data/model to test different thermodynamic models for vapour-liquid equilibrium, *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 227-241

J

K

S. KALOGIROU, Solar thermal collectors and applications, *Process in Energy and Combustion Science* 30 (2004), 231-295

M. KARAKILCIK, Performance investigation of a solar pond, *Applied Thermal Engineering*, 26 (2006) 727-735

M. KHAYET, T. MATSUURA, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5710-5718.

M. KHAYET, T. MATSUURA, Application of surface modifying macromolecules for the preparation of membranes for membrane distillation, *Desalination* 158 (2003) 51-56.

M. KHAYET, M.P. GODINO, J.I. MENGUAL, Theoretical and experimental studies on desalination using sweeping gas membrane distillation, *Desalination* 157 (2003) 56-73.

M. KHAYET, T. MATSUURA, Pervaporation and Vacuum Membrane Distillation Processes: Modelling and Experiments, *AIChE J.* 50 (8) (2004) 1697-1712

M. KHAYET, J.I. MENGUAL, Effect of salt concentration during the treatment of humic acid solutions by membrane distillation, *Desalination* 168 (2004) 373-381.

M. KHAYET, A. VELAZQUEZ, J.I. MENGUAL, Direct contact membrane distillation of humic acid solutions, *Journal of Membrane Science* 240 (2004) 123-128.

M. KHAYET, J.I. MENGUAL, G. ZAKREWSKA-TRZNADEL, Direct contact membrane distillation for nuclear desalination. Part II. Experiments with radioactive solution, *Int. J. Nucl. Desalination* 56 (2006) 56-73.

J. KOSCHIKOWSKI, M. WIEGHAUS, M. ROMMEL, Solar thermal-driven plants based on membrane distillation, *Desalination* 156 (2003) 295-304.

L

K. W. LAWSON, D. R. LLOYD, Membrane distillation, I Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation *Journal of Membrane Science*, 120 (1996) 111-121.

K. W. LAWSON, D. R. LLOYD, Membrane distillation review, *Journal of Membrane Science*, 124 (1997) 1-25.

J-M. LI, Z-K. XU, Z-M. LIU, W-F. YUAN, H. XIANG, S-Y. WANG, Y-Y. XU, Microporous polypropylene and polyethylene hollow fiber membranes. Part 3. Experimental studies on membrane distillation for desalination, *Desalination* 155 (2003) 153-156

L. LOIZIDES, The cost of environmental and social sustainability of desalination, *International Conference on Desalination Costing, Limassol (2004)*

H. LU, J.C. WALTON, A. H. P. SWIFT, Desalination coupled with salinity-gradient solar ponds, *Desalination* 136 (2001) 13-23

J-G. LU, Y-F. ZHENG, M-D. CHENG, Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *Journal of Membrane Science* 308 (2008) 180-190

M

F. MACEDONIO, E. CURCIO, E. DRIOLOI, Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study, *Desalination* 203 (2007) 260-276

J.F. MANWELL, J.G. MACGOWAN, Recent renewable energy driven desalination system research and development in North America, *Desalination* 94 (1994), 229-241

L. MARIAH, Membrane Distillation of concentrated brines, *Thèse de Doctorat, University of KwaZulu-Natal de Durban (2006)*

L. MARIAH, C.A. BUCKLEY, C. J. BROUCKAERT, E. CURCIO, E. DRIOLI, D. JAGANYI, D. RAMJUGERNATH, Membrane distillation of concentrated brines-Role of water activities in the evaluation of driving force, *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 937-947

C.R. MARTINETTI, A.E. CHILDRESS, T.Y. CATH, High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 331 (2009), 31-39

L. MARTINEZ-DIEZ, M.I. VAZQUEZ-GONZALEZ, Temperature and concentration polarisation in membrane distillation of aqueous salt solutions, *Journal of Membrane Science* 156 (1999) 265-273

L. MARTINEZ, F.J. FLORIDO-DIAZ, Theoretical and experimental studies on desalination using membrane distillation, *Desalination* 139 (2001) 373-379

L. MARTINEZ-DIEZ, F.J. FLORIDO-DIAZ, Desalination of brines by membrane distillation, *Desalination* 137 (2001), 267-273

J.I. MENGUAL, L. PENA, Membrane distillation, *Colloid Interface Science*, 165 (1997) 161-272.

G.L. MEERGANZ VON MEDEAZZA, "Direct" and socially induced environmental impacts of desalination, *Desalination*, 185 (2005) 57-70

J.I. MENGUAL, M. KHAYET, M.P. GODINO, Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 865-875.

J-P. MERICQ, S. LABORIE, C. CABASSUD, Vacuum membrane distillation for an integrated seawater desalination process, *Desalination and Water Treatment* 9 (2009), 293-302

N

S. NENE, S. KAUR, K. SUMOD, B. JOSHI, K.S.M.S. RAGHAVARAO, Membrane distillation of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice, *Desalination* 147 (2002) 157-160

R.R. NIGMATULLUI, A.F. BURBAN, A.F. MELNIK, M.T. BRYK, V.V. KONDRATYUK, Concentration of solutions of thermolabile vitamins by membrane distillation, *Russian J. Appl. Chem.* 66 (6) (1993) 1070-1073

O

J.M. ORTIZ DE ZARATE, C. RINCON, J.I. MENGUAL, Concentration of bovine serum albumin aqueous solutions by membrane distillation, *Sep. Sci. Technol.* 33 (3) (1998) 283-296 147 (2002) 157-160

P

J. PHATTARANAWIK, R. JIRARATANANON, Direct contact membrane distillation: effect of mass transfer on heat transfer, *Journal of Membrane Science* 188 (2001) 137-143

J. PHATTARANAWIK, R. JIRARATANANON, A.G. FANE, C. HALIM, Mass flux enhancement using spacer filled channels in direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 187 (2001) 193-201

Q

D. QU, J. WANG, L. WANG, D. HOU, Z. LUAN, B. WANG, Integration of accelerated precipitation softening with membrane distillation for high-recovery desalination of primary reverse osmosis concentrate, *Separation and Purification Technology* 67 (2009), 21-25

N. QURESHI, N.M. MEAGHER, R.W. HUTKINS, Recovery of 2,3-butanediol by vacuum membrane distillation, *Sep. Sci. Technol.* 29(13) (1997) 1733-1748

R

G. RAMON, Y. AGNON, C. DOSORETZ, Heat transfer in vacuum membrane distillation: Effect of velocity slip, *Journal of Membrane Science* 331 (2009) 117-125

S. RAPENNE, Dessalement d'eaux de mer par osmose inverse: Impact des procédés conventionnels sur les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques de la ressource et étude du colmatage, *Thèse de Doctorat* (2007), Université de Poitiers

S. RENOU, Distillation membranaire pour le dessalement des eaux, *Rapport de DEA* (2003), INSA Toulouse

F. REVERBERI, A. GORENFLO, Three year operational experience of a spiral-wound SWRO system with high fouling potential feed water, *Desalination* 203 (2007) 100-106

S

J.J. SADHAWANI, J.M. VEZA, C. SANTANA, Case studies on environmental impact of seawater desalination, *Desalination*, 185 (2005) 1-8

M. SAFAVI, T. MOHAMMADI, High-salinity water desalination using VMD, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 191-195

K. SAKAI, T. MUROI, K. OZAWA, S. TAKESAWA, M. TAMURA, T. NAKAUE, Extraction of solute-free water from blood by membrane distillation, *Trans. AM. Soc. Artif. Intern. Organs* 32 (1986) 397-400

K. SAKAI, T.K. ANO, T. MURAI et al., Effects of temperature polarization on water vapour permeability for blood in membrane distillation, *Chemical Engineering Journal* 38 (1988) B33-B39

M.A. SANZ, V. BONNELYE, G. CREMER, Fujairah reverse osmosis plant: 2 years of operation, *Desalination* 203 (2007), 91-99

G. SARTI, C. GOSTOLI, Separation of liquid mixtures by membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 41 (1989) 211.

G. SARTI, C. GOSTOLI, S. BANDINI, Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 80 (1993) 21.

A. SECAN ET AL., Different methods for modelling adsorption heat transformer powered by solar pond, *Energy Conversion and Management*, 48 (724-735)

GK. SCHNIEDER, T.J. VAN GASSEL, Membrane distillation, *Chem. Eng. Technol.* 56 (1984) 514-521.

R.W. SCHOFIELD, A.G. FANE, D.J.D. FELL, Heat and mass transfer in membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 33 (1987) 299-313

R.W. SCHOFIELD, A.G. FANE, C.J.D. FELL, R. MACOUN, Factors affecting flux in membrane distillation, *Desalination* 77 (1/3) (1990) 279-294

H.K. SHON, S. VIGNESWARAN, J. CHO, Comparison of physico-chemical pretreatment methods to seawater reverse osmosis: Detailed analyses of molecular weight distribution of organic matter in initial stage, *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 151-158

H.K. SHON, S.H. KIM, S. VIGNESWARAN, R. BEN AIM, S. LEE, J. CHO, Physicochemical pretreatment of seawater: fouling reduction and membrane characterization, *Desalination* 238 (2009) 10-21

S. SRISURICHAN, R. JIRATANON, A.G. FANE, Humic acid fouling in the membrane distillation process, *Desalination* 174 (2005) 63-72.

M. SUDOH, K. TAKUWA, H. IIZUKA, K. NAGAMATSUYA, Effects of thermal and concentration boundary layers on vapour permeation in membrane distillation of aqueous lithium bromide solution, *Journal of Membrane Science* 131 (1997) 1-7

T. SZACSVAY, P. HOFER-NOSER, M. POSNANSKY, Technical and economic aspects of small-scale solar pond seawater desalination systems, *Desalination* 122 (1999) 185-193

T

H. TABOR, Solar ponds, *Solar Energy* 27 (1981), 181-194

M.A. TAHAT, Z.H. KODAH, S.D. PROBERT, H. AK-TAHAINEH, Performance of a portable mini solar-pond, *Applied Energy* 66 (2000) 299-310

J.J. TANG, K.G. ZHOU, F.G. ZHAO, R.X. LI, Q.X. ZHANG, Hypochloric acid recovery from rare earth chloride solution by vacuum membrane distillation (1) Study of the possibility, *J. Rare Earths* 21 (2003) 78-82

C. TANSAKUL, Procédé hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse, *Thèse de Doctorat, INSA Toulouse* (2002)

C. TANSAKUL, S. LABORIE, C. CABASSUD, Membrane hybrid processes for pretreatment before seawater reverse osmosis desalination, *Desalination and Water Treatment* 9 (2009), 279-286

M. TOMASZEWSKA, Concentration of the extraction of fluid from sulphuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 78 (1993) 277-282

M. TOMASZEWSKA, M. GRYTA, A.W. MORAWSKI, Study on the concentration of acids by membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 102 (1995) 113-122

C.M. TUN, A.G. FANE, J.T. MATHEICKAL, R. SHEIKHOESLAMI, Membranes distillation crystallization of concentrated salts-flux and crystal formation, *Journal of Membrane Science*, 257 (2005) 144-155

U

UNICEF, WORLD HEALTH ORGANISATION, Progress on Drinking Water and Sanitation, Special Focus on Sanitation (2008)

A.M. URTIAGA, E.D. GORRI, G. RUIZ, I. ORTIZ, Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 327-337

A.M. URTIAGA, G. RUIZ, I. ORTIZ, Kinetics analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science*, 165 (2000) 99-110

V

C. VARMING, M.L. ANDERSEN, L. POLL, Influence of thermal treatment on black currant (*Ribes nigrum* L.) juice aroma, *J. Agric. Food Chem.* 52 (25) (2004) 7628-7636

W

J. WANG, D. QU, M. TIE, H. REN, X. PENG, Z. LUAN, Effect of coagulation pretreatment on membrane distillation process for desalination of recirculating cooling water, *Separation and Purification Technology* 64 (2008) 108-115

X. WANG, L. ZHANG, H. YANG, H. CHEN, Feasibility research of potable water production via solar-heated hollow fiber membrane distillation system, *Desalination* 247 (2009) 403-411

J. WALTON, H. LU, C. TURNER, S. SOLIS, H. HEIN, Solar and waste heat desalination by membrane distillation, *Desalination and Water Purification Research and Development Program Report N°81, April 2004, University of Texas at El Paso*

D. WIRTH, Etude de la distillation membranaire sous vide pour le dessalement d'eau de mer: de l'analyse des mécanismes de transfert à l'optimisation énergétique du procédé, *Thèse de Doctorat, INSA Toulouse (2002)*

D. WIRTH, C. CABASSUD, Water desalination using membrane distillation: comparison between inside/out and outside/in permeation, *Desalination* 147 (2002) 139-145

WORLD HEALTH ORGANISATION, Guidelines for drinking water quality, *Third Edition (2008)*

X

Y. XU, B-K. ZHU, Y-Y. XU, Pilot test of vacuum membrane distillation for seawater desalination on a ship, *Desalination* 189 (2006) 165-169

Y

Y. YUN, R. MA, W. ZHANG, A.G. FANE, J. LI, Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions, *Desalination* 188 (2006) 251-262

Z

P.P. ZOLORATEV, V.V. UGROSOV, I.B. VOLKINA, V.N. NIKULIN, Treatment of waste-water for removing heavy-metals by membrane distillation, *J. Hazard Matter.* 37 (1) (1994) 77-8

Annexes

ANNEXE II

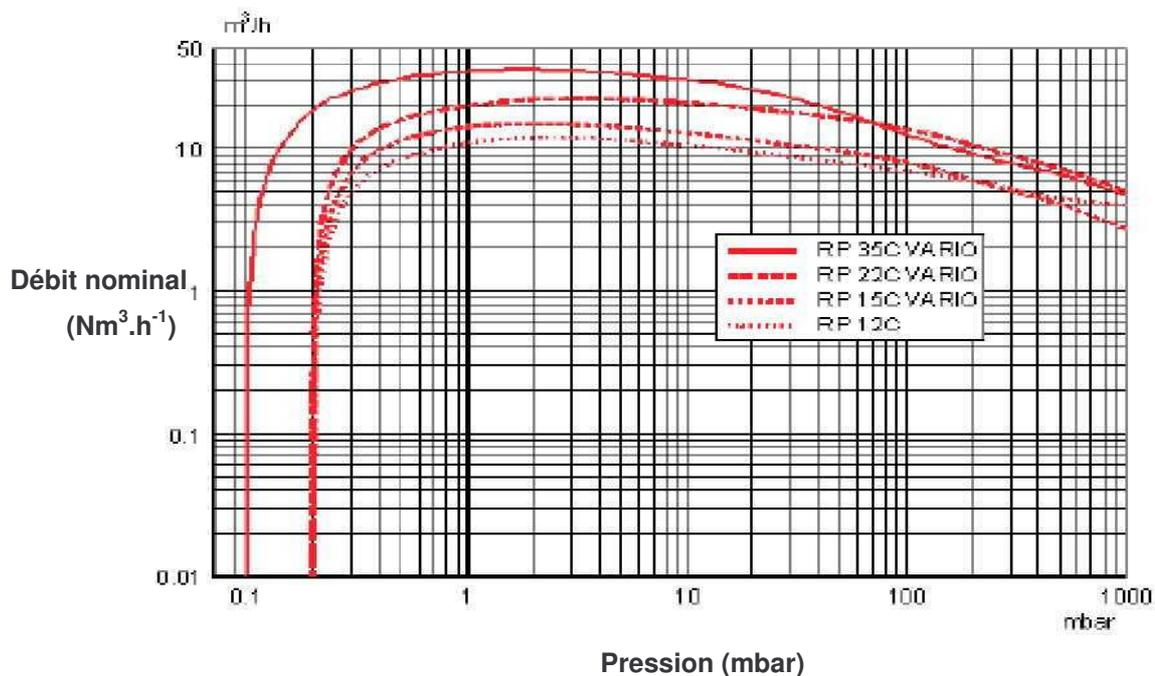
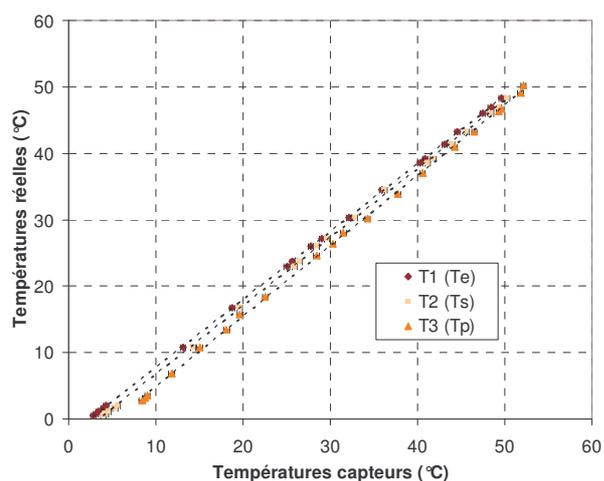


Figure I-1. Courbe caractéristique de la pompe à vide RP 15 C Vario Vaccubrand



T1 : Te (Température entrée de l'alimentation)

$$y = 1,0208 x - 2,4299 \quad (R^2 = 0,9999)$$

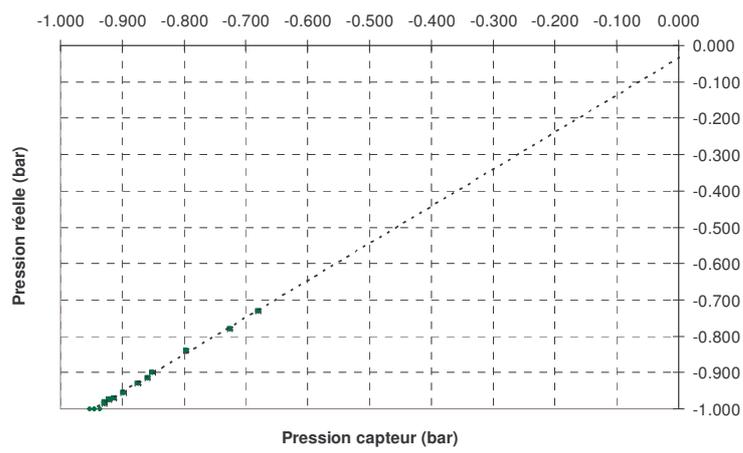
T2 : Ts (Température sortie de l'alimentation)

$$y = 1,0308 x - 3,6526 \quad (R^2 = 0,9997)$$

T3 : Tp (Température côté perméat)

$$y = 1,0576 x - 5,6651 \quad (R^2 = 0,9995)$$

Figure I-2. Etalonnage des capteurs de température



P3 : Pression de vide côté perméat

$$y = 1,0206x - 0,0354 \quad (R^2 = 0,9972)$$

Figure I-3. Etalonnage du capteur de pression

ANNEXE III

III.1-CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES MOLLECULES

Cette partie présente la valeur du libre parcours moyen des molécules pour une gamme de mesure de température d'alimentation et de pression perméat de vapeur P_p :

Température T (°C)	Pression perméat P_p (Pa)	Libre parcours moyen des molécules (μm)
20	1000	14,2
30	1000	14,7
40	1000	15,2
50	1000	15,7
20	2000	7,1
30	2000	7,4
40	2000	7,6
50	2000	7,8
30	3000	4,9
40	3000	5,1
50	3000	5,2
30	4000	3,7
40	4000	3,8
50	4000	3,9
40	5000	3,0
50	5000	3,1
20	6000	2,4
40	6000	2,5
50	6000	2,6
40	7000	2,2
50	7000	2,2
50	8000	2,0
50	9000	1,7
50	10000	1,6
50	10000	1,6

III.2-CALCUL D'ERREUR SUR LA PERMEABILITE

Cette partie explicite la méthode utilisée pour le calcul d'erreur sur la mesure de la perméabilité de Knudsen. L'équation de la perméabilité de Knudsen est la suivante:

$$J_{H_2O} = \frac{K_M(T)}{\sqrt{M_{H_2O}}} (p^*(T) - P_p) \text{ avec } J_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{S}$$

Où F_{H_2O} est le flux de vapeur mesuré par le débitmètre et S la surface de la membrane.

En prenant la dérivée logarithmique, l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{\Delta J_{H_2O}}{J_{H_2O}} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta F_{H_2O}}{F_{H_2O}} = \frac{\Delta K_M(T)}{K_M(T)} + \frac{1}{2} \frac{\Delta M_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{\frac{\partial p^*(T)}{\partial T} \Delta T}{(p^*(T) - P_p)} + \frac{\Delta P_p}{(p^*(T) - P_p)}$$

D'où

$$\frac{\Delta K_M(T)}{K_M(T)} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta F_{H_2O}}{F_{H_2O}} + \frac{\frac{\partial p^*(T)}{\partial T} \Delta T}{(p^*(T) - P_p)} + \frac{\Delta P_p}{(p^*(T) - P_p)}$$

Avec la pression partielle d'eau pure $p^* = B \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T + C + A_3}\right)$

A_1, A_2, A_3 sont les constantes de l'équation d'Antoine et B et C sont des constantes correctives pour les unités

$$\text{d'où } \frac{\partial p^*(T)}{\partial T} = B \left(\frac{A_2}{(T + C + A_3)^2} \right) \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T + C + A_3}\right)$$

L'incertitude sur la masse molaire est négligée. Connaissant les incertitudes sur la mesure du flux, de la température d'alimentation, de la surface de membrane et de la pression de perméat, il est possible d'évaluer l'incertitude commise sur le calcul de la perméabilité.

Les incertitudes sur les différentes mesures sont reportées dans le Tableau ci-dessous :

Surface S (m ²)	Flux F _{H₂O} (mol.s ⁻¹)	Température T (°C)	Pression perméat P _p (Pa)
± 5 %	± 0,6 %	± 0,1	± 400

Le calcul d'erreur a ainsi été effectué pour différentes valeur de température d'alimentation et de pression de vide côté perméat. Les résultats sont reportés dans le Tableau suivant :

Température T (°C)	Pression perméat P _p (Pa)	Pression partielle d'eau pure (Pa)	Différence de pressions (Pa)	$\frac{\partial p^*(T)}{\partial T}$	Incertitude sur K _M (%)
20	1 000	2 313	1 313	145	37,2
30	1 000	4 220	3 220	244	18,8
40	1 000	7 359	6 359	394	12,5
50	1 000	12 327	11 327	613	9,7
30	2 000	4 220	2 220	244	24,7
40	2 000	7 359	5 359	394	13,8
50	2 000	12 327	10 327	613	10,1
30	3 000	4 220	1 220	244	40,4
40	3 000	7 359	4 359	394	15,7
50	3 000	12 327	9 327	613	10,5
40	4 000	7359	3 359	394	18,7
50	4 000	12 327	8 327	613	11,1
40	5 000	7 359	2 359	394	24,2
50	5 000	12 327	7 327	613	11,9
40	6 000	7 359	1 359	394	37,9
50	6 000	12 327	6 327	613	12,9
50	7 000	12 327	5 327	613	14,3
50	8 000	12 327	4 327	613	16,3
50	9 000	12 327	3 327	613	19,5
50	10 000	12 327	2 327	613	25,4

En considérant des différences transmembranaires de pression partielle de vapeur supérieure à 2 000 Pa, l'incertitude sur la valeur de la perméabilité de Knudsen est comprise entre 10 et 25 %.