



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Waritha JANTAPORN**

Le jeudi 21 juillet 2016

**Titre :**

Technologies membranaires innovantes pour la réutilisation des eaux

---

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, CNRS, Université de Toulouse

**Directeur(s) de Thèse :**

Pierre AIMAR, Directeur de recherche, LGC, Toulouse

**Rapporteurs :**

Wojciech Kujawski, Professeur, Copernicus University, Torun  
Murièle Rabiller-Baudry, Professeur, Université de Rennes, Rennes

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Antoine Venault, Associate professor, Chung Yuan Christian University, ChungLi  
Christel Causserand, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse



# Table des matières

Introduction.....	8
Chapitre 1 : L'eau : Usages et Réutilisation .....	10
1. Introduction.....	10
2. Eaux naturelles.....	11
3. Eaux destinées à des usages domestiques .....	13
3.1 Eaux potables.....	13
3.2 Quantités nécessaires .....	13
3.3 Critère de potabilité.....	13
4. Eaux industrielles.....	14
5. Procédés classiques de traitement des eaux usées .....	15
5.1 Objectifs principaux du traitement des eaux usées .....	15
5.2 Stations de boues activées avec stabilisation aérobie .....	17
5.3 Bioréacteurs à membranes .....	18
6. Réutilisation des eaux .....	19
6.1 Origine des eaux réutilisables .....	19
6.2 Usage agricole - Critères.....	19
6.3 Usage industriel - Critères .....	21
6.4 Usage domestique .....	21
7. Technologies membranaires .....	22
7.1 Généralités .....	22
7.2 Technologies membranaires dans les systèmes de réutilisation des eaux usées.....	24
8. Discussion et conclusion.....	25
Références .....	28
Chapitre 2 : Réduction du colmatage des membranes par modification de surface .....	29
1. Problématique .....	29
2. Mécanismes de colmatage des membranes.....	29
3. Détermination du caractère colmatant .....	31
3.1 Silt Density Index (SDI) .....	31
3.1.1 Définition du SDI .....	32
3.1.2 Dispositif destiné à la mesure du SDI .....	32
3.2 Modified Fouling Index (MFI) .....	33
3.2.1 Modèle d'Hermia .....	33

3.2.2	Définition du Modified Fouling Index (MFI) .....	35
3.2.3	Relation entre SDI et MFI.....	37
4.	Caractérisation de la résistance d'une membrane au colmatage par un milieu à filtrer	37
4.1	Caractérisation du caractère réversible du colmatage.....	38
4.1.1	Travaux de Belfort.....	39
4.1.2	Travaux de Zhao.....	39
5.	Mécanismes de colmatage liés aux conditions opératoires.....	41
6.	Autres méthodes de caractérisation .....	43
7.	Solutions envisagées pour rendre le colmatage réversible .....	44
7.1	Polyéthylène Glycol (PEG).....	45
7.2	Poloxamère .....	46
7.3	Dopamine.....	47
7.4	Copolymères synthétisés au RDCMT : PS-b-PEGMA et PS-r-PEGMA .....	48
7.5	Conclusion .....	48
8.	Conclusion .....	49
	Nomenclature.....	50
	Références.....	53
	Chapitre 3 : Réduction du colmatage des membranes par modification de surface –Partie expérimentale.....	56
1.	Matériels et Méthodes.....	56
1.1	Dispositif expérimental.....	56
1.2	Membranes.....	56
1.3	Milieus choisis pour évaluer les effets des modifications de surface.....	57
1.4	Mesure de la perméabilité initiale des membranes .....	59
1.5	Modification de surface .....	59
1.6	Protocole de filtration à pression constante .....	61
1.7	Indice de réversibilité.....	62
1.8	Incertitude sur les mesures.....	62
2.	Résultat et Discussion.....	63
2.1	Modification de membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone .....	63
2.1.1	Filtration de BSA .....	63
2.1.2	Filtration de perméat du BRM .....	66
2.1.3	Filtration de perméats additionnés d'acide humique .....	69

2.2	Modification de membranes de microfiltration à base de PVDF .....	70
2.2.1	Filtration de BSA .....	71
2.2.2	Filtration d'eau de sortie d'une station d'épuration .....	72
2.3	Discussion.....	73
3.	Conclusion et Perspectives .....	74
	Références.....	76
Chapitre 4 : Distillation membranaire - Expérimental.....		77
1.	Introduction.....	77
2.	Principe de fonctionnement d'une distillation membranaire .....	77
3.	Caractéristiques des membranes utilisées en distillation membranaire .....	80
4.	Avantages et limitations.....	81
5.	Transfert de matière .....	82
6.	Possibilité d'optimisation.....	84
7.	Matériel et Méthode.....	86
7.1	Dispositif expérimental.....	86
7.2	Membrane utilisée.....	87
7.3	Module des fibres creuses .....	87
7.3.1	Fabrication du module en PVC .....	87
7.3.2	Faisceau de fibres .....	89
7.3.3	Empotages .....	89
7.3.4	Test étanchéité .....	91
7.4	Fluides à traiter .....	91
7.5	Protocole en distillation membranaire .....	92
8.	Résultats et Discussion .....	93
8.1	Influence de la différence de température.....	93
8.2	Influence du débit .....	94
8.2.1	Alimentation .....	94
8.2.2	Distillat .....	95
8.3	Stabilité du transfert de matière .....	95
8.4	Mouillage des pores .....	96
8.5	Distillation membranaire du perméat de BRM.....	98
8.5.1	Colmatage .....	98
8.5.2	Vérification de l'intégrité de la membrane après DM du perméat de BRM .....	101

8.5.3 Caractérisation du distillat .....	103
8.6 Distillation membranaire d'eau de sortie de STEP .....	104
9. Conclusion .....	107
Nomenclature .....	108
Références .....	110
Chapter 5 : Membrane distillation – Simulation.....	112
1. Introduction.....	112
2. Materials and methods .....	113
2.1 Membrane characteristics .....	113
2.2 Description of the simulated system .....	113
2.2.1 Axial and radial temperature distribution in a DCMD module.....	114
2.2.2 Limiting conditions and hypothesis .....	114
2.3 Modeling procedure .....	116
2.3.1 Membrane module analysis .....	116
2.3.2 Energy to be supplied to the system .....	120
2.3.3 Heat exchanger .....	120
3. Results.....	121
3.1 Identification of set conditions.....	121
3.2 Temperature difference .....	121
3.3 Pressure difference.....	122
3.4 Flux .....	122
3.5 Membrane area.....	123
3.6 Latent heat flux (Eq. 5-10).....	124
3.7 Total conductive heat flux (Eq. 5-17) .....	125
3.8 Total heat flux .....	127
3.9 Internal energy requirement (Eq. 5-19) .....	127
3.10 External energy requirements .....	128
3.10.1 DCMD system assuming no external heat exchanger (Eq. 5-20).....	128
3.10.2 DCMD system with the presence of an external heat exchanger (Eq. 5-21) ..	129
3.11 Specific energy.....	131
3.11.1 DCMD system assuming no external heat exchanger .....	131
3.11.2 DCMD system with the presence of an external heat exchanger .....	132
3.12 Minimum distillate flow rate .....	133

3.13 Recycling flow rate .....	134
4. Discussion .....	135
5. Conclusion .....	139
Nomenclature .....	141
References .....	145
Conclusion générale.....	148
Annexe 1 : Normes d'eau potable selon l'Organisation Mondiale de la santé et l'Union européenne).....	151
Annexe 2 : Révision du modèle d' Hermia pour la filtration à flux constant [1] .....	156
Annexe 3 : Dérivation d'UMFI .....	158
Appendix 4: Design of a heat exchanger .....	160
I.1 Definition and Principle of the Method “Efficiency – NUT” .....	160
I.2 Initial conditions .....	161
I.3 Identification of missing data .....	162
I.4 Determination of the overall heat transfer coefficient.....	162
I.5 Determination of the outlet temperatures .....	163

## Introduction

Cette thèse s'est déroulée avec le soutien du Ministère Thaïlandais de l'éducation et du Ministère Français des Affaires Etrangères. Elle s'inscrit dans mon parcours universitaire, qui doit me permettre d'enseigner à l'université. J'ai souhaité orienter mes travaux de recherche vers des thématiques utiles à la société et, notamment à mon pays d'origine, comme le développement de solutions technologiques durables pour permettre l'accès à l'eau du plus grand nombre.

L'économie de l'eau est un enjeu mondial de plus en plus pressant pour fournir la population en croissance en quantités d'eau en augmentation et de meilleure qualité. Un autre enjeu est de préserver la ressource naturelle en évitant de la solliciter au-delà de certains seuils et en préservant sa qualité.

On parle de cycle de l'eau à la fois à l'échelle de l'environnement, mais aussi parce que les eaux sont en permanence utilisées, puis rejetées sous une forme ou une autre dans l'environnement, avant ou après traitement, avant d'être prélevées ailleurs et réutilisées pour d'autres usages. La croissance démographique et l'amélioration du niveau de vie confrontées à une quantité d'eau finie et inégalement répartie à la surface de la terre ont amené à considérer l'option de la réutilisation des eaux, c'est-à-dire de l'utilisation d'eau usée traitée pour remplir une fonction donnée, sans retour à l'environnement.

De très nombreuses solutions technologiques et logistiques ont été proposées dans la bibliographie, laissant souvent entrevoir des perspectives extrêmement positives, et c'est la raison pour laquelle cette thèse s'est intéressée à cette question, en se focalisant sur un petit nombre de questions.

En termes de ressource possibles, nous avons identifié que les eaux usées domestiques pouvaient fournir des quantités d'eau assez régulières, avec des compositions caractéristiques d'un site, bien que probablement très variables dans les temps et d'un site à l'autre.

En termes d'usage secondaire de ces eaux retraitées, l'irrigation semble être une cible de choix car le type d'eau qu'elle nécessite est à peu près standard. Les volumes sont cependant très élevés, et leur point d'usage se trouve à priori éloigné des zones dans lesquelles on trouve des eaux domestiques. C'est donc vers des cultures maraichères que l'on peut vouloir se tourner, car souvent développées aux alentours des agglomérations urbaines.

Deux technologies existent aujourd'hui pour traiter des eaux usées domestiques : les stations d'épuration biologiques classiques et les stations équipées de bioréacteurs à membranes. Bien que les eaux issues de ces derniers soient de bonne qualité, leur réutilisation directe, pour l'irrigation ou pour d'autres usages ne serait pas possible et les schémas très souvent envisagés de réutilisation des eaux comportent d'autres opérations de séparation et de purifications.

Parmi celles-ci, les opérations de séparation membranaires sont aujourd'hui les plus souvent considérées, avec par exemple l'osmose inverse couplée à de l'ultrafiltration en pré traitement.

Ces solutions présentent les inconvénients propres à ces technologies, inconvénients qui restent à lever au plan scientifique mais aussi au plan technologique.

Le fléau principal de l'ultrafiltration est le colmatage qui pénalise à la fois le rendement, les coûts d'exploitation et son interconnexion avec les autres procédés amont et aval. De très nombreux travaux scientifiques sont consacrés à la recherche de solutions à ce problème et ont peut être intéressé notamment depuis une dizaine d'années par une voie qui vise à modifier des membranes pour rendre leur colmatage réversible par modification de surface. Les résultats prometteurs obtenus au laboratoire méritent que l'on s'y attarde de manière plus approfondie.

Les inconvénients de l'osmose inverse, lorsqu'appliquée à des eaux de relative faible valeur ajoutée sont le coût des équipements et la consommation en énergie électrique principalement. Nous avons voulu explorer une voie alternative à cette technologie, qui permettrait d'obtenir des eaux retraitées de très bonne qualité, tout en s'appuyant sur des technologies meilleur marché et permettant de mettre en œuvre des énergies alternatives à l'énergie électrique. Parmi les technologies disponibles, la distillation membranaire, également largement étudiée dans la bibliographie sur des milieux modèles, a retenu notre attention car elle est souvent notée pour offrir de nombreux avantages. La question restant étant celle de son adaptation au traitement d'eaux usées retraitées.

Notre objectif initial était de reconstruire totalement le schéma de procédé de réutilisation des eaux, à partir de son analyse globale. Nous n'avons pu réaliser seulement trois des étapes de ce travail :

L'analyse de l'efficacité de techniques de modification de surface de membranes en vue de rendre le colmatage réversible, qui fait l'objet du chapitre 3.

L'analyse de la faisabilité d'utiliser la distillation membranaire pour traiter des eaux usées en sortie de station d'épuration traditionnelles ou par bio réacteurs à membranes, qui fait l'objet du chapitre 4 et la recherche de points de fonctionnement de cette dernière, par une analyse classique de bilans matière et d'énergie, ce qui fait l'objet du chapitre 5, rédigé en anglais.

# Chapitre 1 : L'eau : Usages et Réutilisation

## 1. Introduction

L'eau constitue l'hydrosphère. Sur la terre il y a 97% d'eau salée et 3% d'eau douce dont 2,4% sous forme de glace et l'eau douce présente dans les lacs et les rivières représente une infime partie du total (**Tableau 1-1**). Donc, moins de 1% de la quantité totale d'eau sur la planète est disponible pour un usage humain. En plus, les besoins de la population de certains pays sont supérieurs à la ressource en eau disponible ce qui explique que dans certains cas, le prix d'un litre d'eau en bouteille puisse être 4 à 5 fois supérieur à celui d'un litre d'essence.

Réservoirs en eau	Volume ( $10^{15} \text{ m}^3$ )	Total
Océans	1350	97,0%
Glaciers	33	2,4%
Eaux souterraines	8	0,6%
Lacs	0,1	0,01%
Eau dans le sol	0,07	0,01%
Eau dans l'atmosphère	0,013	0,001%
Rivières	0,0017	0,0001%
<b>TOTAL</b>	<b>1391</b>	<b>100%</b>

**Tableau 1-1** : Volume des réserves en eau [1]

L'eau constitue un élément essentiel pour tous les écosystèmes et elle est synonyme de vie biologique. La disponibilité de l'eau influence l'implantation des communautés animales, végétales et humaines et les activités économiques de l'homme. Ceci implique la nécessité de traiter les eaux usées non seulement pour limiter les rejets de pollution dans le milieu naturel mais aussi pour produire une eau propre à la consommation humaine ou à des usages spécifiques industriels. Dans de nombreuses civilisations qui se sont développées dans des lieux où la disponibilité de l'eau était restreinte soit à cause de sa rareté, soit à cause de la saisonnalité, des pratiques de gestion de l'eau extrêmement sophistiquées se sont développées pour son stockage, son utilisation et son traitement.

A l'heure actuelle, l'utilisation globale de l'eau, en additionnant les usages domestiques, industriels et agricoles, représente le chiffre impressionnant de  $250 \text{ m}^3$  par an et par habitant en moyenne sur l'ensemble de la population mondiale. Les disparités sont toutefois énormes : de moins de  $100 \text{ m}^3$  pour les pays en voie de développement à plus de  $2000 \text{ m}^3$  pour les Etats-Unis.

Mais la population mondiale augmente et les besoins en eau par habitant sont également croissants avec l'élévation du niveau de vie notamment en Afrique et en Asie du Sud Est. L'eau devient un facteur de plus en plus important pour les activités humaines et industrielles. Actuellement, environ 12% de l'eau est utilisée pour l'activité domestique, et le reste pour les activités industrielles et agricoles.

Ces évolutions ont entraîné, au cours des 50 dernières années, une réflexion sur la manière de faire évoluer la gestion de l'eau à de grandes échelles. Pour ce faire, sont nécessaires des technologies de traitement et d'analyse, des politiques, des réglementations à l'échelle adéquate et le financement qui va avec. Notre contribution ne portera évidemment que sur le premier de ces volets.

## 2. Eaux naturelles

L'eau naturelle est un milieu vivant, qui ne contient pas que H<sub>2</sub>O car l'eau pure n'existe pas à l'état naturel. Elle se charge très rapidement de divers éléments plus ou moins indésirables au contact des milieux qu'elle traverse.

Elément	Concentration normalement trouvée dans l'eau de surface
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	< 0,2 mg/L (peut aller jusqu'à 0,3 mg/L dans une eau anaérobie)
Antimoine (Sb)	< 4 µg/L
Béryllium (Be)	< 1 µg/L
Bore (B)	< 1 mg/L
Cadmium (Cd)	< 1 µg/L
Chrome (Cr (III), Cr (VI))	< 2 µg/L
Fluorure (F <sup>-</sup> )	< 1,5 mg/L (jusqu'à 10)
Fer (Fe)	0,5 – 50 mg/L
Mercure (Hg)	< 0,5 µg/L
Molybdène (Mo)	< 0,01 mg/L
Nickel (Ni)	< 0,02 mg/L
Sélénium (Se)	<< 0,01 mg/L
Argent (Ag)	5 – 50 µg/L
Sodium (Na)	< 20 mg/L

**Tableau 1-2** : Exemple de composition en éléments trouvés dans l'eau de surface [2]

L'eau à l'état naturel, superficielle ou souterraine, contient de manière générale:

- Des matières dissoutes provenant des terrains traversés (calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonates, sulfate, chlorures, etc.). Elles sont responsables de la salinité de l'eau (Tableau 1-2) ;
- Des particules d'argile en suspension qui forment une « éponge » absorbante susceptible d'attirer des bactéries et des molécules. Une partie de ces particules peut décanter (Figure 1-2) ;
- Des bactéries, qui prolifèrent dans le milieu aquatique, sous l'effet du soleil, de l'oxygène ou de la chaleur (Figure 1-2) ;
- Des matières organiques provenant du cycle de décomposition des végétaux et des animaux (Figure 1-2).

Ainsi, une eau souterraine non polluée par un apport humain extérieur peut présenter une odeur ou un goût désagréable, devenir trouble ou contenir des particules filamenteuses.

Cette ressource doit être protégée contre les divers facteurs de pollution qui la menacent. Ils résultent, pour la plupart, de l'activité humaine, qu'elle soit domestique, agricole ou industrielle mais aussi de processus naturels qui peuvent en dégrader la qualité, en altérer la couleur, la saveur et la toxicité.

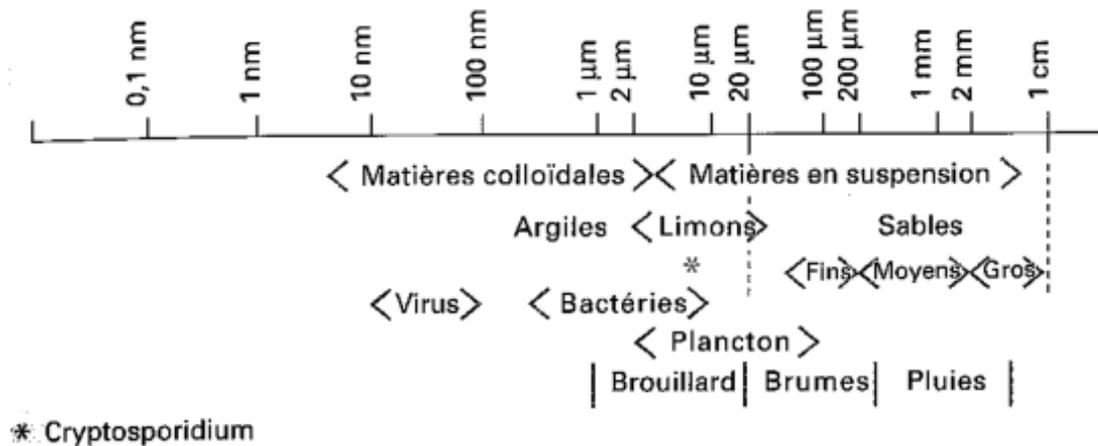


Figure 1-1 : Dimensions de diverses particules [3]

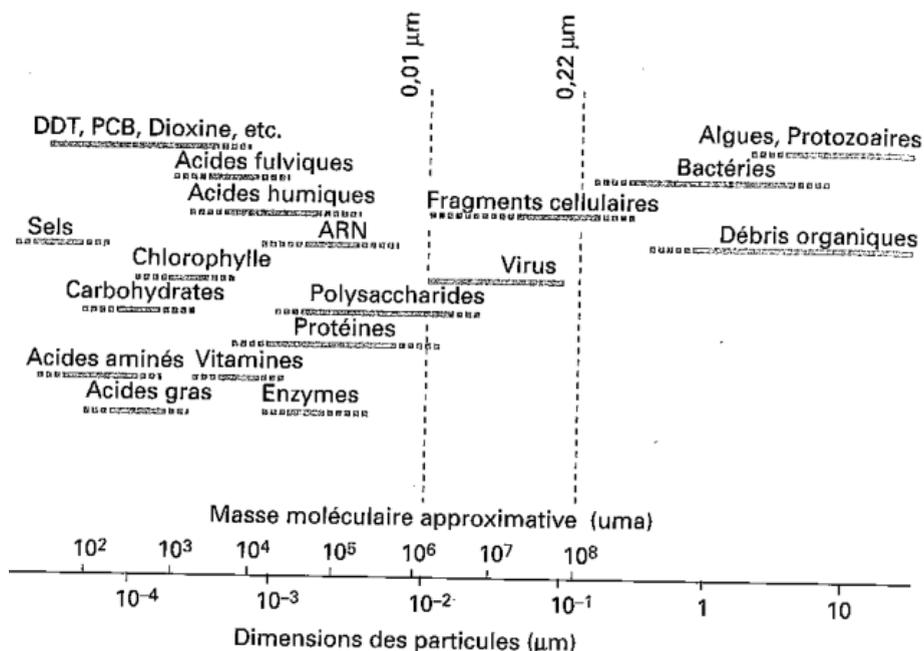


Figure 1-2 : Exemple de constituants potentiellement présents dans l'eau [3]

### **3. Eaux destinées à des usages domestiques**

#### **3.1 Eaux potables**

L'eau potable est aujourd'hui un produit élaboré selon des normes exigeantes et précises, soumis à des contrôles très stricts. L'exigence de qualité se manifeste dès le choix de l'eau brute qui va servir à produire l'eau de nos robinets. Ce choix conditionne les traitements plus ou moins complexes qui devront être mis en œuvre pour produire l'eau potable.

#### **3.2 Quantités nécessaires**

Nous admettons que l'homme consomme en moyenne 2,5 litres d'eau par jour pour la boisson et la cuisson des aliments. Le **Tableau 1-3** donne une idée des quantités d'eau consommées pour diverses activités domestiques :

<b>Activités</b>	<b>Quantités consommées (L)</b>
Chasse d'eau	5 à 10
Douche	30 à 40
Bain	100 à 200
Lave-linge	90 à 120
Lave manuel vaisselle	15 à 20
Lave-vaisselle	30 à 40
Lavage voiture	150 à 200
Arrosage jardin	200 à 600

**Tableau 1-3** : Quantités d'eau consommées pour diverses activités domestiques [3]

Aux usages domestiques, il faut ajouter l'eau consommée par le secteur tertiaire (bureaux, commerces), les différents services publics (écoles, hôpitaux, piscines, lavage des rues). Au-delà, les grands postes de consommation d'eau sont liés à l'activité humaine : l'agriculture et l'industrie.

#### **3.3 Critère de potabilité**

L'eau mise à disposition du consommateur dans le réseau de distribution doit avoir été traitée de façon à être qualifiée de « potable », c'est-à-dire répondre à la réglementation en vigueur pour les eaux destinées à la consommation humaine, qui varie d'un pays à un autre.

Il est nécessaire de traiter l'eau chaque fois que l'un des paramètres analytiques ne respecte pas les normes en vigueur. L'OMS a instauré quelques lignes directrices concernant la qualité requise pour que l'eau soit dite potable. Ces lignes directrices sont les références internationales qui garantissent une eau saine et donc potable. Les dernières lignes directrices en date sont celles qui ont été arrêtées par l'OMS à Genève en 1993 [4]. Le conseil de l'union européenne a également élaboré une directive 98/83/EC sur la qualité de l'eau requise pour la consommation humaine [2][3]. Elle a été mise en application le 3 novembre 1998. Elle a été

élaborée en reprenant les paramètres de la directive sur l'eau potable datant de 1980 et en y incorporant là où il était nécessaire les dernières découvertes scientifiques sur les effets des différentes substances sur l'homme (lignes directrices de l'OMS et Comité Scientifique Mondial sur la toxicologie et l'éco toxicologie). Cette nouvelle directive constitue une référence aussi bien pour les consommateurs de l'UE que pour les fabricants d'eau potable.

Les critères de qualification d'une eau potable peuvent être extrêmement nombreux, comme on peut le voir dans l'**annexe 1**. Ils se répartissent en 7 catégories pour lesquelles l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ou l'Union Européenne fixent des valeurs plafond. Les valeurs indiquées sont des maximums pour les constituants qui, s'ils sont trouvés dans l'alimentation en eau, ne présentent pas de risque significatif identifié pour l'utilisateur (en supposant que le poids moyen du consommateur est 60kg et que la consommation en eau est de 2 L par jour) [4].

Les normes de l'UE sont plus récentes (1998), plus complètes et plus strictes que celles de l'OMS (1993). Nous pouvons noter qu'il n'y a pas de ligne directrice concernant certains éléments et substances. Cela vient du fait qu'il n'y a pas suffisamment eu d'études menées sur les effets de ces substances sur l'organisme. Par conséquent, il est impossible de définir une limite à ne pas dépasser. Dans d'autres cas, il n'y a pas de ligne directrice car il est impossible que la substance en question soit en concentration assez importante dans l'eau pour être dangereuse.

#### **4. Eaux industrielles**

Les eaux utilisées dans l'industrie peuvent être prélevées sur les réseaux d'eau potable et être utilisées telles quelles ou après un léger pré traitement (eau pour le rinçage de pièces mécaniques par exemple), ou bien faire l'objet de traitement très sophistiqués (eau pour l'industrie de la microélectronique, par exemple). Dans d'autres cas, notamment lors d'une utilisation intensive, un captage spécifique à un site industriel est construit, pour prélever l'eau dans une rivière (Centrales Nucléaires par exemple) ou dans une nappe souterraine, (industrie alimentaire, par exemple). Cette eau peut être destinée (voir aussi **Tableau 1-4**):

- à une seule utilisation :
  - En circuit ouvert ou en appoint direct
  - En recyclage, avec ou sans altération
- à plusieurs utilisations différentes successives ou réutilisation ou encore utilisation en cascades. La réutilisation d'eau consiste à employer l'eau successivement à deux fonctions différentes, avec éventuellement une phase intermédiaire de reprise ou de traitement.
- Dans les pays arides, on utilise de plus en plus fréquemment des eaux résiduaires urbaines plus ou moins traitées comme eau d'appoint industrielle.

Utilisation	Applications principales
Vaporisation	Chaudières, humidification d'air
Echange thermique	Condensation vapeur, refroidissement fluides et solides, chauffage
Lavage de gaz	Sidérurgie, incinération ordures ménagères, désulfuration de fumées
Lavage de solides	Charbon, minéral, produits agricoles
Transport de solides	Pâtes à papier, charbon, pulpes, industries agroalimentaires
Rinçage de surfaces	Traitement de surfaces, semi-conducteurs, microélectronique
Lavage de cuves, réacteurs	Teintureries, industries agroalimentaires, chimie
Transport d'ions	Bains de traitement de surface, fluides de coupe aqueux
Extinction	Coke, laitier, granulation, fonte
Maintien de pression	Récupération secondaire du pétrole
Energie cinétique	Coupe, décalaminage d'acier, granulations diverses
Fabrication	Bières et boissons gazeuses

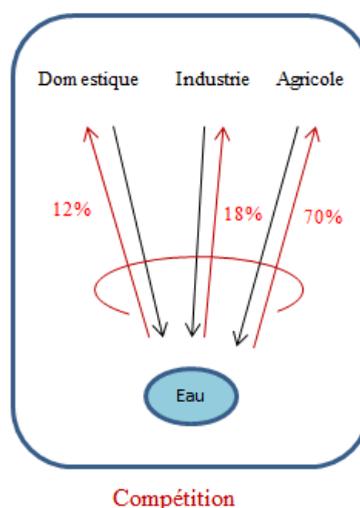
**Tableau 1-4** : Principaux usages de l'eau dans les différentes industries [3]

## 5. Procédés classiques de traitement des eaux usées

### 5.1 Objectifs principaux du traitement des eaux usées

La finalité du traitement des eaux usées avant rejet est :

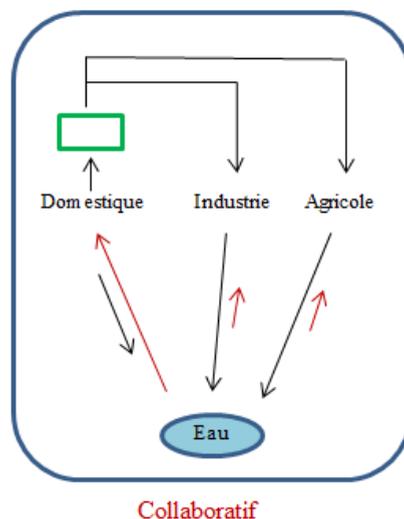
- La réduction de la propagation des maladies transmissibles, par l'élimination ou la réduction des agents pathogènes dans des eaux usées.
- La réduction de la pollution qui peut pénétrer dans les sources de surface ou les eaux souterraines.
- La stabilisation des eaux usées sans causer d'odeurs ou de nuisances et sans mettre en danger la santé publique.



**Figure 1-3** : Concurrence entre les usages domestique, industriel et agricole

Les activités domestiques, industrielles et agricoles sont en compétition pour l'utilisation de la ressource naturelle. Au niveau mondial, les pourcentages de prélèvement d'eau sont 12% pour l'usage domestique, 18% pour l'usage industriel et 70% pour l'usage agricole [5]. L'eau prélevée est rejetée dans l'environnement après traitement lorsque des réglementations existent et sont respectées. Ces trois types d'activité, toutes aussi essentielles les unes que les autres aujourd'hui, sont concurrentes pour l'utilisation de la ressource naturelle. Il est donc en premier lieu essentiel que chacune re traite l'eau usagée avant rejet dans l'environnement, ce qui est loin d'être le cas aujourd'hui.

La démarche de réutilisation des eaux, qui a été entamée il y a une trentaine d'années dans les pays industrialisés, mais qui se renforce aujourd'hui sous l'effet de la pression démographique et de l'intensification des usages de l'eau, envisage un schéma alternatif, dans lequel les trois grands secteurs consommateurs d'eau fonctionneraient de manière collaborative et non plus compétitive, c'est-à-dire que une partie des eaux usées de l'un, une fois retraitées, seraient utilisées par un autre ou par lui-même dans certains cas, avant de retourner à l'environnement. En donnant par exemple une priorité à l'activité humaine, nous voyons sur la **Figure 1-4**, à travers la taille des flèches rouges, que la pression sur la ressource pourrait diminuer par rapport à ce qui est schématisé sur la **Figure 1-3**. L'élément différenciant dans ce schéma par rapport au précédent est la « boîte verte », qui suppose une technologie adéquate et les moyens de la mettre en œuvre, ce qui sera l'objet de la présente thèse.



**Figure 1-4** : Schéma collaboratif pour les usages domestique, industriel et agricole

Si on imagine réutiliser des eaux usées domestiques, on peut remarquer que les exigences sur les rejets en sortie de station d'épuration sont fixées, en France, par la « Directive n° 91/271 du 21/05/91 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires ». Les principales valeurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	Capacité en Equivalent Habitant	Paramètre	Concentration maximale	Rendement minimum
Zone normale	2.000-10.000	DBO <sub>5</sub> (1)	25 mg/L	70%
	> 10.000		25 mg/L	80%
	Toutes	DCO (1)	125 mg/L	75%
	Toutes	MES (1)	35 mg/L	90%
Zone sensible	10.000-100.000	NGL (2)	15 mg/L	70%
	> 100.000		10 mg/L	70%
	10.000-100.000	PT (2)	2 mg/L	80%
	> 100.000		1 mg/L	80%

1. A respecter sur échantillon moyen journalier

2. A respecter en moyenne annuelles, en complément des exigences définies en zone normale

**Tableau 1-5** : Norme de rejet – Directive européenne N° 91/271/CEE du 21 mai 1991 [6]

A partir du schéma collaboratif, il est intéressant de rechercher des schémas de procédés qui permettent de réutiliser l'eau usée domestique après son traitement en station d'épuration. On passe donc d'une logique de retraitement pour prévenir la pollution et la propagation de maladies, mais où l'eau traitée est considérée comme sans valeur, à une logique où le retraitement est destiné à donner à l'eau usée une valeur d'usage tout en limitant la propagation de maladies et en protégeant l'environnement.

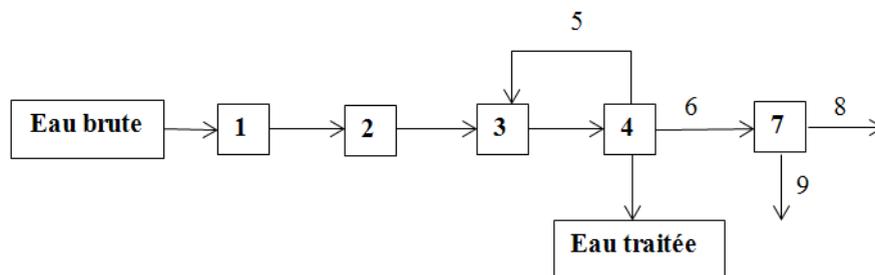
## 5.2 Stations de boues activées avec stabilisation aérobie

Le traitement des eaux usées domestiques par voie biologique est largement répandu aujourd'hui dans le monde. Il comporte de nombreuses variantes, mais ses éléments essentiels reviennent systématiquement. Une station comprend la plupart du temps:

- un bassin d'aération. Les systèmes d'aération équipant un bassin à boues activé ont un double but : (i) apporter aux micro-organismes aérobies l'oxygène, généralement emprunté à l'air, dont ils ont besoin, (ii) provoquer une homogénéisation et un brassage suffisants de façon à assurer un contact intime entre le milieu vivant, les éléments polluants et l'eau ainsi oxygénée.
- un clarificateur avec raclage de fond et de surface.
- un bassin de stabilisation accolé le plus souvent à celui d'aération. La stabilisation n'est évidemment mise en œuvre que sur des boues dont la teneur en matières rapidement biodégradables est importante, c'est-à-dire : (i) boues de simple décantation d'eaux résiduaires urbaines, ou 'boues primaires', (ii) boues de traitement biologique aérobie à moyenne et forte charge (boues activées en excès, boues de lits bactériens, boues provenant du lavage de bio filtres à lit granulaire), appelées souvent de façon succincte 'boues biologiques', (iii) mélange des deux types de boues précédents ou 'boues mixtes'. Les stabilisateurs aérobies sont composés d'une ou de plusieurs cellules. Dans ce dernier cas, la disposition des cellules en série permet

normalement d'atteindre un taux de stabilisation plus élevé et plus homogène. La **stabilisation des boues** a pour objectif de réduire la fermentescibilité des boues de station d'épuration pour atténuer ou supprimer les mauvaises odeurs.

Il peut être intéressant de faire précéder l'épuration biologique d'une décantation primaire. Cette dernière reçoit alors les boues activées en excès et ce sont les boues fraîches mixtes qui sont envoyées en stabilisation à une concentration qui doit demeurer limitée pour permettre le brassage. L'aération par air surpressé est préférable. L'appellation de boues fraîches est en général donnée à des boues avant stabilisation. Le terme digéré reste le plus souvent réservé aux boues stabilisées par voie anaérobie.



**Figure 1-5** : Schéma de la station de boues activées avec stabilisation aérobie (1 : Dégrillage, 2 : Dessablage-dégraissage, 3 : Bassin d'aération, 4 : Clarificateur, 5 : Recirculation des boues, 6 : Boues en excès vers le digesteur, 7 : Digesteur aérobie, 8 : Evacuation d'eau surnageante, 9 : Extraction des boues digérées)

### 5.3 Bioréacteurs à membranes

Dans les traitements biologiques aérobie, les procédés de clarification (séparation biomasse/eau) conditionnent la quantité de biomasse maintenue dans le réacteur, ainsi que la qualité de l'effluent (MES, DCO et DBO<sub>5</sub> non soluble). Les membranes, notamment de microfiltration ou d'ultrafiltration possèdent des propriétés de sélectivité adéquate pour effectuer la séparation :

- Elles retiennent les bactéries, pour les membranes avec des pores inférieurs à 0,4 µm, et permettent donc de concentrer la biomasse à des valeurs très importantes et de réduire en conséquence le volume des réacteurs,
- Elles laissent passer l'eau, les sels et autres métabolites dissous issus de la réaction biologique.

Depuis les années 80, se sont développés des procédés intégrant dans un même équipement l'opération d'oxydation biologique et la séparation par membrane, sous l'appellation générique de Bioréacteurs à Membranes (BaM) et leur développement industriel n'a pas cessé depuis. Leurs applications couvrent les eaux usées domestiques, de nombreuses eaux d'origine industrielle et des applications plus spécifiques telles que les effluents hospitaliers par exemple.

Les limites à leur utilisation en traitement des eaux usées domestique proviennent essentiellement

- du coût d'investissement et des flux relativement faibles obtenus en présence de cultures bactériennes qui sont plus concentrées que dans des réacteurs classiques à boues activées ;
- des phénomènes de colmatage, voire de colonisation, contre lesquels il faut lutter (vitesse élevée de balayage, rétro lavages réguliers...),
- de l'adsorption possible de métabolites dans les pores (lavage chimique requis).

## **6. Réutilisation des eaux**

### **6.1 Origine des eaux réutilisables**

Si on souhaite faire évoluer le mode d'utilisation des eaux naturelles vers celui décrit dans la [Figure 1-4](#), Il faut envisager d'utiliser des ressources dites « non-conventionnelles » qui se répartissent en quatre sources principales:

- Les eaux usées industrielles après traitement: issues de sites industriels. Leur variabilité en débit et en composition est immense et leur traitement devrait idéalement être réalisé à la source pour éviter la complexité due au mélange des polluants.
- Les eaux usées domestiques après traitement : ceci comprend le rejet des résidences et des commerciales et est en général pris en charge au niveau de municipalités ou de grands ensembles d'habitation. On observe également une variabilité importante de composition de ces eaux usées, variabilité que les traiteurs d'eaux connaissent et maîtrisent aujourd'hui en grande partie ; Les eaux traitées selon les procédés conventionnels brièvement décrits au [paragraphe 5](#) sont en général rejetées dans l'environnement, principalement dans des cours d'eau ou des lacs comme schématisé sur la [Figure 1-3](#).
- Les eaux d'infiltration/afflux : elle correspond à l'eau qui entre dans le système d'égout à partir du sol par divers moyens.
- Les eaux pluviales : cette eau se réfère à l'eau résultant de ruissellement pluvial.

### **6.2 Usage agricole - Critères**

Le secteur agricole est gros consommateur d'eau, essentiellement pour l'irrigation qui permet d'augmenter les rendements et de récolter des produits de la terre dans des zones où elles ne seraient pas adaptées. Les deux principales préoccupations des utilisateurs d'eau usée traitée pour l'irrigation sont la quantité et la qualité de cette eau. La qualité dépend de l'alimentation en eau initiale, des sources d'eau usée (domestique, industrielle ou commerciale) ainsi que des procédés de traitement d'eau mis en œuvre. Les eaux usées traitées doivent répondre à des caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et radiologiques qui elles-mêmes dépendent de l'usage prévu. Cette contrainte nécessite donc une formulation de critères et de normes appropriées pour les utilisateurs ou les consommateurs de cette eau. Les critères recommandés pour l'irrigation agricole à long terme sont présentés dans le [Tableau 1-6](#). Plusieurs éléments contenus dans l'eau utilisée pour l'irrigation agricole requièrent l'attention, dont la salinité, la teneur en ions échangeables (Na, Ca et Mg), en bore et en métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Mo, Pb, Zn) [\[7\]\[8\]](#).

Aluminium	5,0	Magnésium	-
Arsenic	0,1	Manganèse	0,2
Bactéries <sup>a</sup>		Mercure	-
Coliformes fécaux	1 000	Molybdène	0,1
Coliformes totaux	-	Nickel	0,2
Baryum	-	Azote	
Béryllium	0,1	Ammoniac	-
DBO	-	Nitrate	-
Bore	0,75	Nitrite	-
Cadmium	0,01	pH	6,0-9,0
Chlorure	-	Phénols	50
Chrome	0,1	Sélénium	0,02
Cobalt	0,05	Argent	-
DCO	-	Solides	
Couleur	-	Décantable	-
Cuivre	0,2	En suspension	-
Cyanure	-	Total dissous	500-5 000
Fluorure	1,0	Sulfate	200
Fer	5,0	Vanadium	0,1
Plomb	5,0	Zinc	2,0
Lithium	2,5		

<sup>a</sup>Par 100mL

**Tableau 1-6** : Critères de qualité pour l'irrigation agricole [7][8]

Les organisations mondiales et les chercheurs travaillent pour limiter les risques que présentent les eaux usées pour les agriculteurs et pour les consommateurs de produits irrigués avec ces eaux usées. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a élaboré en 1998 des lignes directrices pour la qualité microbiologique de l'eau : une irrigation illimitée avec une qualité microbiologique de 1 œuf nématode/L et  $\leq 1\ 000$  bactéries coliformes fécales/100 mL. Le Mexique, où la réutilisation des eaux pour l'irrigation est très répandue, a introduit des normes différentes: inférieur ou égal à 5 œufs nématodes/L, et pour une irrigation sans limite introduit une moyenne journalière inférieure ou égale à 2 000 bactéries coliformes fécales/100 mL et une moyenne mensuelle inférieure ou égal à 1 000 bactéries coliformes fécales/100 mL. Ces lignes directrices ont été conçues pour protéger suffisamment les groupes à risque (bébés, personnes âgées) et pour être réalisables avec la technologie et les ressources disponibles [9][10].

On observe que les spécifications portant sur la qualité des eaux destinées à l'irrigation portent sur un plus grand nombre de paramètres que ceux spécifiés dans la directive européenne sur les stations d'épuration (**Tableau 1-6**) et pour les paramètres qui seraient communs, on observe également que les exigences sont plus contraignantes. La comparaison des tableaux permet de mesurer les modifications de composition qui doivent être réalisées pour utiliser les eaux issues de station d'épuration à d'autres usages, tels que l'irrigation.

Les situations pour lesquelles la faible abondance de l'eau impose une pression sur le mode de vie des populations sont souvent des situations d'une agriculture vivrière, dans lesquelles la disponibilité de l'eau est la clé de l'accès à la production de produits alimentaires issus des

cultures. Il est donc logique de penser à une réutilisation d'eau usée domestique pour l'agriculture.

### 6.3 Usage industriel - Critères

L'activité industrielle occupe une place importante en termes de consommation d'eau pour des applications très diverses (thermique, lavage, solvant, eau de constitution des produits) qui demandent des spécifications tout aussi diverses, dont certaines peuvent être très contraignantes et d'autres relativement faciles à réaliser. C'est pour cela que certaines activités industrielles sont de bons candidats pour réutiliser des eaux usées traitées. Parmi de différents utilisateurs industriels d'eaux usées recyclées, l'eau de refroidissement constitue actuellement la plus grande demande. Le **Tableau 1-7** présente des critères de qualité pour l'eau de refroidissement [8].

Paramètre <sup>a</sup>	Limite recommandée
Cl	500
Salinité	500
Dureté	650
Alcalinité	350
pH	6,9 – 9,0
DCO	75
Turbidité	50
DBO	25
COT	1,0
NH <sub>4</sub> -N	1,0
PO <sub>4</sub>	4
SiO <sub>2</sub>	50
Al	0,1
Fe	0,5
Mn	0,5
Ca	50
Mg	0,5
HCO <sub>3</sub>	24
SO <sub>4</sub>	200

<sup>a</sup>Toutes les valeurs en mg/L, sauf le pH et la turbidité.

**Tableau 1-7** : Critères de qualité recommandés pour l'eau de refroidissement

De la même manière que pour les eaux d'irrigation, cet exemple de critères à satisfaire pour les eaux de refroidissement indique, par une comparaison des **Tableaux 1-6** et **1-7** les écarts à réduire pour adapter les eaux de sortie de station d'épuration à un tel usage industriel.

### 6.4 Usage domestique

La réutilisation domestique d'eaux usées traitée en station d'épuration n'est pas à proprement parler envisagée à notre connaissance. La réutilisation des eaux usées traitées sur l'unité d'habitation a, en revanche, fait l'objet de nombreuses expérimentations. Au Japon cette pratique s'est développée sous l'effet d'une réglementation qui contraint les immeubles de

plus de 30 000 m<sup>2</sup> au sol à disposer d'un second réseau de distribution d'eau, qui permet d'alimenter les chasses d'eau des toilettes avec de l'eau recyclée. Un tel dispositif est cependant très onéreux. En France, l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail a émis des recommandations concernant la réutilisation des « eaux grises » (eaux issues des éviers, salles de bains) au domicile.

*« Sous réserve de la mise en œuvre d'un traitement et de mesures de gestion du risque appropriées, les eaux grises traitées peuvent être adaptées à trois usages en milieu domestique, si elles répondent à des critères de qualité précis au point d'usage :*

- *l'alimentation de la chasse d'eau des toilettes,*
- *l'arrosage des espaces verts (excluant potagers et usages agricoles),*
- *le lavage des surfaces extérieures sans génération d'aérosols (sans utilisation de nettoyeur à haute pression). Toutefois, dans ce cas l'ajout de produits d'entretien dans les eaux grises traitées est déconseillé » [11].*

Ces recommandations ne se sont pour l'instant pas traduites sous forme d'une norme précise, à notre connaissance.

Alternativement, les eaux usées domestiques peuvent, après traitement servir à la recharge de nappes souterraines.

## **7. Technologies membranaires**

### **7.1 Généralités**

Si on souhaite conférer aux eaux usées retraitées les propriétés requises pour leur ré utilisation, que ce soit dans l'industrie ou pour l'irrigation, il est nécessaire de mettre en œuvre des procédés permettant la séparation, la concentration et la purification des mélanges moléculaires. Une contrainte importante pèse sur ces procédés : leur impact sur l'environnement doit bien entendu être très limité et leur coût d'investissement comme leur coût de fonctionnement doivent rester très bas, pour permettre une mise en œuvre effective à grande échelle. La distillation, l'extraction, la cristallisation, l'adsorption et l'échange d'ions permettent d'atteindre ces objectifs. Mais les technologies de séparation, de manière générale, consomment beaucoup d'énergie ou génèrent des volumes importants d'effluents. Par exemple, on estime que 60 à 70% de l'énergie nécessaire dans l'industrie pétrochimique est consommée par les opérations de séparation et de purification. Par conséquent, le développement ou le remplacement des technologies de séparation traditionnelles est une clé pour la faisabilité ou la rentabilité des procédés en général et des procédés de traitement des eaux en particulier [12]. Les opérations de séparation par membranes représentent aujourd'hui une alternative crédible aux procédés traditionnels, en apportant des solutions à faible impact environnemental et en s'intégrant facilement dans les procédés industriels existants [13]. Par exemple, dans de nombreuses régions du monde, des installations conventionnelles de dessalement thermique ont été remplacées par des procédés à membrane (osmose inverse) grâce à leur efficacité énergétique 10 fois meilleure que celle des options thermiques ; des

stations classiques de traitements des eaux à boues activées ont été transformées en bioréacteurs à membranes pour bénéficier de leur compacité (jusqu'à 5 fois plus compact que les stations conventionnelles), de leur production de boues réduite et le meilleur niveau de désinfection des eaux produites [14]. Dans l'industrie alimentaire, des opérations membranaires offrent des opportunités intéressantes à la concentration des produits tels que le lait ou les jus de fruits. On retrouve des technologies membranaires dans différents projets de production énergétique par osmose retardée, électrodialyse inverse, par piles à combustibles, dans la production de biocarburants ou encore dans le captage de CO<sub>2</sub> en pré ou post combustion de centrales thermiques.

La force motrice pour la majorité des opérations membranaires conventionnelles, telles que microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) est le gradient de pression. Les procédés tels que l'électrodialyse (ED) et l'électro désionisation reposent sur des gradients de potentiel électrochimique tandis que le gradient de température est la force motrice pour la distillation membranaire (DM) et des dessiccateurs à membrane. Des exemples représentatifs de domaines d'utilisation des différentes techniques membranaires sont donnés dans le **Tableau 1-8** qui précise les forces motrices, les espèces retenues et celles qui passent à travers des membranes. L'exclusion par la taille est le mécanisme principal de séparation de la majorité des technologies membranaires, la nature chimique des espèces joue également un rôle important dans la NF, l'OI, l'ED et la séparation de gaz.

<b>Procédé</b>	<b>Force motrice</b>	<b>Espèces transmis (en principe)</b>	<b>Espèces retenues</b>
<b>Microfiltration (MF)</b>	Différence de pression 10-50 kPa	Solvant (eau) et Solutés dissous	Matières solides en suspension, particules fines et certains colloïdes
<b>Ultrafiltration (UF)</b>	Différence de pression 100-800 kPa	Solvant (eau) and Solutés de basse masse moléculaire (<1000 Da)	Macrosolutés et Colloïdes
<b>Nanofiltration (NF)</b>	Différence de pression 0,3-3 MPa	Solvant (eau), Soluté de faible masse moléculaire et Ions monovalents	Composés de masse moléculaire >200 Da et Ions multivalents
<b>Osmose inverse (OI)</b>	Différence de pression 1-10 MPa	Solvant (eau)	Solides dissous et en suspension
<b>Séparation de gaz (SG)</b>	Différence de pression 0,1-10 MPa	Molécules de gaz ayant de faible masse moléculaire ou de haute solubilité-diffusivité	Molécules de gaz ayant une masse moléculaire élevée ou de faible solubilité-diffusivité
<b>Pervaporation (PV)</b>	Potentiel chimique ou Différence de concentration	Solvants ou Solutés haute perméables	Solvants ou Soluté moins perméables

<b>Electrodialyse (ED)</b>	Différence de potentiel électrique 1-2 V/paire de cellules	Solutés (ions) Petite quantité de solvant	Espèces macromoléculaires et non ioniques
<b>Dialyse (D)</b>	Différence de concentration	Soluté (ions et organiques de faible masse moléculaire) Petite quantité de solvant	Solides dissous et en suspension de masse moléculaire >1 à 10 kDa
<b>Contacteurs à membrane (CM)</b>	Potentiel chimique, Différence de concentration et Différence de température	Composés solubles dans le solvant d'extraction et Volatiles	Composés insolubles dans le solvant d'extraction et Non volatiles
Distillation membranaire (DM)	Différence de température	Volatiles	Non volatiles
<b>Réacteur à membrane (RM)</b>	Plusieurs	Produit perméable	Réactifs non perméables
Osmose directe	Gradient osmotique	Solvant	Solides dissous et en suspension
Sécheurs à membrane	Gradient de pression de vapeur	Volatile	Non volatiles

**Tableau 1-8** : Tableau récapitulatif définissant des forces motrices, des espèces retenues et celles qui passent à travers des membranes pour de différentes opérations membranaires. Les procédés dont les noms sont imprimés en gras peuvent être considérés comme à maturité de développement industriel.

## 7.2 Technologies membranaires dans les systèmes de réutilisation des eaux usées

Comme on le voit sur les **Tableaux 1-6** et **1-7** donnant les recommandations concernant respectivement les eaux de chaudières ou les eaux d'irrigation, les ajustements nécessaires de la composition des eaux de sorties de stations d'épuration (conventionnelles ou BRM) portent sur des paramètres multiples : la salinité globale, les compositions en certains éléments spécifiques, la demande chimique et biologique en oxygène, la microbiologie, etc. Dans une optique de réutilisation à grande échelle d'eaux usées traitées, dont les débits et les compositions sont éminemment variables dans le temps pour une ressource donnée et d'une station à une autre, il n'est pas envisageable aujourd'hui de concevoir, pour un coût de revient raisonnable des procédés intégrant une opération dédiée spécifiquement à l'atteinte de l'un de ces critères. Il paraît plus efficace et plus simple si on souhaite éviter le recyclage par rejet dans l'environnement de mettre en œuvre une technologie qui assure en une seule étape, une séparation aussi complète que possible entre l'eau et ses constituants restants après le traitement en station, et c'est pourquoi les procédés à membranes jouent actuellement une place importante dans ce procédé.

Les procédés à membranes denses, telles que l'électrodialyse ou l'osmose inverse offrent des propriétés très adaptées à ces contraintes, *a priori*. L'osmose inverse et la nanofiltration présentent un avantage sur l'ED, de permettre un abattement très élevé du contenu en

microorganismes d'une eau, mais également l'abattement de la majorité des sels et des molécules de poids moléculaire supérieur à une centaine de Daltons. L'ultrafiltration, et la microfiltration peuvent également, par leur mode opératoire d'écrans, améliorer la qualité des eaux mais leur capacité de rétention des ions sont notoirement insuffisante pour qu'elles puissent être utilisées comme traitement principal dans une perspective de réutilisation en irrigation ou en eaux de chaudières.

Une autre catégorie de technologies membranaires appliquées à des solutions aqueuses peut produire de l'eau très pure : il s'agit d'une part de l'osmose (également appelée « osmose directe » ou « forward osmosis » en anglais) et de la distillation membranaire. Dans le premier cas, la sélectivité est offerte par une membrane dense, et offre donc, grosso modo, les mêmes caractéristiques de sélectivité que l'OI, en l'absence de pression mécanique mais au prix d'un transfert de matière diffusif, et donc lent. Pour la seconde, la sélectivité est apportée par le phénomène d'évaporation : cette technologie offre une qualité d'eau potentiellement identique à la distillation. On peut se permettre de la faire fonctionner à des températures inférieures à la température d'ébullition à pression normale car elle offre une surface d'évaporation très élevée par unité de volume d'installation. Nous verrons dans la suite de ce travail comment positionner ce procédé dans la chaîne de réutilisation.

## **8. Discussion et conclusion**

Dans les cas les plus classiques, l'eau usée domestique est traitée dans une station d'épuration, qui permet d'en éliminer l'essentiel de la matière organique digestible, des matières en suspension, des composés organiques tels que des colorants ou des tensio-actifs. Cette eau peut être renvoyée dans l'environnement, notamment par rejet dans une rivière mais ne pourrait pas être utilisée directement pour un autre usage.

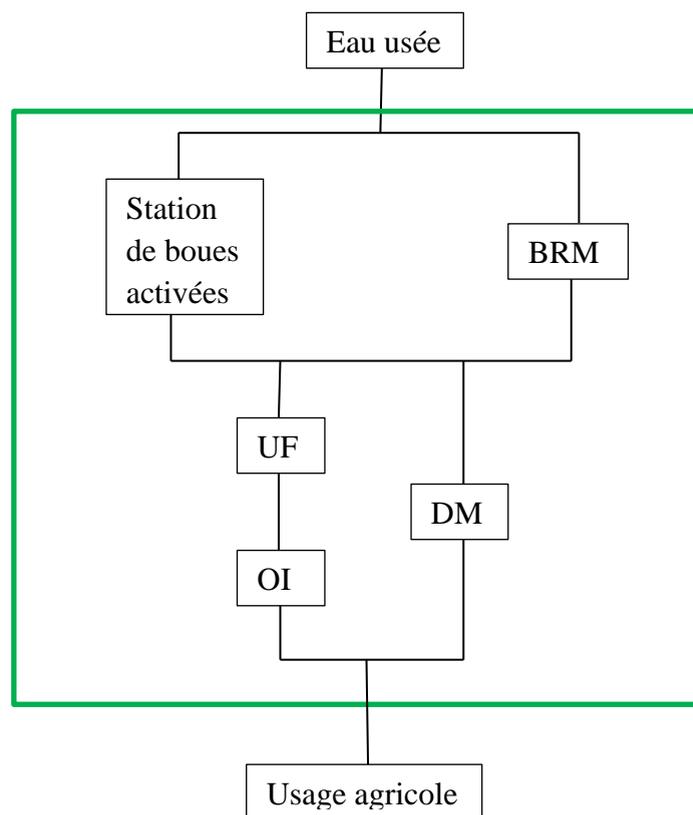
Dans un schéma technologiquement plus avancé, l'eau usée domestique est traitée par un bio réacteur à membranes, plus compact, plus efficace car il permet une meilleure acclimatation de la biomasse à la typologie de pollution à éliminer et parce que l'eau traitée, filtrée sur membrane au lieu d'être simplement décantée possède de meilleures qualités physico chimiques et microbiologiques.

Le surnageant sortant de la station d'épuration (STEP) ou le perméat sortant du bioréacteur à membranes est rejeté dans l'environnement ou dans une rivière. Cette eau traitée n'est pas propre à l'arrosage des cultures ou à une réutilisation industrielle (tour de refroidissement, eaux de lavage des produits biologiques/agroalimentaires ou de l'industrie mécanique par exemple). Nous pouvons aussi vouloir réutiliser cette eau pour un usage domestique : l'eau pour des toilettes, pour laver des voitures, pour des utilisations domestiques non alimentaires et alimentaire (pour la cuisine, la boisson, la toilette, etc.). Mais l'irrigation est l'une des voies de réutilisation des plus porteuses, combinant des exigences limitées en termes de composition et des retombées positive sur des économies locales, à condition que des conditions d'hygiène strictes soient vérifiées.

Les eaux usées ont besoin d'un traitement tertiaire avant d'être réutilisées afin d'adapter leur composition à l'usage secondaire visé tel que l'irrigation. L'osmose inverse est un des

candidats souvent retenus pour ce traitement supplémentaire car elle assure un niveau de purification très élevé (physico chimique, microbiologique, etc...). Cependant, une eau issue d'une station d'épuration, par exemple, ne peut pas être directement traitée par osmose inverse car cela entraînerait un colmatage important et notamment un bio colmatage des modules. Elle doit généralement subir, avant traitement proprement dit, un prétraitement qui comporte un certain nombre d'opérations physiques ou mécaniques. Ils sont destinés à éliminer de l'eau traitée la plus grande quantité possible d'éléments dont la présence constituerait une gêne pour les traitements ultérieurs. On envisage souvent un traitement membranaire par microfiltration (MF) ou ultrafiltration (UF) avant un traitement par osmose inverse. Les matières colloïdales présentes dans les eaux issues d'un bioréacteur à membranes (BRM) sont très petites et il faut utiliser des membranes d'UF de seuil de coupure très bas pour retenir ces matières organiques. Des expériences préliminaires nous ont montré que la MF est trop peu sélective pour ce type de traitement.

Le schéma que nous considérons dans le présent travail est représenté sur la **Figure 1-6**.



**Figure 1-6** : Schéma du traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation

L'osmose inverse est une technologie qui a atteint la maturité technologique et les systèmes disponibles sur le marché sont désormais optimisés et leur coût a considérablement diminué à la suite de la standardisation des systèmes. Cette technologie présente cependant deux inconvénients majeurs, notamment lorsqu'il s'agit de l'employer dans des domaines à faible valeur ajoutée ou des zones économiquement défavorisées :

1. Les modules d'osmose inverse sont très sensibles au colmatage et notamment au bio colmatage, que les eaux traitées sont susceptibles de faciliter étant donné leur contenu microbiologique potentiellement élevé.
2. L'osmose inverse impose des pressions relativement élevées (de 10 à 30 bar ici) , ce qui entraîne l'usage de matériaux chers car résistants à la pression et à la corrosion et l'utilisation d'énergie électrique, qui, si elle est d'un usage très commode, est une forme d'énergie chère, à laquelle nous ne pouvons pas facilement substituer d'énergie alternative.

L'usage de l'ultrafiltration est la meilleure solution qui ait pu être envisagée en pré traitement jusqu'ici pour limiter le colmatage des membranes d'osmose inverse. Néanmoins, cette solution revient à déplacer le problème sur l'étage d'ultrafiltration. Depuis de nombreuses années, ce sont développés des travaux portant sur le développement de membranes résistant au colmatage [15]. Dans les nombreux travaux qui portent sur cette question, les chercheurs ont cherché à fabriquer, par diverses voies, des membranes dont la surface présenterait de très faibles interactions physico chimiques attractives avec les matières susceptibles de provoquer un colmatage. L'objectif est de rendre tout dépôt sur ou dans la membrane réversible, et ainsi de faciliter son élimination par des moyens technologiquement simples, peu coûteux et avec un impact limité sur l'environnement. Au départ de ce projet de thèse nous avons donc souhaité évaluer ces stratégies dans des conditions proches de celles que nous pouvons rencontrer en traitement des eaux, et c'est la raison pour laquelle nous avons développé un ensemble de travaux expérimentaux visant à étudier la question du colmatage de membranes auxquelles nous avons appliqué les solutions proposées dans la bibliographie pour les rendre résistantes au colmatage. Ces travaux font l'objet des **Chapitres 2 et 3**.

Comme signalé plus haut, le coût technologique et financier de l'osmose inverse est inhérent au procédé, qui, même optimisé demeure cher. Pour éviter cet inconvénient, il faut chercher une technologie de substitution qui soit :

- simple d'usage,
- de faible coût énergétique
- fonctionnant avec des matériaux relativement bon marché par rapport à l'osmose inverse
- qui permette l'utilisation d'énergies alternatives
- qui produise une eau de qualité suffisamment élevée pour pouvoir être réutilisés

Parmi les procédés connus à notre disposition, la distillation membranaire est l'une des options possibles, très souvent promue dans la bibliographie et nous avons donc décidé d'évaluer son potentiel comme un substitut « extensif » à l'étape d'osmose inverse. C'est une question que nous traitons dans les **Chapitres 4 et 5**.

## Références

- [1] UNESCO, FAO Working Group on the International Hydrological Decade, Man's influence on the hydrological cycle, FAO, Irrigation and Drainage Paper, Special Issue 17, Food and Agriculture Organization, Rome, 1973.
- [2] <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm> (consulté le 01/07/2015).
- [3] Degremont, Memento technique de l'eau, Dixième édition, Tome1, 1995.
- [4] Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1: Recommendations, World Health Organization, 2<sup>nd</sup> ed., Geneva, 1993.
- [5] <http://www.cieau.com/> (consulté le 01/06/2016).
- [6] Corsin P., Le Strat P., Les effluents des stations d'épuration : comment leur donner une seconde vie, L'eau, L'industrie, les nuisances, N° 299, page 35.
- [7] Culp, G. et al., Wastewater Reuse And Recycling Technology, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1980.
- [8] Williams, R. B., Water Reuse, Ed. E. J. Middlebrooks, chap. 5, H. Bouwer, chap. 6, and A. J. England, Jr. and R. S. Keimers, III, chap.31, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1982.
- [9] Ursula J. Blumenthal, et al., Lignes directrices pour la qualité microbiologique des eaux usées traitées utilisées dans l'agriculture : recommandations de révision des lignes directrices de l'OMS, Bulletin de l'Organisation Mondiale de la Santé, 2000.
- [10] Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Réutilisation des eaux usées traitées pour l'arrosage ou l'irrigation, Novembre 2008.
- [11] Site ANSES - <https://www.anses.fr> (visité le 16/05/2016).
- [12] Stankiewicz A. I., Moulijn J. A., Process Intensification: Transforming Chemical Engineering, Chem. Eng. Prog., no.January, pp.22-34, 2000.
- [13] Drioli E., Brunetti A., Di Profio G, Barbieri G., Process intensification strategies and membrane engineering, Green Chem., vol.14, pp.1561-1572, 2012.
- [14] Drioli E., Stankiewicz A. I., Macedonio F., Membrane engineering in process intensification-An overview, J. Memb. Sci., vol.380, pp.1-8, 2011.
- [15] Rana D., Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, Chemical Reviews, vol.110, No.4, 2010.

## **Chapitre 2 : Réduction du colmatage des membranes par modification de surface**

### **1. Problématique**

Le colmatage des membranes est causé par l'interaction entre la surface de la membrane et des colmatants, qui comprennent des substances organiques, inorganiques et biologiques de différentes formes. Ces substances sont retenues et se déposent à la surface des membranes ou sur les parois des pores. Les colmatants interagissent physiquement ou chimiquement avec la surface de la membrane et dégradent réversiblement ou irréversiblement les propriétés de transfert des membranes (perméabilité, sélectivité). Par contre, lorsque les membranes sont colmatées de manière durable (nous disons aussi « irréversible »), il est nécessaire de les traiter mécaniquement (contre-pression) ou chimiquement (lavage), pour restaurer leurs propriétés initiales : ces traitements créent des stress supplémentaires qui conduisent à un vieillissement prématuré des membranes, à une perte de propriétés, de fiabilité et à une augmentation du coût d'exploitation.

Le colmatage est un problème important pour des procédés membranaires comme l'osmose inverse (OI), la nano filtration (NF), l'ultrafiltration (UF), et la microfiltration (MF). Par conséquent, le colmatage des membranes ainsi que la réduction en flux sont devenus le sujet de nombreuses études académiques et de recherches industrielles depuis le début des années '60 où des procédés de séparation membranaire émergeaient. Mais jusqu'à aujourd'hui, des solutions permettant de développer des membranes résistant au colmatage restent à découvrir.

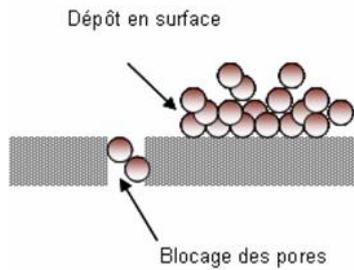
Le but de ce chapitre est de poser les bases de notre étude de quelques-unes des solutions qui ont été proposées dans la bibliographie pour rendre des membranes d'ultrafiltration résistantes au colmatage, en vue d'en dégager les principaux avantages et d'en comprendre les mécanismes.

### **2. Mécanismes de colmatage des membranes**

Le colmatage des membranes d'UF et de MF peut se classer en deux grandes catégories :

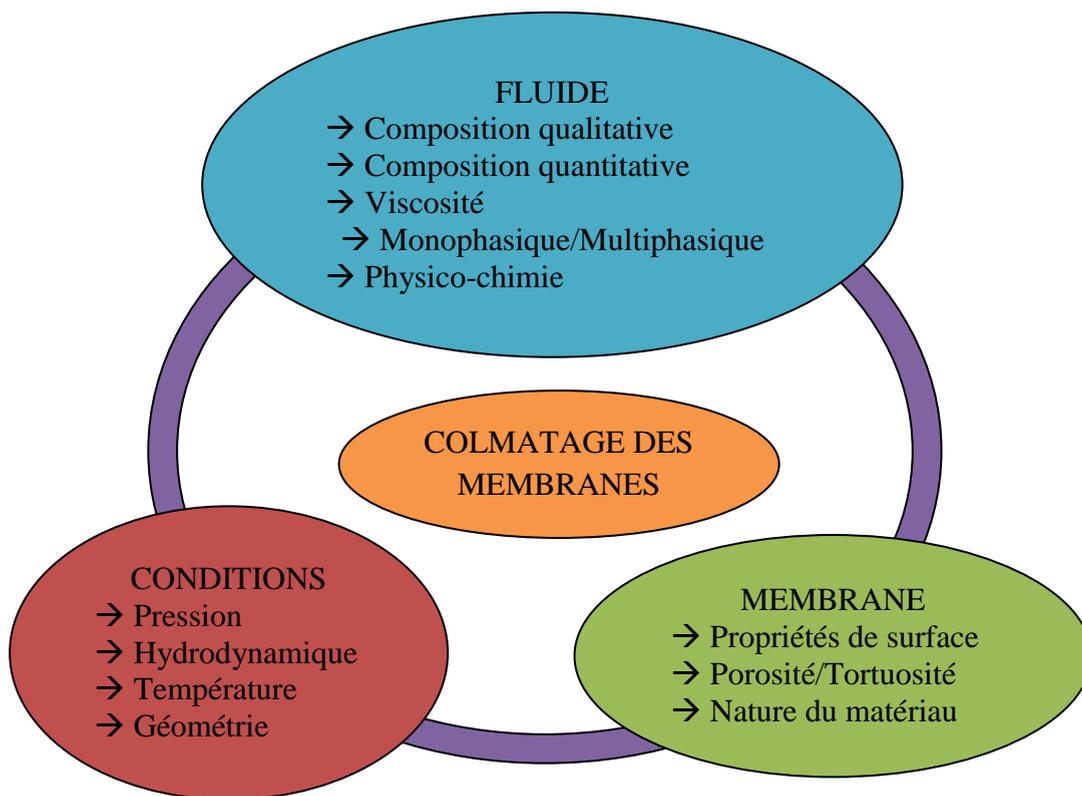
- (i) Le colmatage à l'extérieur de la membrane, ce qui se traduit par un dépôt de matière à la surface de la membrane, dépôt dont l'épaisseur croît au cours de la filtration et dont la porosité dépend de la structure de la matière colmatante et des conditions hydrodynamiques du dépôt. Ce mécanisme provient des matières en suspension et/ou colloïdales retenues par le filtre. Nous parlons de gâteau de filtration lorsque l'épaisseur de ce dépôt dépasse une dizaine de diamètres des particules les plus grosses.
- (ii) Colmatage à l'intérieur de la membrane, ce qui se traduit par une obstruction graduelle des pores, selon des mécanismes variés dont quelques-uns ont été maintes fois décrits dans la bibliographie. Ce blocage dépend de la taille relative des pores et des espèces colmatantes, de la forme des pores, de l'affinité relative des uns pour les autres et des conditions hydrodynamique de

dépôt (cf. **Figure 2-1** et **Figure 2-4**). Ce phénomène est important en microfiltration et en ultrafiltration, mais il n'intervient quasiment pas en nanofiltration et osmose inverse.



**Figure 2-1** : Schéma présentant de différents mécanismes du colmatage des membranes d'UF et de MF

Dans les deux cas de figures considérés, le phénomène de colmatage dépend simultanément de 3 volets que nous pouvons résumer sur la **Figure 2-2**.



**Figure 2-2** : Influence des propriétés de la membrane, des propriétés du fluide et des conditions de mise en œuvre sur le colmatage des membranes

Comme nous l'illustrons sur la **Figure 2-2**, le colmatage des membranes sera toujours influencé par une combinaison des propriétés de la membrane, des propriétés du fluide et des conditions de mise en œuvre. Si bien que pour des besoins de recherche ou de qualification

technologique, l'étude et la caractérisation du colmatage a jusqu'ici été divisée en trois grandes approches :

- La caractérisation du caractère colmatant d'un milieu, en fixant le type de membrane et de conditions opératoires, que nous verrons dans les paragraphes suivants,
- La caractérisation des membranes, la plupart du temps en fixant plus ou moins bien, les conditions de filtration et de fluide, que nous verrons également dans les paragraphes suivants,
- l'étude des mécanismes de colmatage liée aux conditions opératoires, en idéalisant les fluides et les membranes sous la forme de leur descripteurs physiques (distribution de taille de pores potentiel zêta, concentration, taille de molécules et particules, etc...) ce qui a conduit au concept de flux critique [1].

Le dépôt de matière sur le filtre/la membrane est un phénomène intrinsèquement lié à la filtration. Plusieurs moyens ont été envisagés pour le réduire ou l'éliminer en apportant de l'énergie dans le système sous forme:

- Hydrodynamique : régime turbulent, non stationnaire, écoulements secondaires,
- Electrique : application d'un champ électrique,
- Mécanique : vibrations, utilisation d'une lame rotative, bullage.

Peu de ces moyens sont cependant mis en œuvre à grande échelle ou de manière systématique car la mise en œuvre des solutions envisagées entraîne une complexité technologique qui rend le coût d'investissement et d'exploitation du procédé la plupart du temps prohibitif. Pour cette raison l'une des stratégies de recherche explorées depuis une vingtaine d'années consiste à chercher à réduire l'adhérence des substances déposées sur ou dans un filtre, afin, non pas d'empêcher leur dépôt, mais de faciliter leur élimination par des techniques simples à mettre en œuvre et robustes.

### **3. Détermination du caractère colmatant**

Pour réduire au minimum le colmatage rencontré dans l'unité de filtration et son impact, la détermination du caractère colmatant de l'alimentation est une question importante. Pour caractériser le colmatage des membranes, plusieurs indices ont été proposés tel que le SDI (Silt Density Index) ou le MFI (Modified Fouling Index). Dans un premier temps, un bref aperçu sur le principe fondamental de ces indices est présenté.

#### **3.1 Silt Density Index (SDI)**

L'industrie de la filtration en général utilise depuis longtemps le « Silt Density Index », que l'on pourrait traduire par « indice de densité de particules », pour qualifier le caractère plus ou moins facilement filtrable d'un liquide. La méthode a fait l'objet de plusieurs publications et réglementations, qui fixent les conditions opératoires dans lesquelles cet indice doit être mesuré. Le SDI est calculé à partir des temps nécessaire à filtrer un volume donné de perméat mesurés au début d'un cycle de filtration et à la fin de ce cycle. Le filtre s'étant colmaté au

cours du procédé, le second temps est plus long que le premier, qui sert de référence, chaque membrane ayant une perméabilité différente.

### 3.1.1 Définition du SDI

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) introduit l'indice SDI comme test standard pour déterminer le potentiel du colmatage induit par des particules. Il dépend de la quantité de particules présentes dans un liquide mais également des autres composants colloïdaux. Un essai de SDI consiste en une filtration d'un liquide à travers une membrane de 0,45 µm de diamètre de pores (microfiltration) et de surface filtrante de  $1,73 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  (équivalent au diamètre de membrane de 47 mm) à une pression transmembranaire constante de 2,07 bar (30 PSI). L'indice SDI est exprimé en [%/minute] et calculé par:

$$SDI_{t_f} = \frac{100}{t_f} \left( 1 - \frac{t_1}{t_2} \right) \quad \text{Eq. 2-1}$$

Avec  $t_1$  Temps nécessaire pour filtrer 500 mL de l'échantillon à  $t_f = 0$

$t_2$  Temps nécessaire pour filtrer 500 mL de l'échantillon à  $t_f$

Pour de l'eau très colmatante :  $t_2 \gg t_1$  donc  $SDI \cong \frac{100}{t_f}$

$t_f = 15 \text{ min} \rightarrow SDI_{15} < 6,67$

$t_f = 10 \text{ min} \rightarrow SDI_{10} < 10$

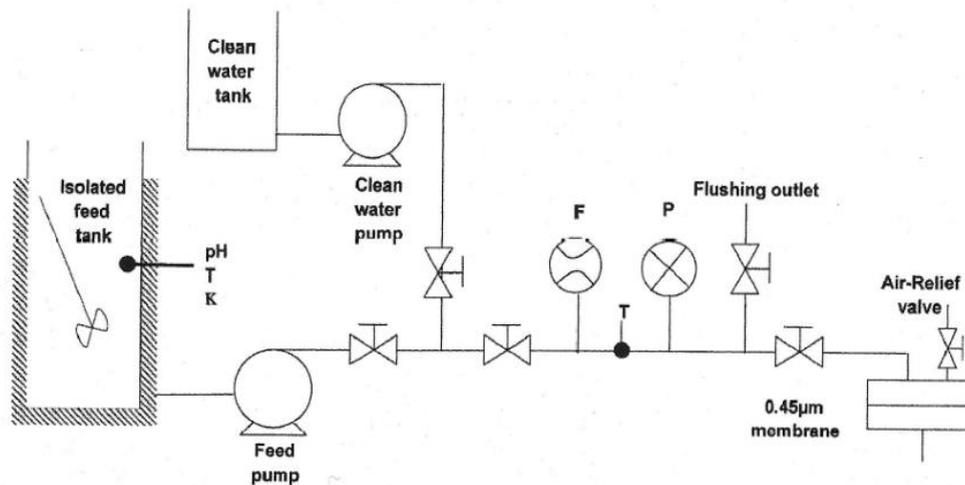
$t_f = 5 \text{ min} \rightarrow SDI_5 < 20$

Si  $1 - t_1/t_2$  excède 75%, la mesure de SDI doit être effectuée toutes les 10 voire 5 minutes (au lieu de toutes les 15 minutes) afin d'éviter un colmatage important et un flux trop faible.

### 3.1.2 Dispositif destiné à la mesure du SDI

La configuration du dispositif de mesure du SDI se compose d'un réservoir d'alimentation en PTFE de 60 L, d'une pompe qui pourrait traiter refouler jusqu'à 400 kPa. La conductivité d'alimentation est mesurée par un capteur connecté au réservoir d'alimentation (dans la gamme de 10 µS/cm à 20 mS/cm). La pression appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur (gamme : 0-10 bar). En outre, le débit est mesuré continuellement en utilisant un débitmètre (de 0,06 à 300 L/min).

L'appareil assemblé est montré schématiquement sur la **Figure 2-3**. Le SDI est calculé selon l'**Eq. 2-1**.



**Figure 2-3** : Schéma de l'installation de SDI. Notation des capteurs : Température (T), Conductivité (K), Pression (P) et Débit (F)

Il faut noter que la mesure étant réalisée avec une membrane de taille de pore fixée, l'information qu'elle délivre n'est pas directement transposable à un système employant une membrane d'un autre type (tailles de pores plus élevée ou plus faible, pour ne prendre que cet exemple).

Toutefois, malgré toutes les limites posées par ce test, il est encore utilisé en routine par des traiteurs d'eau pour des buts divers tels que la comparaison de différentes méthodes de prétraitement, la conception de nouvelles usines de dessalement et le contrôle de performance.

Des améliorations sont indispensables pour rendre cet indice de colmatage plus représentatif de la variété des situations rencontrées (fluides, géométries, types de membranes, hydrodynamique, etc.). Des tentatives ont été proposées pour adapter le SDI à un panel de membranes plus large que les membranes de microfiltration. Néanmoins, ce type d'approche ne prend pas en compte les phénomènes physiques à l'origine du colmatage et est limité par les conditions standards dans lesquelles sont réalisées les mesures, et notamment le diamètre de pore des membranes. Ce test n'est pas encore satisfaisant.

### 3.2 Modified Fouling Index (MFI)

#### 3.2.1 Modèle d'Hermia

Des chercheurs ont tenté, depuis le début des années 80, de développer d'autres méthodes de quantification du colmatage à partir de modèles physiques. Les plus communément utilisés de ces modèles sont les Modèles dits de « Hermia », même si ce ne sont pas les plus pertinents dans le domaine des membranes car ils ont été développés pour la filtration traditionnelle.

La forme caractéristique du modèle d'Hermia [2] est :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad \text{Eq. 2-2}$$

Où  $t$  [seconde] et  $V$  [ $m^3$ ] signifient le temps de filtration et le volume cumulatif du perméat, respectivement. Ils sont obtenus à partir des expériences de filtration à pression constante.  $k$  et  $n$  définissent deux paramètres du modèle : le paramètre  $n$  (un nombre sans dimension) est lié au mécanisme du colmatage et présenté dans le **Tableau 2-1** qui est figuré dans l'**annexe 3**.

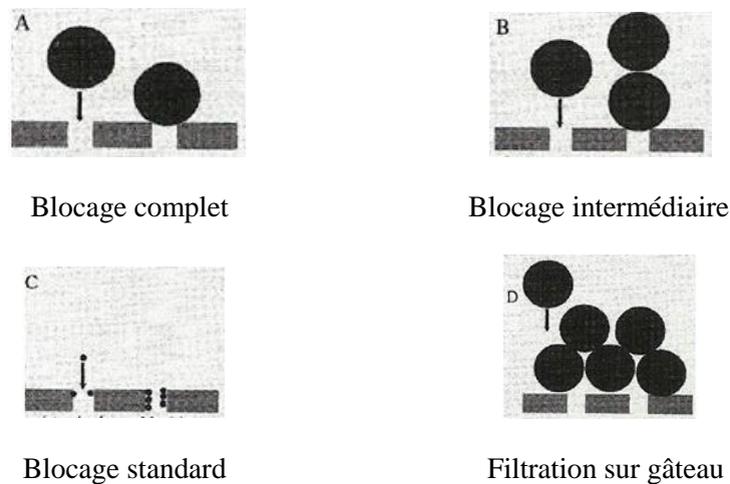
La matière qui se dépose à la surface de la membrane peut participer à un colmatage selon différents types de mécanismes amenant à différentes lois de colmatage basées sur les hypothèses suivantes, que l'on a pris l'habitude de répartir en catégories, à partir des travaux de Hermia :

Blocage complet : toutes les particules arrivant à la surface de membrane participent au blocage complet des pores. L'aire obstruée est proportionnelle au volume filtré,

Blocage intermédiaire : une partie des particules arrivant à la surface de membrane contribue au blocage des pores,

Blocage standard : des particules se déposent sur la paroi interne des pores. La section de passage des pores diminue proportionnellement au volume filtré,

Filtration sur gâteau : les particules accumulées constituent un gâteau qui contribue à créer une résistance au transfert additionnelle.



**Figure 2-4** : Quatre types des mécanismes du colmatage proposés par Hermia

Pour la filtration sur gâteau,  $n = 0$  est appliqué dans l'**Eq. 2-2**. L'intégration de l'équation est :

$$\frac{dt}{dV} = bV \quad \text{Eq. 2-3}$$

Le paramètre  $k$  trouvé dans l'**Eq. 2-2** est substitué par  $b$ . **Indice du colmatage  $b$**  basé sur le modèle d'Hermia est proposé en supposant que **la filtration sur gâteau est le mécanisme dominant du colmatage** rencontré dans l'application de filtration membranaire.

Une limitation importante du modèle développé par Hermia, c'est qu'il n'est valable que pour des systèmes à **pression constante**.  $dt/dV$  est utilisé comme paramètre de base pour évaluer

le taux de colmatage. Au contraire, des usines à grande échelle sont conçues et opérées à flux imposé. Dans ce cas,  $dt/dV$  du côté gauche de l'Eq. 2-3 est une constante équivalente à l'inverse du débit, tandis que le terme  $V$  présentant le volume cumulatif du perméat sur le côté droit augmente avec le temps de filtration. Par conséquent, l'indice de colmatage  $b$  exprimé dans l'Eq. 2-3 ne peut plus être un paramètre constant.

### 3.2.2 Définition du Modified Fouling Index (MFI)

Devant les incertitudes liées à l'usage du SDI commentées précédemment, des efforts ont été déployés pour mieux caractériser le caractère colmatant d'un fluide, notamment avec le développement de la filtration membranaire, et le besoin de prendre en compte la rétention de colloïdes, protéines, matière organique, qui dépassent la définition du « Silt » (limon alluvionnaire) et de mieux décrire physiquement les mécanismes pris en compte. Le « Fouling Index » ou indice de colmatage, est destiné à caractériser la résistance hydraulique du gâteau formé sur un filtre selon le modèle de la filtration sur gâteau qui apparaît dans la classification de Hermia. Par rapport au SDI, il distingue donc les mécanismes initiaux de colmatage internes du filtre (de la membrane) du mécanisme ultérieur qui arrive en régime établi en second lieu.

L'indice de colmatage (ou Fouling Index (FI), en anglais) caractérise la formation des dépôts sur la surface de membrane. Il est proportionnel à la concentration des matières colloïdales et particulaires présentes dans l'alimentation. Les dépôts formés ajoutent la résistance supplémentaire ( $R_c$ ) à la résistance de la membrane ( $R_m$ ).

$$\frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\eta (R_m + R_c)} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Où  $V$ ,  $t$ ,  $\Delta P$ ,  $\eta$  et  $A$  représentent respectivement le volume du filtrat, le temps de filtration, la pression transmembranaire appliquée, la viscosité dynamique de l'eau et la surface de la membrane. La résistance des dépôts, en supposant que la rétention des particules est constante, est proportionnelle à la quantité de dépôts déposés sur la membrane et à l'indice de colmatage,  $I$ .

$$R_c = \frac{V}{A} I \quad \text{Eq. 2-5}$$

L'indice de colmatage d'un milieu donné,  $I$  caractérise donc la résistance hydraulique créée lorsque l'on filtre un volume  $V$  de fluide contenant ce milieu sur une membrane de surface  $A$ . En combinant les équations Eq. 2-4 et Eq. 2-5, suivies par l'intégration à pression constante, on obtient l'équation de filtration bien connue:

$$\frac{t}{V} = \frac{R_m \eta}{A \Delta P} + \frac{\eta I}{A^2 2 \Delta P} V \quad \text{Eq. 2-6}$$

Dans la pratique, on manipule préférentiellement le « Modified Fouling Index » MFI, qui est défini comme la **pente de la partie linéaire de la courbe  $t/V = f(V)$** . Dans un but de standardisation des mesures, les traités d'eau ont convenu de le déterminer dans des

conditions de référence :  $\Delta P_0$  (2 bar),  $\eta_0$  ( $\eta_{20^\circ\text{C}}$ ) et  $A_0 = 1,38.10^{-5} \text{ m}^2$  (en utilisant une membrane de microfiltration de diamètre de pore nominal de 0,45  $\mu\text{m}$ ).

Si on souhaite détailler un peu plus la signification de l'indice de colmatage, on peut faire l'hypothèse qu'il est le produit de la résistance spécifique des dépôts déposés ( $\alpha$ ) et de la concentration des particules présentes dans l'alimentation ( $C_f$ ) :

$$I = \alpha C_f \quad \text{Eq. 2-7}$$

Si de plus on suppose que le milieu considéré respecte les hypothèses de Kozeny-Carman, la résistance spécifique peut être liée à la porosité des dépôts ( $\varepsilon$ ), à la densité ( $\rho_p$ ) et à la surface spécifique ( $A_s$ ) des particules formant des dépôts.

$$\alpha = \frac{5}{\rho_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} A_s^2 \quad \text{Eq. 2-8}$$

En combinant les [Eq. 2-7](#) et [Eq. 2-8](#) et en les remplaçant ensuite dans l'[Eq. 2-6](#), on obtient finalement:

$$MFI = \frac{5 \eta (1-\varepsilon) C_f A_s^2}{2 \rho_p \varepsilon^3 A^2 \Delta P} \quad \text{Eq. 2-9}$$

Il faut noter que le MFI peut également être défini pour des dépôts compressibles. On introduit un terme représentant la pression transmembranaire affecté d'un exposant qui permet de prendre en compte la compressibilité du dépôt de filtration. L'indice de colmatage  $I$  prenant en compte la compression des dépôts est défini comme :

$$I = \alpha_0 C_f \Delta P_c^\omega \quad \text{Eq. 2-10}$$

Où  $\omega$  est le coefficient de compressibilité et  $\alpha_0$  est une constante. Pour les dépôts incompressibles,  $\omega$  est égal à zéro. Pour des dépôts compressibles,  $\omega$  doit être déterminé par une expérimentation soigneuse.

L'indice de colmatage est empirique et ne permet pas de prévoir a priori les paramètres de procédés ni les fréquences de nettoyage des membranes par exemple. Il est utilisé pour estimer le potentiel du colmatage causé par des matières organiques ou inorganiques en suspension et colloïdales. Les bio polymères (de faible poids moléculaire) qui amènent au bio colmatage ne sont pas retenus par la membrane de microfiltration, par conséquent le potentiel de bio colmatage ne peut pas être estimé par le test du MFI.

Le MFI représente physiquement la résistance d'une unité de masse du dépôt par unité de surface de membrane filtrante. Théoriquement, plus le dépôt formé est dense avec des espaces faibles entre les particules, plus cela sera difficile pour le fluide de traverser et donc plus le MFI sera grand. Cet indice du colmatage est basé sur la formation du dépôt à pression constante.

Dans la pratique, le MFI est un moyen pour caractériser les étapes du prétraitement des eaux et pour comprendre comment fonctionne un système. L'eau qui sort du bioréacteur, par exemple, est une eau qui est assez chargée. Donc, elle va avoir un MFI très élevé. Après ultrafiltration, le MFI sera beaucoup plus faible. Donc en fait, cet indice de colmatage permet de caractériser les eaux aux différents endroits du procédé.

Le MFI caractérise le caractère colmatant des fluides, donne des indications utiles, mais sa signification n'est pas absolue, car la résistance du dépôt peut dépendre des conditions opératoires.

### 3.2.3 Relation entre SDI et MFI

Un modèle mathématique décrivant la relation entre SDI et MFI a été développé [3] :

$$SDI = \frac{100}{t_f(\text{min})} \left( 1 - \frac{\eta R_m + MFI V_c A \Delta P}{MFI V_c A \Delta P + \sqrt{\eta^2 R_m^2 + MFI^4 d P^2 A^2 t_f}} \right) \quad \text{Eq. 2-11}$$

MFI MFI mesuré [s/m<sup>6</sup>]

V<sub>c</sub> Volume des premiers et deuxièmes échantillons V<sub>c</sub> = V<sub>1</sub> = V<sub>2</sub> [m<sup>3</sup>]

A Surface de la membrane [m<sup>2</sup>]

t<sub>f</sub> Temps de filtration, généralement 15 minutes (900 s)

ΔP Pression appliquée [Pa]

η Viscosité dynamique de l'eau [Pa.s]

## 4. Caractérisation de la résistance d'une membrane au colmatage par un milieu à filtrer

La caractérisation de la résistance d'une membrane au colmatage pose le même type de problème que celui de la caractérisation du pouvoir colmatant d'un liquide. Il faut fixer des conditions à la fois pour les paramètres physiques de filtration et sur le milieu à filtrer (**Figure 2-2**). Dans ce domaine, les professionnels n'ont pas été amenés à s'entendre sur des conditions standards, comme pour le pouvoir colmatant des fluides, à cause de la très grande variété de fluides, de géométries de systèmes de filtration et de l'absence de corrélation clairement établie entre les résultats de filtration de deux fluides, même proches dans leur composition.

Parallèlement, si on procède à une analyse des publications scientifiques, on constate que dans un grand nombre de cas, les chercheurs ont presque tous utilisé le même matériel de laboratoire et, pour leur immense majorité, ont filtré des solutions de sérum albumine bovine (SAB ou BSA pour l'acronyme en anglais). En effet, cette protéine est disponible dans le commerce à un prix raisonnable, pour un niveau de pureté élevé. Elle est facilement soluble

dans des tampons aqueux, notamment à des pH autour de la neutralité et elle est bien caractérisée du point de vue physico-chimique. Pour ces raisons, cette molécule a très souvent été associée à des études académiques de colmatage et d'adsorption sur des membranes de filtration depuis la fin des années 70.

De manière générale, les conditions utilisées pour des mesures de résistance à l'adsorption ou au colmatage reviennent à la séquence suivante :

Compactage de la membrane. Dans ce travail, nous n'avons pas effectué systématiquement le compactage de la membrane. Car nous avons observé au cours de manipulations préliminaires qu'en montant et en diminuant la pression (au moins 4 paliers de pression), on trouvait la même perméabilité.

1. Mesure de la perméabilité de la membrane à un tampon ou à l'eau (à une température ambiante)
2. Remplacement de l'eau par une solution de BSA – 1g/L – pH 7 dans un tampon phosphate 0.1 M
3. Filtration sous 3 bar pendant une heure, avec suivi du flux de perméation et du taux de rejet
4. Vidage de la solution protéique
5. Rinçage à l'eau ou au tampon (à température ambiante)
6. Mesure de la perméabilité à un tampon ou à l'eau
7. Retour à l'étape 3 dans le cas d'une répétition de cycles (la plupart du temps 3 cycles)

La filtration a lieu dans une cellule de filtration frontale agitée magnétiquement, de type AMICON. L'agitation magnétique est la plupart du temps réglée au 300 tr/mn.

Ces conditions ne sont pas optimales, notamment car les effets de cisaillement dans une cellule de filtration sont très différents selon que l'on se trouve au centre ou à la périphérique du disque membranaire. Cependant, nous avons décidé d'utiliser ce dispositif dans nos mesures, de manière à nous rapprocher le plus possible des conditions mises en œuvre dans les publications sur lesquelles nous nous sommes appuyés.

#### **4.1 Caractérisation du caractère réversible du colmatage**

Notre objectif étant de rendre le colmatage des membranes aussi réversible que possible, nous avons besoin de définir un indicateur qui permette de mesurer ce niveau de réversibilité et de comparer des traitements ou des conditions opératoires entre elles, sur une base objective. L'examen de la bibliographie offre un certain nombre de solutions qui ont été utilisées depuis la fin des années 90, toutefois sans que l'on en trouve d'analyse critique dans la bibliographie à laquelle nous avons eu accès. Les exemples d'indicateurs qui sont donnés ci-dessous reposent sur des mesures de flux. Même si ce n'est pas spécifié explicitement dans les publications, ces indices n'ont de signification que si les flux sont mesurés à la même température et la même pression.

#### 4.1.1 Travaux de Belfort

En 1996, Ulbricht et Belfort [4] définissent un indicateur de réduction relative de flux (Relative flux réduction):

$$RFR = 1 - \frac{J_{m,ads}}{J_{m,1}} \quad \text{Eq. 2-12}$$

Où  $J_{m,1}$  et  $J_{m,ads}$  sont les flux à l'eau à une pression donnée avant et après l'adsorption d'une protéine (Lysozyme) sur membrane modifiée, respectivement. Puis le même groupe [5] discute de la fraction du flux de filtration au tampon, qui reste à la fin d'un cycle de filtration et avant rinçage :  $J_{m,p}/J_{m,1}$ , ( $J_{m,p}$  est le flux en ultrafiltration obtenu sur membrane modifiée) comme une mesure du niveau de réduction de flux lié à la fois aux phénomènes réversibles (polarisation de concentration, pression osmotique, adsorption réversible) et irréversibles (adsorption, blocage de pore, formation de gâteau, etc.). Une valeur élevée de  $J_{m,p}/J_{m,1}$  correspond à une faible diminution de flux en filtration par rapport au flux à l'eau.

Les rapports  $J_{m,2}/J_{m,1}$  et  $J_{m,3}/J_{m,1}$  où l'indice m se réfère à une membrane modifiée, 2 à un flux à l'eau mesuré après une ultrafiltration et rinçage de la membrane, et l'indice 3 à un flux à l'eau mesuré après une ultrafiltration, un rinçage à l'eau et un nettoyage chimique de la membranes, représentent la fraction de flux initial récupérée après rinçage à l'eau et nettoyage à la soude de la membrane colmatée.  $1 - J_{m,2}/J_{m,1}$  correspond à la réduction relative de flux (Relative flux Reduction, RFR) mentionné dans l'article d'Ulbricht et Belfort [4].

La fraction du flux initial perdue lors de la filtration ( $1 - J_{m,p}/J_{m,1}$ ), est la somme (i) de la perte de flux due à des mécanismes réversibles,  $(J_{m,2} - J_{m,p})/J_{m,1}$ , et (ii) de la perte de flux liée à des mécanismes irréversibles,  $(J_{m,1} - J_{m,2})/J_{m,1}$ .

Une valeur élevée de  $(1 - J_{m,p}/J_{m,1})$  correspond à une importante baisse de flux. La fraction du flux initial récupérée après rinçage à l'eau,  $(J_{m,2} - J_{m,p})/J_{m,1}$ , est une mesure de la réversibilité de la baisse de flux, mais inclut des phénomènes de polarisation et les phénomènes de dépôt/adsorption réversible.

#### 4.1.2 Travaux de Zhao

Zhao et al. [6] utilisent également une série d'indicateurs qui recouvrent partiellement ceux définis par le groupe de Belfort. Taux de récupération du flux (Flux recovery Ratio) :

$$FRR = \frac{J_{m,1}}{J_{m,2}} \quad \text{Eq. 2-13}$$

$J_{m,1}$  et  $J_{m,2}$  sont les flux à l'eau avant et après un cycle de filtration. Cet indicateur permet de mesurer le taux de récupération de la perméabilité d'une membrane après un cycle de filtration. L'objectif est d'atteindre la valeur 1 (ou 100). Une valeur de zéro pour cet indice serait irréaliste car elle signifierait que le flux à l'eau après le cycle de filtration est négligeable.

Taux de diminution du flux (Total flux decline ratio) :

$$DR_t = 1 - \frac{J_{m,p}}{J_{m,1}} \quad \text{Eq. 2-14}$$

$J_{m,p}$  est le flux en fin de filtration et  $J_{m,1}$  représente le flux à l'eau avant un cycle de filtration. Cet indice est une mesure de la diminution relative du flux en fin d'un cycle de filtration par rapport au flux à l'eau initial (à la même pression – même température – même solvant). Il vaudrait 0 si au cours de la filtration, on n'observait aucune diminution de flux, il vaudrait 1 si le flux en fin de cycle de filtration était égal à 0. Cette dernière situation est théoriquement possible, mais techniquement peu intéressante, car on cherche rarement à amener une membrane ou un filtre jusqu'à colmatage total : les phénomènes qui s'y développent sont alors loin de ceux que l'on est susceptible de rencontrer dans des unités fonctionnement, dans lesquelles une séparation prend place.

L'indice  $DR_t$  correspond au « total flux loss » de Pieracci et al. qui est le décomposé en une somme de (i)  $(J_{m,2} - J_{m,p})/J_{m,1}$ , (Fraction réversible de la baisse de flux) et (ii) du colmatage lié à l'adsorption irréversible de la protéine,  $(J_{m,1} - J_{m,2})/J_{m,1}$  (Fraction irréversible de la baisse de flux).

La réduction du flux réversible (Reversible flux decline ratio) :

$$DR_r = \frac{J_{m,2} - J_{m,p}}{J_{m,1}} \quad \text{Eq. 2-15}$$

Ce rapport ne peut être égal à 1 (d'un point de vue physique) qu'à la condition que  $J_{m,2} - J_{m,p}$  soit égal à  $J_{m,1}$ .  $J_{m,2}$  étant majoré par  $J_{m,1}$ , cela ne peut se produire que si  $J_{m,p}$  est égal à zéro, soit un cas extrême : la membrane est totalement colmatée à la fin du test et perméabilité à l'eau totalement restaurée pas simple rinçage. Cette définition n'est donc pas adaptée à des situations réalistes.

La réduction du flux irréversible (Irréversible flux decline ratio) :

$$DR_{ir} = 1 - \frac{J_{m,2}}{J_{m,1}} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Cela correspond à la fraction irréversible de baisse de perméabilité initiale de Pieracci et al. Cet indice permet de mesurer la perte de perméabilité irréversible : l'objectif est de réduire cet indicateur à zéro.

Comme on peut le voir, les indicateurs proposés reposent soit sur les variations de flux à l'eau de la membrane consécutive à une séquence de filtration, soit sur celle du flux en filtration au cours de cette séquence. Il nous est apparu utile d'essayer de combiner les deux types d'information dans un même indice, en comparant l'écart entre le flux à l'eau après rinçage de la membrane et le flux en fin de filtration ( $J_{m,2} - J_p$ ) à l'écart entre le flux à l'eau avant filtration et le flux en fin de filtration ( $J_{m,1} - J_p$ )

$$I_r = \frac{J_{m,2} - J_{m,p}}{J_{m,1} - J_{m,p}} \quad \text{Eq. 2-17}$$

Une valeur de 1 signifie que le colmatage est réversible à 100%, une valeur de 0 indique que le colmatage est totalement irréversible.

Au cours de l'analyse bibliographique mais également dans notre travail, nous avons observé que parfois, une modification de membrane permettait d'obtenir une réversibilité élevée du colmatage, mais au prix d'une perte importante de perméabilité, ce qui résulte, en fin de compte, en des performances médiocres en fonctionnement. En particulier, la représentation des flux de perméation sous forme de valeurs normalisées par le flux initial masque parfois cet inconvénient. Il existe des situations pour lesquelles l'indice de réversibilité du colmatage est élevé, mais le flux en ultrafiltration très faible, ce qui ne présente pas d'intérêt d'un point de vue pratique. Ces situations devraient pouvoir être écartées grâce à un indicateur bien choisi. Nous avons donc essayé de rechercher un indicateur qui permette de prendre en compte ce double objectif (réversibilité et maintien de la perméabilité initiale des membranes après modifications, en proposant l'indice  $I_w$  suivant :

$$I_w = I_r \frac{J_{m,p}}{J_p} \quad \text{Eq. 2-18}$$

Cet indice permettrait de mettre en évidence à la fois la réversibilité du colmatage et la diminution du flux liée à la modification de surface et donc de bien sélectionner les méthodes qui sont les plus efficaces.

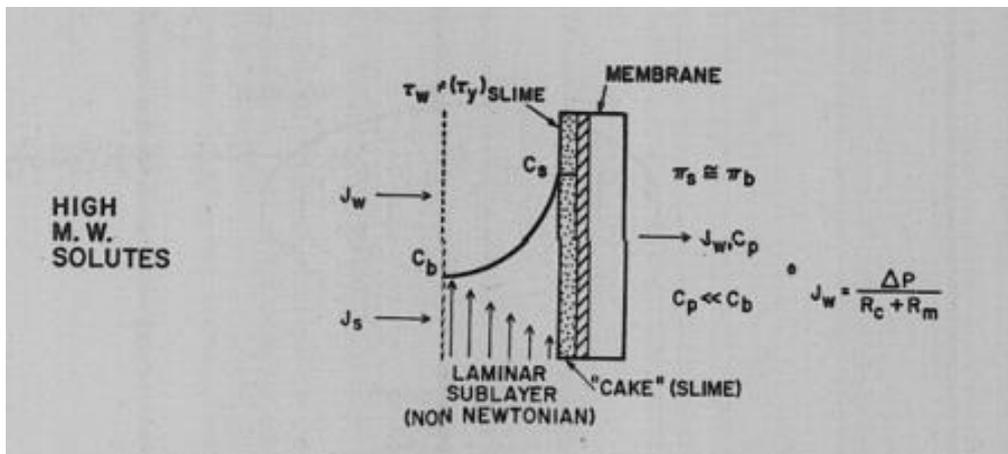
## **5. Mécanismes de colmatage liés aux conditions opératoires**

Des phénomènes de colmatage peuvent être induits sur un filtre/une membrane par la combinaison de conditions opératoires, telles que la différence de pression transmembranaire, l'hydrodynamique, le pH, la concentration des solutions, la force ionique, la température, etc... Il est certain que si le fluide homogène (une solution) traité est instable ou métastable, le seul fait de le faire circuler dans un module membranaire risque de le déstabiliser, de produire des insolubles qui, inévitablement vont se déposer sur ou dans le filtre et modifier les conditions de dépôt. Cependant, même si on exclut cette hypothèse, une solution peut être rendue instable par le phénomène de polarisation de concentration qui peut se produire à la surface d'une membrane lors d'une filtration.

Lors de la filtration, les molécules retenues par la membrane s'accumulent au voisinage de cette dernière où la concentration augmente et dépasse la concentration dans la solution. Cette différence de concentration entre le voisinage de la membrane et la solution crée un flux de matière par diffusion, qui s'oppose au flux de convection lié à la filtration. Lorsque ces deux flux s'équilibrent, on parvient à un état stationnaire, décrit par la loi du film [7] et illustré sur la **Figure 2-5**.

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left( \frac{c_m}{c_b} \right) \quad \text{Eq. 2-19}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce en solution considérée,  $\delta$  est l'épaisseur de la couche limite de diffusion,  $C_m$  et  $C_b$  sont respectivement les concentrations à la membrane et dans le cœur de la solution.



**Figure 2-5** : Formation de la couche limite de diffusion en UF

Dans le cas d'une solution, si le flux  $J$  est trop élevé, ou le coefficient de transfert  $D/\delta$  trop faible, la concentration  $C_m$  peut s'élever jusqu'à la limite de solubilité de l'espèce considérée, ce qui provoque la formation d'un solide (gel, cristaux) et donc le risque de dépôt à la surface de la membrane avec modification de ses propriétés de transfert. La valeur de flux pour laquelle se produit ce phénomène, pour un coefficient de transfert donné, est le flux limite.

Dans le cas d'une suspension, particulaire ou colloïdale, les particules qui sont retenues par le filtre sont soumises à une force de friction qui peut les faire adhérer au filtre ou adhérer entre elles : la valeur du flux de filtration pour laquelle ce phénomène se produit est appelée flux critique [1].

Dans les deux cas, la solution située à l'interface membrane-fluide subit une transition irréversible, qui laisse un dépôt à la surface de la membrane. Pour déterminer les conditions pour lesquelles cette transition a lieu, des méthodes d'incrément de pression pas à pas ont été mises au point [8]. Elles permettent de déterminer le flux limite ou le flux critique, pour une valeur donnée du coefficient de transfert de matière  $D/\delta$ , et bien entendu pour une membrane et un milieu donné. Ces valeurs de flux sont importantes car elles fixent des limites théoriques à ne pas dépasser si on veut éviter la formation de dépôts irréversibles à la surface des membranes (au-delà de l'adsorption).

Le fait que ces phénomènes puissent survenir indique que des conditions de réversibilité de colmatage atteintes grâce à une modification de surface peuvent dépendre des conditions dans laquelle la membrane a été testée, et donc ce qui est valable pour les conditions de test en laboratoire peut ne plus l'être pour des conditions différentes ou sur des fluides différents. C'est une donnée importante à garder en tête lorsque l'on travaille sur cette question.

## **6. Autres méthodes de caractérisation**

La manifestation la plus évidente et la plus pénalisante du colmatage est la diminution du flux de transfert et la modification de la sélectivité. Pour comprendre comment les changements à l'échelle des pores entraînent ces modifications de propriétés de transfert, il est possible de mettre en œuvre des méthodes d'analyse et de caractérisation de la membrane à l'échelle locale. De multiples méthodes sont utilisées pour caractériser la surface de membranes avant et après colmatages.

On associe souvent colmatage et caractère hydrophile d'une membrane. Le caractère hydrophile des membranes est souvent évalué en utilisant des mesures d'angle de contact de surface. L'angle de contact est affecté par la morphologie de surface comme la rugosité et la taille des pores de la membrane. L'interprétation de ces mesures nécessite cependant de nombreuses précautions qui ne sont pas toujours respectées et l'exploitation des résultats peut mener à des conclusions contradictoires [9].

Il est également possible de mesurer le potentiel Zeta des membranes, qui donne une indication sur la charge de cette surface, et de suivre ses modifications au cours du colmatage [10]. Cette méthode permet de suivre les variations de potentiel Zeta en fonction du colmatage des membranes. En revanche, une mesure du potentiel Zeta ne permet pas d'identifier la nature des éléments colmatants ni les mécanismes en jeu.

La microscopie est souvent employée pour localiser le colmatage et en évaluer la structure à l'échelle locale. Les microscopies électroniques ou microscopie à force atomique sont les plus souvent employées. Des microscopies à force atomique permettent de mesurer la rugosité de surface à l'échelle nanométrique [11]. La corrélation établie montre que le colmatage de membrane augmente avec la rugosité de surface. Mais cette corrélation est seulement valable pour des membranes d'OI et de NF. De même, la théorie ne s'applique pas au colmatage causé par le dépôt des petites molécules organiques et des sels minéraux. L'effet de l'hydrodynamique sur la surface rugueuse à l'échelle nanométrique est également inconnu. Une augmentation de la rugosité de surface semble influencer favorablement la performance de la membrane, parce que l'augmentation de la rugosité peut se traduire par une augmentation de la surface utile, et par conséquent une augmentation du flux de perméat [12][13]. L'effet de la surface membranaire sur la performance de membrane est encore un sujet de recherche controversé.

La spectroscopie Infra Rouge est un complément très souvent utilisé des mesures précédentes auxquelles il apporte une capacité à identifier des fonctions chimiques, et indirectement dans certains cas, l'identification des substances colmatantes. Au laboratoire, Benavente a développé une technique avancée d'analyse par Infra Rouge à transformée de Fourier, en utilisant la fonction cartographie de surface comme décrit par Bhargava et al. [14]. Cette cartographie permet non seulement d'identifier le colmatage, mais également de comprendre sa répartition à la surface des membranes à une échelle sub-millimétrique.

## **7. Solutions envisagées pour rendre le colmatage réversible**

Le rôle des différents volets (fluide, membrane, conditions opératoires) qui influencent le colmatage peut donc être caractérisé par des techniques bien identifiées et bien établies. C'est grâce à ces approches que l'on peut essayer de comparer de manière objective des membranes entre elles.

En s'inspirant des techniques de modification de surface mises en œuvre pour rendre des matériaux biocompatibles, de nombreux travaux se sont développés au cours des 20 dernières années visant à greffer à la surface de membranes, des composés présentant de faibles, voire de très faibles interactions avec les substances colmatantes. Si l'identification de la cible (molécule dont on veut éviter le dépôt) est relativement facile lorsque l'on vise un fluide particulier, le problème est beaucoup plus compliqué dès lors que l'on envisage de fabriquer des membranes à spectre large d'utilisation (destinées à traiter des mélanges complexes), ce qui est une condition nécessaire pour rendre leur production rentable dans la majorité des situations où le produit fini n'est pas un produit à très haute valeur ajoutée.

D'une manière générale, les stratégies envisagées visent à rendre les surfaces de membranes très hydrophiles, afin de rendre l'adsorption de toute espèce sur la surface externe ou interne de la membrane peu probable à cause de la difficulté à expulser l'eau de cette surface pour l'y remplacer.

En parallèle, ces travaux ont été orientés vers la recherche de polymères constituant la matrice de ces membranes plus résistants aux conditions opératoires, telles que la pression, la température, la tenue aux oxydants, aux acides et aux bases. Ces critères orientent vers des polymères tels que le polysulfone ou le polyvinyl difluorure, qui sont disponibles commercialement, relativement bon marché mais qui présentent l'inconvénient, pour la filtration de solutions aqueuses, d'être hydrophobes.

En ajoutant des fractions hydrophiles sur une surface hydrophobe, on peut diminuer des interactions hydrophobes entre des biomolécules et la surface hydrophobe. Par conséquent, on peut réduire efficacement l'adsorption des protéines [15].

On peut envisager principalement trois manières de modifier la surface de matériaux polymères pour leur conférer des propriétés spécifiques :

- L'introduction dans la solution de polymère, avant changement de phase, d'un composé qui possède les propriétés souhaitées, pour former un mélange homogène. Lors de l'inversion de phase qui va conduire au matériau solide (qu'il soit massif ou poreux), il faut alors rechercher des conditions favorables pour que le composé ajouté se retrouve à la surface du matériau, lui conférant ainsi des propriétés de surface qui diffèrent de celles du polymère initial.
- Le greffage de composés à la surface du matériau déjà formé. Dans ce cas, il est nécessaire d'activer la surface (par procédés plasma, irradiation UV, etc...) et de mettre la membrane en contact avec une solution d'un monomère dont on va alors

pouvoir promouvoir la polymérisation à partir de la surface (grafting from). Si les polymères ainsi formés, attachés par une de leurs extrémités à la surface, sont suffisamment densément répartis, ils forment une sorte de chevelure censée empêcher les molécules d'approcher la surface du matériau initial.

- Le même mécanisme peut être recherché, en procédant à l'adsorption de polymères en solution sur la surface du matériau (grafting to). Cette dernière voie est la plus simple à mettre en œuvre, et elle peut s'appliquer à des matériaux déjà formés, ce qui n'impose pas de modification des procédés de fabrication. En revanche, la difficulté est de créer une couche de surface dense et surtout solidement ancrée à la surface pour que la modification soit durable et stable au cours du temps.

Dans le présent travail, nous avons choisi de ne pas envisager de modification chimique des surfaces de membranes et donc de n'évaluer que la troisième voie, physico-chimique, dont la bibliographie offre déjà un grand nombre de situations à explorer.

### 7.1 Polyéthylène Glycol (PEG)

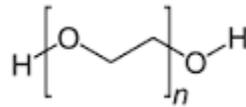
Les polyéthylènes glycols (**Figure 2-6**) ont été assez tôt identifiés comme présentant de très faibles interactions avec les protéines et ils ont servi de base à de nombreux travaux de modification de surface de matériau, initialement en vue d'améliorer la biocompatibilité de ces derniers.

Le polyéthylène glycol (PEG) est naturellement devenu le polymère le plus couramment utilisé pour éviter le colmatage des membranes [16].

Li et al. ont modifié la membrane en cellulose par le PEG. La membrane modifiée était non seulement résistante au colmatage mais aussi tolérante à une large gamme de pH [17]. Kang et al. ont effectué une ultrafiltration pour le traitement de l'alginate de sodium, de la BSA et de l'acide humique. L'ultrafiltration a été faite avec une membrane en PVDF greffée par le PEG. Les membranes modifiées présentaient un faible degré de colmatage irréversible [18][19]. La capacité anti-colmatante de la couche de PEG est due à la barrière énergétique de l'adsorption qui est provoquée par l'affinité de PEG à l'eau. Wang et al. ont également modifié une membrane en PVDF par greffage de PEG (1 kD) à la surface membranaire. La filtration et l'adsorption de  $\gamma$ -globuline ont été étudiées. Le flux du perméat a diminué avec l'augmentation de la concentration en surface du polymère PEG greffé, pendant que la taille des pores restait inchangée [20][21].

Morao et al. ont greffé une membrane en CA par le PEG pour le traitement des textiles. La diminution du colmatage a été observée. Le PEG agit comme agent anti-rides [22]. Dong et al. ont filtré une suspension de bactérie *Listeria monocytogenes* à l'aide des membranes en PA et polyester greffées par le PEG. Membranes modifiées inhibaient significativement la formation de biofilm [23]. Alors que Pasmore et al. ont étudié la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* avec la membrane en PE greffée par le PEG (1 kD).

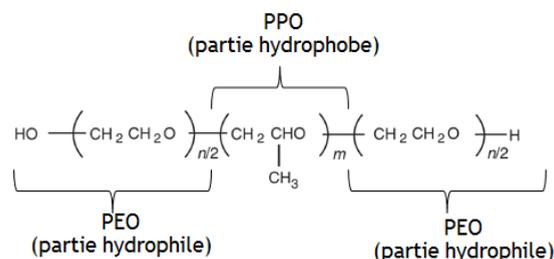
Gullinkala et al. ont greffé du PEG sur une membrane en CA pour effectuer une filtration d'eau de mer synthétique. Une augmentation du flux de 15 - 25% par rapport à la membrane neuve d'UF a été observée [24]. Mok et al. ont également greffé du PEG (divers kD) sur la membrane en PS par irradiation de rayons  $\gamma$ . Une réduction de l'adsorption de contaminants organiques a été observée. La membrane modifiée montrait de meilleures performances d'ultrafiltration par rapport à la membrane neuve [25][26]. Shi et al. ont ajouté du PEG de 2 kD dans le collodion afin de modifier des membranes en PES et en TA-PES. L'ultrafiltration de BSA a été étudiée par ces membranes modifiées. La membrane en TA-PES résistait mieux contre le colmatage causé par la BSA [27].



**Figure 2-6** : Structure chimique du polyéthylène glycol (avec  $n > \text{ou} = 4$ )

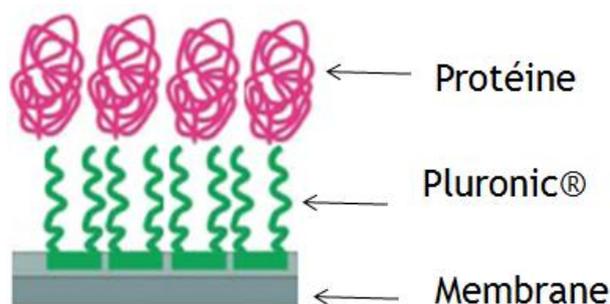
## 7.2 Poloxamère

Le Pluronic®, nom commercial du Poloxamère est un agent tensio-actif non ionique et non toxique. Il existe plusieurs types de Pluronic® selon la longueur de chaîne des polymères, dont les propriétés sont légèrement différentes. Ces copolymères sont généralement codés par la lettre "P" (pour Poloxamère), suivie de trois chiffres. Les deux premiers chiffres  $\times 100$  donnent la masse moléculaire approximative du noyau de l'oxyde de polypropylène (PPO). Le dernier chiffre  $\times 10$  donne la teneur en polyéthylène glycol en pourcentage (par exemple P407 = Poloxamère d'une masse moléculaire de PPO de 4000 g/mol et avec une teneur en PEG de 70% en masse). Pour le nom commercial « Pluronic® », le code de ces copolymères commence par une lettre définissant sa forme physique à la température ambiante (L = liquide, P = pâte, F = flocon (solide)) suivie par deux chiffres. Le premier chiffre multiplié par 300 indique la masse moléculaire approximative de la partie hydrophobe dont la PPO et le dernier chiffre  $\times 10$  donne la teneur en PEG en pourcentage (par exemple, L61 = Pluronic® en liquide avec une masse moléculaire de PPO de 1 800 g/mole et avec une teneur en PEG de 10%). Dans les exemples donnés, Poloxamère181 (P181) = Pluronic L61.



**Figure 2-7** : Molécule de Pluronic®

Le pluronic® est composé d'un segment hydrophobe associé à deux segments hydrophiles (cf. **Figure 2-7**). La partie hydrophobe va s'adsorber sur la surface de membrane hydrophobe. Dans un cas idéal, on a donc la protection contre l'adsorption des protéines (voir **Figure 2-8**).



**Figure 2-8** : Schéma présentant la protection contre l'adsorption des protéines [28]

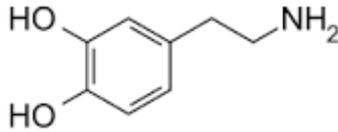
Amiji et Park ont montré que le Pluronic® (encore le Poloxamère) peut empêcher l'adhésion de BSA ou de fibrinogène sur la surface de polyéthylène [29]. Le cas d'un mélange des protéines n'est pas encore étudié.

Chang [15] a trouvé que le Pluronic® avec un rapport élevé entre PEG et PPO et une longue chaîne de PEG offre la meilleure protection contre l'adsorption des protéines. Une tendance similaire a été rapportée par Lazos et al [30]. Ils indiquent que l'adsorption du fibrinogène a été considérablement réduite lorsqu'ils ont augmenté la quantité de PEG à une concentration élevée de PEG-PPO-PEG, dans le cas de la modification de surfaces de polystyrène.

Du Pluronic F127 a été ajouté dans la solution de fabrication de membranes afin d'améliorer la performance des membranes d'UF en acétate de cellulose (CA). La mesure par FTIR confirme que la majorité du Pluronic F127 a été éliminée de la membrane en CA après immersion dans un bain de coagulation. La microscopie électronique à balayage (SEM ou MEB) montre que le Pluronic F127 joue un rôle crucial dans la modification de la structure des membranes en créant une porosité plus élevée et un volume des pores plus grand. Le flux à l'eau pure augmente avec la teneur en Pluronic F127. La membrane en CA non modifiée donne un flux à l'eau seulement 3,24 L/m<sup>2</sup>.h, alors que ce flux augmente considérablement à 93,24 L/m<sup>2</sup>.h quand du pluronic est ajouté au collodion. En outre, le taux de rejet de la membrane modifiée était supérieur à celui de la membrane neuve [31].

### 7.3 Dopamine

La Dopamine (**Figure 2-9**) est un autre polymère qui a été souvent mis en œuvre pour réduire le colmatage des membranes. Elle fait partie de la famille des catéchols. Il s'agit d'une molécule biocompatible qui possède une fonction amine susceptible de subir une modification chimique. Cette molécule a fait l'objet de nombreuses études pendant ces dernières années, avec succès en modification de surface notamment grâce à ses fortes propriétés adhésives et grâce à la présence d'une fonction chimique capable de réagir avec une molécule d'intérêt [32][33]. Jason a montré que la modification des membranes en polysulfone avec la polydopamine a significativement amélioré le flux de filtration [34].



**Figure 2-9** : Structure chimique de la Dopamine

#### 7.4 Copolymères synthétisés au RDCMT : PS-b-PEGMA et PS-r-PEGMA

Des copolymères bloc et aléatoire de poly (éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA) et de polystyrène (PS) ont été synthétisés par l'équipe du Pr. Chang (RDCMT – Taiwan) spécifiquement pour modifier des surfaces de membranes en utilisant un procédé de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes et en faisant varier le rapport en masse molaires entre PS et PEGMA.



**Figure 2-10** : Structures chimiques des copolymères (a) dibloc et (b) aléatoire [28]

Deux types des copolymères ont été revêtus sur la surface de la membrane d'UF en polyfluorure de vinylidène (PVDF) en vue d'améliorer la résistance au colmatage. La capacité d'adsorption de copolymère aléatoire sur la membrane en PVDF était supérieure à celle de copolymère bloc en raison de l'absence de zones hydrophobes importantes contrairement au copolymère bloc. La membrane en PVDF revêtue par des copolymères bloc résistait beaucoup mieux à la BSA que celle des copolymères aléatoires. L'augmentation de la teneur en styrène dans le copolymère augmentait la quantité des polymères adsorbés sur la membrane et l'augmentation de la teneur en PEGMA améliorait la résistance à la protéine de la membrane. Le rapport optimal entre PS et PEGMA a été trouvé (proche de 2) pour de meilleures résistance aux protéines et adhésion bactérienne sur la membrane revêtue par le copolymère dibloc [28]. La résistance à l'adhésion de bactéries de la membrane présente une bonne corrélation avec leur résistance à l'adsorption de BSA. La membrane en PVDF revêtue par le copolymère dibloc PS<sub>52</sub>-b-PEGMA<sub>25</sub> a considérablement réduit l'adsorption de BSA, E. Coli et S. Maltophilia.

#### 7.5 Conclusion

Ces quelques exemples de méthodes employées pour limiter l'adhésion des protéines ou de colmatants à la surface de membranes, et les résultats associés incitent à explorer ce domaine un peu plus en détail et à évaluer si, en reprenant les conditions opératoires et les composés tels que décrits dans la bibliographie, il est possible de retrouver ces résultats parfois spectaculaires, sur tous types de fluides et sur des durées un peu plus longues que celles

rapportées dans les articles afin d'améliorer significativement les procédés de réutilisation des eaux.

## **8. Conclusion**

Le colmatage des membranes de filtration peut se mettre en évidence et se quantifier selon que l'on se place du point de vue du fluide, du matériau membranaire ou encore des conditions d'utilisation d'une membrane pour un fluide donné. On n'a pas su, jusqu'ici, unifier ces trois approches et dégager une grandeur caractéristique intrinsèque.

Dans la perspective de traiter des milieux complexes et variables, il est nécessaire de développer des stratégies de lutte contre le colmatage qui soient non spécifiques. Ceci passe par la maîtrise des conditions opératoires, afin de ne pas dépasser les conditions de flux limite ou de flux critiques, mais pour augmenter ce dernier, il est nécessaire de réduire les interactions entre les colmatants potentiels et la surface des membranes. Plusieurs stratégies de modification de surface de membranes ont été décrites dans la bibliographie, et qualifiées le plus souvent avec des solutions protéiques ou des suspensions bactériennes.

Il peut être intéressant de valider ces approches et de les tester sur des milieux plus complexes, pour essayer d'exploiter leur potentiel dans le domaine de la réutilisation des eaux.

## Nomenclature

### **Abréviations**

ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Acétate de cellulose
MEB	Microscopie électronique à balayage (ou SEM)
MF	Microfiltration
MFI	Modified Fouling Index
NF	Nana filtration
OI	Osmose inverse
PEG	Polyéthylène glycol
PEGMA	Poly (éthylène glycol) méthacrylate
PPO	Oxyde de polypropylène
PS	Polystyrène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RFR	Relative flux réduction
SAB	sérum albumine bovine
SDI	Silt Density Index
UF	Ultrafiltration
UMFI	Unified Membrane Fouling Index

### **Lettres latines**

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
A	Surface de la membrane	m <sup>2</sup>
A <sub>i</sub>	Aire initiale des pores	m <sup>2</sup>
A <sub>s</sub>	Surface spécifique des particules formant des dépôts	
b	Indice du colmatage basé sur le modèle d'Hermia et la filtration sur gâteau est le mécanisme dominant du colmatage	-
C <sub>f</sub>	Concentration du colmatant présent dans l'alimentation	kg/m <sup>3</sup>

I	Indice de colmatage	-
J	Débit du perméat par unité de surface membranaire	m/s
$J_s$	Flux spécifique	m/s.Pa
$J_s'$	Flux spécifique normalisé	-
$J_{s0}$	Flux spécifique à $t = 0$	m/s.Pa
k	Paramètre du modèle d'Hermia	-
$K_A$	Aire de média bloqué par unité du volume total de filtrat	$m^{-1}$
$K_B$	Diminution de la section droite des pores par unité du volume total de filtrat	$m^{-1}$
$K_C$	Surface filtrante par unité de volume total de filtrant	$m^{-1}$
$k_v$	Paramètre de colmatage	-
L	Longueur de la membrane	m
$m_f$	Masse des particules qui se fixent à la surface membranaire et provoquent un colmatage	kg
MFI	Modified Fouling Index mesuré	$s/m^6$
n	Paramètre du modèle d'Hermia	-
P	Pression transmembranaire nécessaire pour entraîner le perméat à travers la membrane	Pa
$P_0$	Pression transmembranaire initiale	Pa
$Q_0$	Débit volumique initial du filtrat	$m^3.s^{-1}$
$R_c$	Résistance spécifique des dépôts	m/kg
$R_m$	Résistance hydraulique de la membrane	$m^{-1}$
SDI	Indice de densité de particules	%/minutes
t	Temps de filtration	Seconde
$t_1$	Temps nécessaire pour filtrer 500 mL de l'échantillon à $t_f = 0$	Minutes
$t_2$	Temps nécessaire pour filtrer 500 mL de l'échantillon à $t_f$	Minutes
$t_f$	Temps de filtration	Minutes
$u_0$	Moyenne de la vitesse initiale du filtrat	$m.s^{-1}$

UMFI	Unified Membrane Fouling Index	$m^{-1}$ ou $m^2/L$
V	volume cumulatif du perméat	$m^3$
$V_c$	Volume des premiers et deuxièmes échantillons	$m^3$
$V_s$	Débit du perméat défini comme le volume cumulatif du perméat par unité de surface membranaire	$m^3/m^2$ ou $L/m^2$

### Lettres grecques

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
$\Delta P$	Pression appliquée	Pa
$\eta$	Viscosité dynamique de l'eau	Pa.s
$\sigma$	Surface projetée par les particules et normalisée à une unité de masse des particules	$m^2/kg$
$\rho_p$	Densité des particules formant des dépôts	$kg/m^3$
$\alpha$	Résistance spécifique des dépôts déposés	
$\varepsilon$	Porosité des dépôts	
$\omega$	Coefficient de compressibilité	

## **Références**

- [1] Bacchin P., Aimar P., Field R.W, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, vol.281, No.1-2, pp.42-69, 2006.
- [2] Huang H., Young T. A., Jacangelo J. G., Unified Membrane Fouling Index for Low Pressure Membrane Filtration of Natural Waters: Principles and Methodology, *Environ. Sci. Technol.*, vol.42, pp.714-720, 2008.
- [3] Alhadidi A., Kemperman A. J. B., Schippers J. C., Blankert B., Wessling M., Van Der Meer W. G. J., SDI normalization and alternatives, *Desalination*, vol.279, pp.390-403, 2011.
- [4] Ulbricht M., Belfort G., Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *Journal of Membrane Science*, vol.111, pp.193-215, 1996.
- [5] Pieracci L., Wood D. W., Crivello J. V., Belfort G., UV-Assisted graft polymerization of N-vinyl-2- Pyrrolidone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes : Comparison of dip versus immersion techniques, *Chem. Mat.*, vol.12, pp.2123-2133, 2000.
- [6] Zhao X., Su Y., Chen W., Peng J., Jiang Z., Grafting perfluoroalkyl groups onto polyacrylonitrile membrane surface for improved fouling release property, *J. Membr. Sci.*, vol.415-416, pp.824-834, 2012.
- [7] Porter M.C., Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol.11, No.3, pp.234-248, 1972.
- [8] Espinasse B., Bacchin P., Aimar P., Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.320, No.2, 2008.
- [9] Ostuni E., Chapman R. G., Holmlin E. R., Takayama S., Whitesides G. M., A survey of structure-properties relationships of surfaces that resist the adsorption of protein, *Langmuir*, vol.17, pp.5605-5620, 2001.
- [10] Causserand C., Nyström M., Aimar P., Study of streaming potentials of clean and fouled ultrafiltration membranes, *Membrane Science*, vol.88, pp.211-222, 1994.
- [11] Rana D., Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, vol.110, No.4, pp.2448-2471, 2010.
- [12] Hirose M., Ito H., Kamiyama Y., Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membranes, *J. Membr. Sci.*, vol.121, pp.209-215, 1996.

- [13] Vrijenhoek E. M., Hong S., Elimelech M., Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, vol.188, pp.115 - 128, 2001.
- [14] Bhargava Rohit, Wang Shi-Qing, Koenig Jack L., FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems, *Advances in Polymer Science*, vol.163, pp.137-191, 2003.
- [15] Chang Y., Chu W. L., Chen W. Y., Zheng J., Liu L., Ruaan R. C., Higuchi A., A systematic SPR study of human plasma protein adsorption behavior on the controlled surface packing of self-assembled poly(ethylene oxide) triblock copolymer surfaces, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2009.
- [16] Harris J. M., editor. *Poly (ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, 1 Ed. New York: Springer, 1992.
- [17] Li H.J., Cao Y.M., Qin J.J., Jie X.M., Wang T.H, Liu J.H., Yuan Q., Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation, *J. Membr. Sci.*, vol.279, pp.328-335, 2006.
- [18] Kang S., Asatekin A., Mayes A. M., Elimelech M., Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive, *J. Membr. Sci.*, vol.296, pp.42-50, 2007.
- [19] Asatekin A., Kang S., Elimelech M., Mayes A. M., Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives, *J. Membr. Sci.*, vol.298, pp.136-146, 2007.
- [20] Wang P., Tan K. L., Kang E. T., Neoh K. G., Synthesis, characterization and anti-fouling properties of poly(ethylene glycol) grafted poly(vinylidene fluoride) copolymer membranes, *J. Mater. Chem.*, vol.11, pp.783-789, 2001.
- [21] Wang P., Tan K. L., Kang E. T., Neoh K. G., Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane, *J. Membr. Sci.*, vol.195, pp.103-114, 2002.
- [22] Morao A., Escobar I. C., Pessoa de Amorim M. T., Lopes A., Gonçalves I. C., Postsynthesis Modification of a Cellulose Acetate Ultrafiltration Membrane for Applications in Water and Wastewater Treatment, *Environ. Prog.*, vol.24, No.4, pp.367-382, 2005.
- [23] Dong B., Jiang H., Manolache S., Lee Wong A. C., Denes F. S., Plasma-Mediated Grafting of Poly(ethylene glycol) on Polyamide and Polyester Surfaces and Evaluation of Antifouling Ability of Modified Substrates, *Langmuir*, vol.23, pp.7306-7313, 2007.
- [24] Gullinkala T., Escobar I., Study of the Hydrophilic Enhanced Ultrafiltration Membrane, *Environ. Prog.*, vol.27, No.2, pp.210-217, 2008.

- [25] Mok S., Worsfold D. J., Fouda A., Matsuura T., Surface Modification of Polyethersulfone Hollow-Fiber Membranes by  $\gamma$ -Ray Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.51, pp.193-199, 1994.
- [26] Mok S., Worsfold D. J., Fouda A. E., Matsuura T., Wang S., Chan K., Study on the effect of spinning conditions and surface treatment on the geometry and performance of polymeric hollow-fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, vol.100, No.3, pp.183-192, 1995.
- [27] Shi Q., Su Y., Zhao W., Li C., Hu Y., Jiang Z., Zhu S., Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property, *J. Membr. Sci.*, vol.319, pp.271-278, 2008.
- [28] Chiag Y. C., Chang Y., Chen W. Y., and Ruaan R. C., Biofouling Resistance of Ultrafiltration Membranes Controlled by Surface Self-Assembled Coating with PEGylated Copolymers, *Langmuir*, vol.28, pp.1399-1407, 2012.
- [29] Amiji M., Park K., Prevention of protein adsorption and platelet-adhesion on surfaces by PEO-PPO-PEO triblock copolymers, *Biomaterials*, vol.13, pp.682-692, 1992.
- [30] Lazos D., Franzka S., Ulbricht M., Size-selective protein adsorption to polystyrene surfaces by self-assembled grafted poly (ethylene glycols) with varied chain lengths, *Langmuir*, vol.21, pp.8774-8784, 2005.
- [31] Cailing L. V., Su Y., Wang Y., Ma X., Sun Q., Jiang Z., Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127, *Journal of Membrane Science*, vol.294, pp.68-74, 2007.
- [32] Lee H., Lee B. P., Messersmith P. B., A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and gecko, *Nature*, vol.448, pp.338-341, 2007.
- [33] Lee H., Dellatore S. M., Miller W. M., Messersmith P. B., Mussel – inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science*, vol.318, pp.426-430, 2007.
- [34] Arena J. T., McCloskey B., Freeman B. D., McCutcheon J. R., Surface modification of thin film composite membrane support layer with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis, *Journal of Membrane Science*, vol.375, pp.55-62, 2011.
- [35] Huang H., Young T. A., Jacangelo J. G., Unified Membrane Fouling Index for Low Pressure Membrane Filtration of Natural Waters: Principles and Methodology, *Environ. Sci. Technol.*, vol.42, pp.714-720, 2008.
- [36] Pasmore M., Todd P., Smith S., Baker D., Silverstein J., Coons D., Bowman C. N., Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling, *J. Membr. Sci.*, vol.194, pp.15-32, 2001.

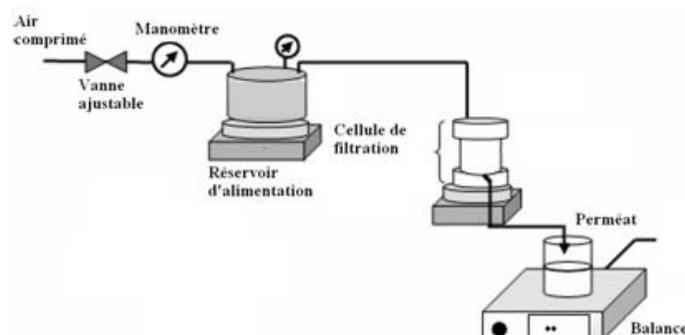
## Chapitre 3 : Réduction du colmatage des membranes par modification de surface –Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons une étude expérimentale de la modification de surface de membranes par adsorption de différentes catégories de polymères identifiés au **chapitre 2** et des perspectives qu'elles offrent pour améliorer la chaîne de traitement des eaux usées domestiques en vue de leur recyclage. L'objectif est de comparer différentes solutions proposées jusqu'ici dans la bibliographie et d'en faire une analyse.

### 1. Matériels et Méthodes

#### 1.1 Dispositif expérimental

L'installation expérimentale est présentée sur la **Figure 3.1**. Elle comprend un réservoir pressurisé de 5L, une cellule de filtration frontale agitée de type Amicon® et une balance électronique. Le réservoir d'alimentation est connecté à un circuit d'air comprimé qui permet d'imposer une pression transmembranaire désirée. La vitesse d'agitation est de 300 tr/mn. Le perméat est collecté dans un bécher et sa masse est déterminée au cours du temps par une balance électronique (OHAUS, Chine).



**Figure 3-1** : Dispositif expérimental

La cellule de filtration commercialisée par Millipore (Amicon®) a une section de filtration circulaire de 44,5 mm de diamètre. L'aire de membrane effective est de 13,4 cm<sup>2</sup>. Le volume maximal de la cuve située au-dessus de la membrane est de 50 mL mais elle peut être alimentée en continu comme représenté sur la **Figure 3.1**. La température maximale est de 85°C et la pression ne doit pas dépasser 5,1 bar (75 PSI).

#### 1.2 Membranes

Nous avons choisi d'utiliser, dans cette partie du travail, des membranes disponibles dans le commerce, ce qui constitue une différence notable avec de nombreuses études publiées ces dernières années [1][2]. La raison principale de ce choix est liée à l'objectif général de notre travail qui est d'explorer les limitations et les opportunités des techniques disponibles pour concevoir des procédés de réutilisation des eaux usées. Nous avons orienté notre démarche pour évaluer si les protocoles de modification de surface de membrane qui sont souvent

promues dans la bibliographie apporteraient de réelles avancées si elles étaient appliquées à des membranes du commerce.

Il n'était pas possible dans le cadre de ce travail de thèse d'explorer simultanément le colmatage provoqué par plusieurs types de fluides sur une grande variété de membranes ayant subi plusieurs types de modifications. C'est pourquoi, nous avons restreint notre travail à l'étude d'une membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure nominal 100 kDa en polysulfone sur support en polypropylène (Alfa Laval - GR40PP) commercialisée par DSS (Danish Separation Systems AS) et d'une membrane de microfiltration 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre de pore nominal, en PVDF (Durapore - VVHP) commercialisée par Millipore. Les membranes GR40PP sont conçues pour le traitement des liquides industriels, notamment alimentaires, le recyclage de l'eau et les applications en biotechnologie et pharmacie. Les membranes Durapore 0.1  $\mu\text{m}$  sont conçues pour réaliser des filtrations stérilisantes, dans le domaine des applications en biologie et biotechnologie. C'est une propriété qui nous est apparue intéressante dans la perspective de réutilisation des eaux. Les deux matériaux de base, PSf et PVDF présentent une bonne résistance à la température, aux contraintes mécaniques, aux oxydants et aux pH extrêmes. Les membranes commerciales fabriquées à base de ces matériaux sont souvent modifiées pour améliorer leur caractère hydrophile et donc leur perméabilité et leur résistance au colmatage. La nature des modifications, ainsi que la technique pour la réaliser demeure souvent un secret de fabrication sur lequel les fabricants et fournisseurs ne donnent pas d'information. Nous devons donc prendre les membranes telles qu'elles sont livrées, et les considérons telles qu'un utilisateur pourrait les mettre en œuvre.

Ces membranes doivent être mouillées avant usage car elles ont un caractère hydrophobe marqué et doivent rester humides pendant toute la phase d'utilisation. Nous avons trempé les membranes dans l'eau ultra-pure pendant au moins 3 heures. Nous avons ensuite filtré de l'eau ultra-pure à travers les pores de membranes. Des propriétés de ces membranes sont présentées dans le **Tableau 3-1**.

	Membrane d'UF	Membrane de MF
pH	1 - 13	1 - 13
Pression (bar)	1 - 10	-
Température (°C)	0 - 75	0 - 85
Débit d'air (L/min)	-	3
Porosité (%)	-	70
Adsorption protéique ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	-	150
Diamètre du filtre (mm)	47	47
Nature	PS <sub>f</sub>	PVDF

**Tableau 3-1** : Propriétés des membranes utilisées données par le fournisseur

### 1.3 Milieux choisis pour évaluer les effets des modifications de surface

Afin de mesurer l'impact des modifications de surface par différents polymères, nous avons réalisé des mesures de filtration de solutions de deux types :

- 1) La grande majorité des travaux publiés jusqu'ici utilisant des solutions de protéines et notamment de sérum albumine bovine, nous avons retenu cette option, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la bibliographie. La BSA est une albumine sérique extraite de lait de vache. Elle est souvent utilisée comme un étalon de concentration en protéines. La protéine contient 585 résidus d'acides aminés pour un poids moléculaire de 66,5 kDa. Nous avons utilisé une BSA déshydratée (Acros organics : Albumine bovine, for biochemistry, Fraction V, pH = 5, 96.0–100.0% protein, Code : 134731000). La solution de BSA est préparée en dissolvant 1 g de BSA dans 1 L de tampon phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) de 0,1 molaire, à pH = 7.
- 2) Bien que souvent nommée « protéine modèle » par facilité, la BSA ne représente pas correctement le type d'agent colmatant que l'on rencontre dans les eaux de surface ou même industrielles. Ces milieux sont très souvent des mélanges complexes, de composition variable et de toute manière mal connue et mal maîtrisée, mêlant des composés chimiques et des sels, des protéines, polysaccharides, colloïdes, tensio-actifs, particules et microorganismes, etc. C'est la raison pour laquelle nous avons également réalisé des mesures de filtration sur des eaux usées d'origine urbaine prélevées en sortie de station d'épuration. Les eaux issues de stations d'épuration utilisées dans cette étude sont :
  - un perméat issu d'un bioréacteur à membranes (BRM) de la station de traitement d'eaux usées urbaines de Nailloux (France). Le diamètre nominal des pores de la membrane du BRM est de 0,05  $\mu\text{m}$ ,
  - l'eau de sortie d'une station d'épuration (STEP) de Castanet (Toulouse, France).

Quelques caractéristiques de ces eaux sont présentées dans le **Tableau 3-2**.

	<b>Nailloux</b>	<b>Castanet</b>
Absorbance d'UV à 254 nm (AU)	0,17	0,15
Ammonium (mg/L)	0,1	-
Azote total	1,3	6,7 - 8,3
Carbone Inorganique (mg/L)	54	48 - 71
Carbone Organique Total (mg/L)	5	5 - 18
Chlorure (mg/L)	60	96
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	650 - 740	670 - 720
Demande Biochimique en Oxygène (mg/L $\text{O}_2$ )	<2	21
Demande Chimique en Oxygène (mg/L $\text{O}_2$ )	17	26 - 31
Matière en suspension (MES) (mg/L)	24	40
Nitrates (mg/L)	0,8	26,7
Nitrites (mg/L N)	<0,1	0,2
pH	7 - 8	7 - 8
Phosphate (mg/L)	0,3	1,6
Sulfate (mg/L)	54	41

**Tableau 3-2** : Caractéristiques des eaux prélevées à la sortie des stations de Nailloux et de Castanet, analysées au LGC sauf la DBO

Après prélèvement, les eaux ont été stockées dans une chambre froide. Une nuit avant de les manipuler on sort de la chambre froide la quantité de fluide nécessaire pour effectuer une manipulation afin de la remettre à température ambiante. On observe sur le **Tableau 3-2** que le perméat de BRM est faiblement chargé en COT et en matières en suspension ce qui nous amènera, pour obtenir des conditions de colmatage sévère et donc pour solliciter les membranes que nous étudions, à ajouter de l'acide humique à ce perméat dans certains cas particulier signalés dans la suite de ce chapitre.

#### **1.4 Mesure de la perméabilité initiale des membranes**

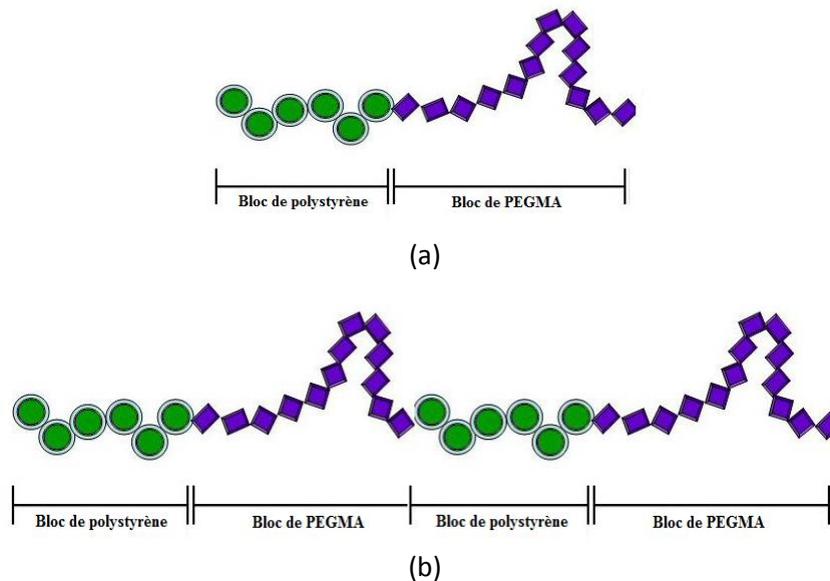
La perméabilité est l'une des grandeurs importantes qui caractérise les propriétés de transfert d'une membrane. En suivant l'évolution de la perméabilité au cours du temps et des différentes étapes de son utilisation, on peut mesurer l'impact de ces différentes opérations sur les performances d'une membrane à chacune de ces étapes. La détermination de la perméabilité est effectuée avant chaque manipulation. Dans notre thèse, nous n'avons pas effectué le compactage de la membrane. Nous avons trouvé au cours d'expériences préliminaires qu'en montant et en diminuant la pression (au moins 4 paliers de pression), nous avons trouvé la même perméabilité. Nous en avons conclu qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer le compactage de la membrane. Pour chaque filtration, une membrane est trempée dans l'eau ultra-pure pendant au moins 3 heures afin de permettre le mouillage total des pores et d'éliminer le conditionneur. Elle est ensuite installée dans la cellule Amicon. Le réservoir est rempli avec le tampon phosphate de 0,1 M afin que les mesures suivantes soient effectuées avec le même solvant que celui utilisé pour préparer les solutions de protéines. Quatre paliers de pression transmembranaire sont réalisés. La durée de filtration est de 15 minutes par palier. Le flux massique est mesuré en suivant la masse de perméat au cours du temps. La température est également mesurée. Les perméabilités initiales au tampon phosphate des membranes d'UF 100 kDa et de MF 0,1  $\mu\text{m}$  utilisées sont de  $213 \pm 8\% \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$  et  $737 \pm 10\% \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ . Il faut remarquer que la détermination de la perméabilité telle que décrite dans ce paragraphe représente un nombre élevé de manipulations, mais il nous est apparu plus pertinent de nous référer à cette grandeur plutôt qu'à une mesure de flux réalisée à une seule valeur de pression transmembranaire, qui ne permet pas de contrôler si la loi de Darcy est vérifiée dans les conditions expérimentales et donc si la valeur mesurée a bien la signification qu'on lui donne.

#### **1.5 Modification de surface**

Après avoir mesuré la perméabilité initiale au tampon phosphate suivant le protocole décrit ci-dessus, la membrane est modifiée par adsorption avec un (co)polymère pendant une heure à la température ambiante (environ  $22^\circ\text{C}$ ). Nous avons retenu cette seule technique de modification, d'une part parce qu'elle fait l'objet de nombreux articles dans la bibliographie donc nous souhaitons reprendre les résultats, et d'autre part car nous avons écarté dès le début du projet l'idée de modifier les membranes soit au moment de leur fabrication par mélange de polymères avec le collodion, soit par création de liaisons covalentes entre les polymères modifiants et les membranes modifiées.

Pour ce faire, les polymères sont dissous dans le tampon phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) de 0,1 molaire ou dans l'éthanol absolu (pour les solutions de  $\text{PS}_x\text{PEGMA}_y$ ). La concentration finale des solutions de polymères est de 1 g/L ou 3 g/L (pour les solutions de  $\text{PS}_x\text{PEGMA}_y$ ). Plusieurs polymères ont été utilisés selon ce protocole dans notre étude.

- Polyéthylène Glycol 12000 (Fluka 81285). Nous avons mené des expériences préliminaires en tentant d'adsorber du PEG 12000 sur des membranes, puis de le déposer par évaporation, mais l'absence de chaînes hydrophobes susceptible de s'adsorber à la surface des membranes n'a pas permis d'obtenir de résultat significatif quant à une éventuelle modification de la résistance au colmatage des membranes utilisées. La modification de membranes par le PEG 12000 passe donc sans doute par l'intégration de ce dernier dans le collodion avant l'inversion de phase, ou par un greffage par liaison co-valente.
- Pluronic® F-127 est commercialisé par Sigma – Aldrich (code produit : P2443). Ce polymère est sous la forme solide avec une masse moléculaire de PPO de 3 600 g/mole et avec une teneur en PEG de 70%.
- Dopamine de masse molaire 154 g/mol est également fournie par Sigma – Aldrich, référence H8502.
- Copolymères de Polystyrène et de Metacrylate de PEG. Ces polymères sont synthétisés par le Centre de Recherche et de Développement des Technologies Membranaires de Taïwan (RDCMT) dans le cadre du projet SUPERNAM spécifiquement en vue de modifier la surface de membranes [3]. Ces copolymères ont des chaînes hydrophobes plus longues que le Pluronic® F-127 et la Dopamine utilisés et ont également un poids moléculaire supérieur à ces derniers. Les parties hydrophobes (Bloc de Polystyrène) et hydrophiles (Bloc de PEGMA) ont différents rapports de longueur des chaînes. Il y a deux types de copolymères : (i) des copolymères di-blocs :  $\text{PS}_{55}\text{-b-P}_{108}$ ,  $\text{PS}_{55}\text{-b-P}_{53}$ ,  $\text{PS}_{55}\text{P}_{31}$  et  $\text{PS}_{55}\text{P}_{34}$  (constitués d'un segment de polystyrène et un segment de PEGMA) également notés « b » et (ii) des copolymères où la répartition des segments est aléatoire (également notés « r », pour random en anglais) :  $\text{PS}_{143}\text{-r-P}_{123}$ ,  $\text{PS}_{74}\text{-r-P}_{127}$ ,  $\text{PS}_{70}\text{-r-P}_{128}$  et  $\text{PS}_{208}\text{-r-P}_{104}$  (le bloc styrène et le bloc PEGMA sont distribués aléatoirement dans la chaîne polymérique). Ces polymères sont conçus pour que les parties hydrophobes s'adsorbent sur un matériau de base hydrophobe et que les parties hydrophiles s'orientent vers la solution afin de prévenir l'adsorption de macromolécules. On s'attend à ce qu'un polymère de type « r » ait plusieurs points d'ancrage sur une surface, et y soit fixé de manière plus stable, tout en couvrant de manière dense régulière la surface de la membrane dans la zone dans laquelle il est adsorbé. Un polymère de type « b » sera ancré, a priori, en un point et oriente un segment hydrophile vers la solution en contact avec le solide. Pour préparer les solutions, on dissout les polymères dans l'éthanol pur. Leur concentration dans l'éthanol est de 3 mg/mL.



**Figure 3-2** : Schéma représentant les molécules des copolymères fabriqués dans le cadre du projet SUPERNAM (a) copolymère dibloc (b) copolymère aléatoire

La membrane est mise en contact de la solution de polymère pendant une heure. Après cette phase, on la rince avec le tampon phosphate en agitant mécaniquement à 300 tours par minute pendant 15 minutes environ. Ce rinçage nous permet d'éliminer des molécules de copolymère non adsorbées. Dans le cas où on utilise des copolymères solubles dans l'alcool, on filtre ensuite de l'eau ultra pure à travers des membranes modifiées afin d'enlever l'éthanol pénétré dans des pores. Après avoir modifié la membrane, on détermine la perméabilité au tampon phosphate (flux  $J_{m,1}$ ) selon le protocole indiqué au **paragraphe 1.4** afin d'apprécier l'effet de la modification sur la perméabilité de la membrane et de disposer d'une référence avant ultrafiltration de solutions diverses.

### 1.6 Protocole de filtration à pression constante

L'objectif de ces manipulations est de savoir combien la modification de surface peut contribuer à la réduction du colmatage des membranes. Huisman et al. montrent, dans des premiers travaux sur le sujet que la modification de la surface réduit le colmatage seulement au début de l'expérience [4]. Ils observent qu'une fois le colmatage formé, la modification de surface n'est plus efficace car l'interaction entre les solutés et la membrane est fortement modifiée par la présence de substances colmatantes. Ceci justifie que pour qualifier les protocoles de modification de surface de membranes, on réalise dans certains cas plusieurs cycles de filtration successifs, ou bien des expériences de longue durée afin de s'assurer que les effets de la modification de surface ne sont pas éphémères. La conception des modules membranaires, le choix des conditions opératoires présentent également une grande importance pour atteindre l'objectif d'une réversibilité totale du colmatage.

Pour réaliser ces expériences de filtration, le tampon phosphate qui avait servi à déterminer la perméabilité des membranes est remplacé dans le réservoir et la cellule de filtration par la solution à filtrer (la solution de BSA, le perméat de BRM ou l'eau de sortie de STEP).

Une fois l'installation du système réalisée, la pression transmembranaire désirée (3 bar pour l'UF et 0,1 bar pour la MF) est réglée et maintenue constante tout au long de la filtration. La cellule de filtration est agitée à 300 tours par minute. La masse de perméat est mesurée au cours du temps à l'aide d'une balance électronique. La filtration dure 1 - 2 heures sauf précision contraire. On note la masse de perméat et le temps de filtration toutes les 5 minutes pour pouvoir calculer le flux instantané de perméat.

Après la filtration, la membrane est rincée doucement avec du tampon phosphate toujours en agitant à 300 tours par minute pendant 15 minutes pour enlever la partie réversible du colmatage. La perméabilité au tampon phosphate de la membrane est déterminée à nouveau (Flux  $J_{m,2}$ ). La réversibilité du colmatage est calculée en comparant la perméabilité avant et après l'essai de filtration.

Nous effectuons systématiquement des mesures de contrôle avec une membrane non modifiée, dans des conditions en tous points identiques à celles mises en œuvre pour étudier les membranes modifiées. Une correction des valeurs de perméabilité en fonction de la température à laquelle les mesures sont effectuées est appliquée sur toutes les mesures.

### 1.7 Indice de réversibilité

Compte tenu de l'analyse que nous avons faite au **Paragraphe 4.1** du **Chapitre 2**, des différents indicateurs que l'on peut utiliser pour mesurer l'efficacité d'une modification de surface, nous allons utiliser l'indice de réversibilité,  $I_r$ , tel que défini dans l' **Eq. 2-17** au **Chapitre 2**, et reprise ci-dessous :

$$I_r = \frac{J_{m,2} - J_{m,p}}{J_{m,1} - J_{m,p}} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Une valeur de 1 signifie que le colmatage est réversible à 100%, une valeur de 0 indique que le colmatage est totalement irréversible.

On compare les indices trouvés avec ceux des membranes non modifiées. Dans un cas particulier, trois cycles de filtration successifs ont été effectués afin d'évaluer la persistance de l'effet anti-colmatage de la modification de surface.

Nous verrons également en fin de chapitre comment l'indice  $I_w$ , défini au **4.1** du **Chapitre 2**, peut aider à discriminer rapidement les différents modes de modification de membranes

$$I_w = I_r \frac{J_{m,p}}{J_p} \quad \text{Eq. 3-2}$$

### 1.8 Incertitude sur les mesures

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les flux de filtration par mesure différentielle de masse à l'aide d'une balance électronique, et un chronomètre, ce qui nous permet d'estimer

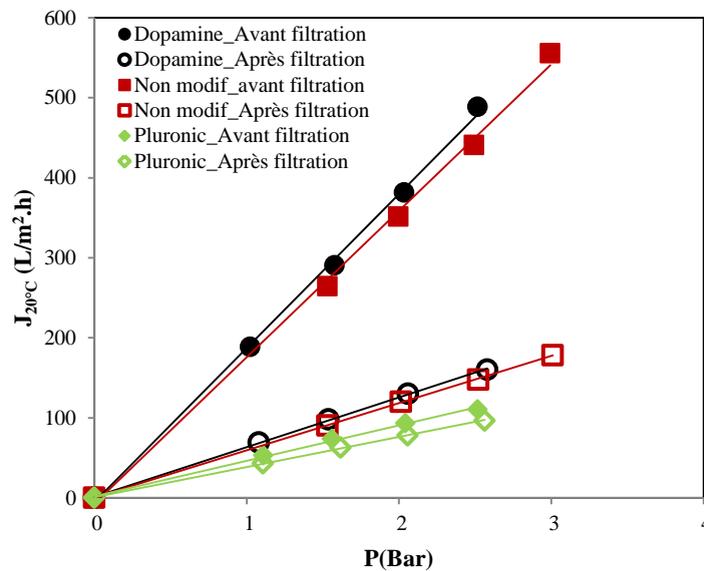
l'erreur sur la valeur des flux à 1% au maximum. Les incertitudes sur les indices de colmatage sont donc de l'ordre de 4 à 6%

## 2. Résultat et Discussion

### 2.1 Modification de membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone

#### 2.1.1 Filtration de BSA

##### a) Polymères disponibles commercialement

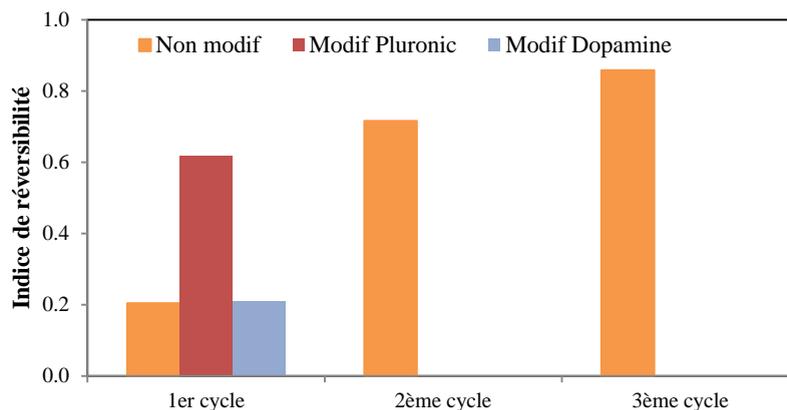


**Figure 3-3** : Flux au tampon phosphate (à 20°C et 3 bar) avant et après l'essai de filtration de BSA en fonction de la pression transmembranaire pour la membrane d'UF non modifiée, les membranes d'UF modifiées avec la dopamine et avec le pluronic®F-127

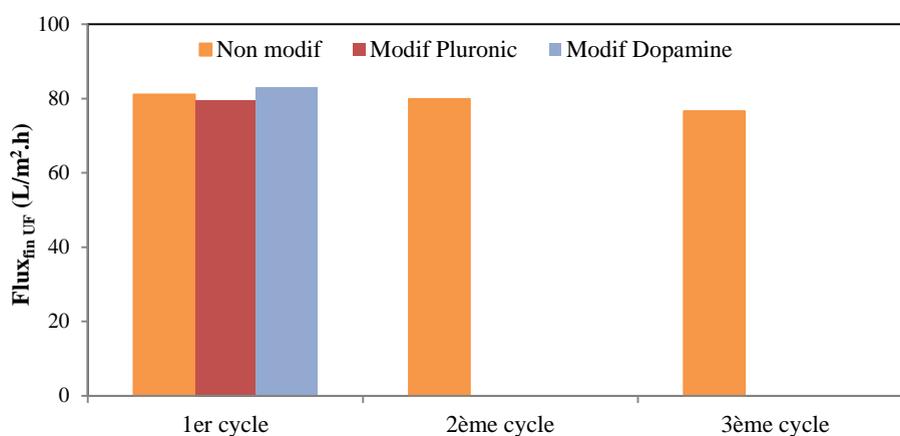
Nous avons reporté les flux au tampon phosphate (à 20°C) en fonction de la pression transmembranaire pour les trois situations étudiées (les deux membranes modifiées avec la dopamine et avec le Pluronic® F-127 ainsi que la membrane non modifiée) sur la **Figure 3-3**. On observe tout d'abord que la perméabilité de la membrane modifiée avec le Pluronic®F-127 s'est effondrée par rapport à celle de la membrane initiale et que si on n'observe pas d'écart entre les perméabilités avant et après le colmatage, la valeur du flux est très faible et inférieure à celle que permet la membrane de référence. Cette perméabilité fortement réduite dès la phase de modification justifie que l'on ne poursuive pas vers d'autres cycles de filtration.

Le traitement par absorption de Dopamine donne un schéma différent, puisque les valeurs de perméabilités mesurées avant et après une seule filtration sont finalement très proches de celles que l'on obtient pour la membrane de référence. Dans ce cas, on n'observe pas d'amélioration ni de la perméabilité, ni de la réversibilité du colmatage créé par une solution protéique. La faible taille des molécules de dopamine permet d'expliquer l'écart important de résultats observés par rapport à ceux du Pluronic.

Si on se réfère aux résultats disponibles dans la bibliographie qui en général présentent des conclusions très favorables à l'utilisation de Dopamine ou de Pluronic sous forme d'adsorption telle que nous l'avons réalisé dans le cas présent [2][5], on observe que dans la majorité des cas le matériau support et donc la membrane de référence est fortement hydrophobe (du PVDF dans la majorité des cas) et donc d'une part sa perméabilité est *a priori* faible et sa propension à adsorber des polymères tels que Pluronic est forte. En conséquence, nos résultats apportent un élément nouveau à cette discussion, à savoir que si les modifications de surface de membranes par des polymères classiques apportent des améliorations spectaculaires en matière de perméabilité et de résistance à l'adsorption sur des matériaux *a priori* peu adaptés à la filtration, leur effet est nettement moins positif lorsque ces mêmes protocoles sont appliqués à des membranes qui ont déjà été conçues pour la filtration, c'est-à-dire par addition dans le collodion ou greffage en surface d'agents hydrophiles (voir également la **Figure 3-4**). En particulier on observe **Figure 3-5** que le flux d'ultrafiltration ne change pratiquement pas, toutes autres conditions étant égales, que la membrane soit modifiée ou non.



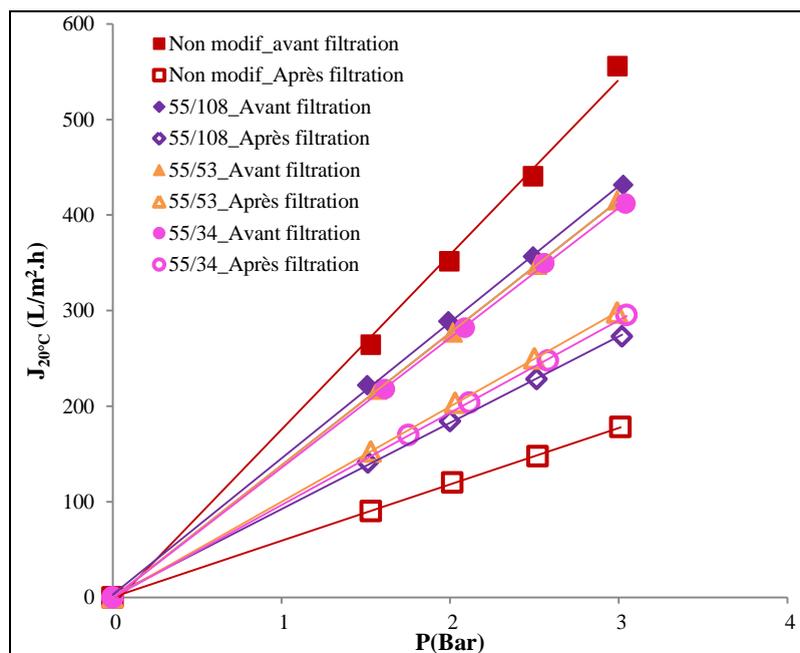
**Figure 3-4** : Indice de réversibilité de la membrane d'UF non modifiée et des membranes d'UF modifiées avec le Pluronic®F-127 et la Dopamine pour l'ultrafiltration de BSA



**Figure 3-5** : Flux de perméat (à 20°C et 3 bar) au bout d'une heure de la filtration de BSA pour la membrane d'UF non modifiée et les membranes d'UF modifiées avec le Pluronic®F-127 et avec la Dopamine

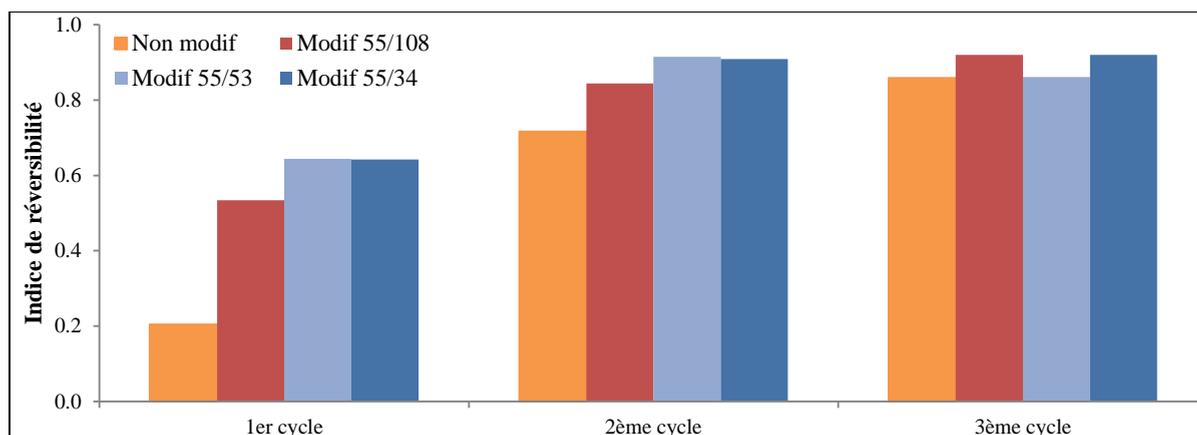
## b) Copolymères spécifiquement synthétisés pour la modification de membranes

Les mesures suivantes ont été réalisées en modifiant des membranes à partir de polymères synthétisés spécifiquement en vue de modifier des membranes par le R&D Center for Membrane Technology in Taiwan. Il s'agit des copolymères di-blocs (PS<sub>55</sub>P<sub>108</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>53</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>34</sub>).



**Figure 3-6** : Flux au tampon phosphate (à 20°C et 3 bar) avant et après l'essai de filtration de BSA en fonction de la pression transmembranaire pour la membrane d'UF non modifiée et les membranes d'UF modifiées avec les copolymères di-blocs (PS<sub>55</sub>P<sub>108</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>53</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>34</sub>)

Sur la **Figure 3-6** on observe des situations qui contrastent par rapport à celles que l'on a rencontrées précédemment (**Figure 3-3**). En effet, si la perméabilité avant ultrafiltration des membranes modifiées par des polymères di-blocs est inférieure à celle de la membrane de référence, leur perméabilité après ultrafiltration reste largement supérieure cette fois à celle de la membrane initiale pour une augmentation de 50% du flux par rapport à la membrane non modifiée quel que soit le copolymère. Ces résultats montrent une nette amélioration du caractère réversible du colmatage par rapport aux mesures réalisées avec le pluronic®F-127 et la dopamine. En plus, cette propriété est maintenue pour plusieurs cycles de filtration comme l'indique la **Figure 3-7**. Dans l'état actuel de nos observations, il n'est pas possible de distinguer nettement l'efficacité des copolymères PS-PEGMA selon leur composition, mais il apparaît que cette structure PS-PEGMA offre une bonne combinaison de propriétés qui permet d'améliorer le comportement de membranes commerciales déjà optimisées.

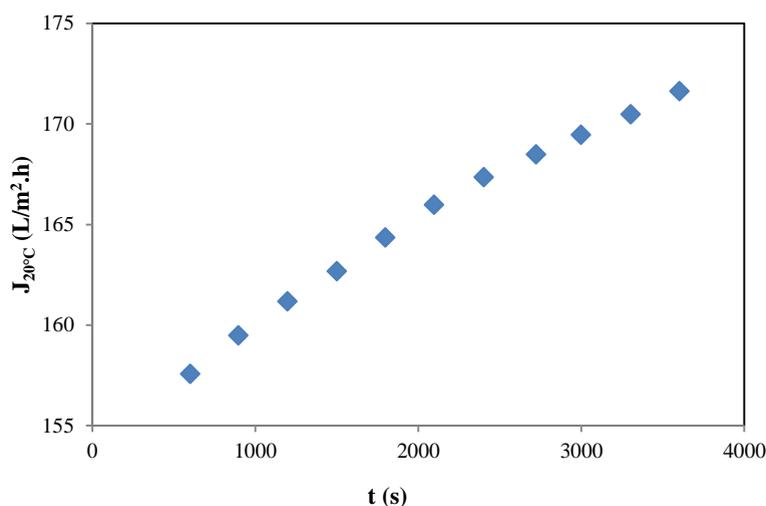


**Figure 3-7** : Indice de réversibilité des membranes d'UF non modifiée et modifiées avec les copolymères di blocs ( $PS_{55}P_{108}$ ,  $PS_{55}P_{53}$ ,  $PS_{55}P_{34}$ ) pour l'ultrafiltration de BSA.

La comparaison entre les résultats obtenus avec le Pluronic et avec les polymères de type PS-PEGMA suggère que l'ancrage des polymères est meilleur lorsque la partie hydrophobe est constituée de Polystyrène (55 motifs soit environ 5720 g/mol) plutôt que de d'oxyde de polypropylène de masse molaire environ 3600 g/mol. D'autre part que la couverture offerte par le PEG du Pluronic apporte une moins bonne résistance au colmatage que le PEG – méthacrylate, qui fait partie des polymères PS-PEGMA, ce qui étend les conclusions obtenues par Chiag et al. pour ce qui concerne l'adhésion de cellules sur des surfaces [3].

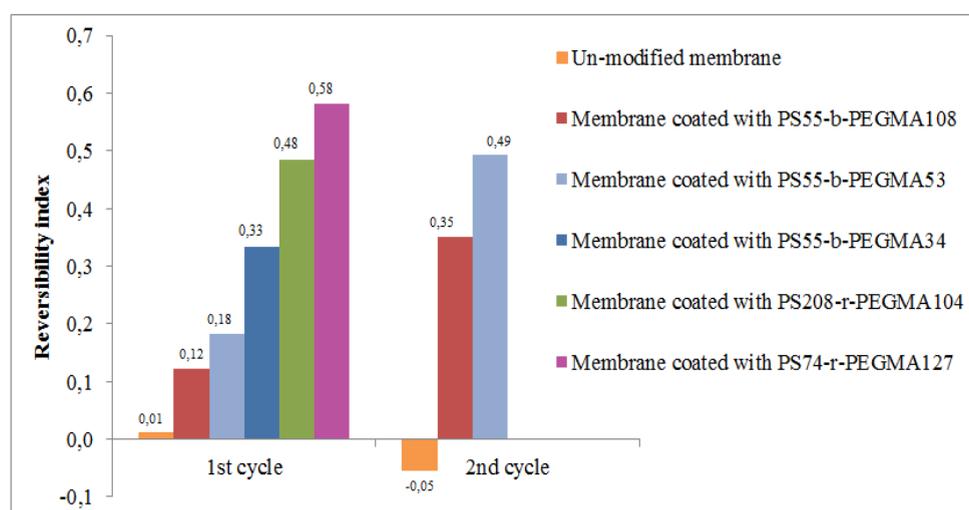
### 2.1.2 Filtration de perméat du BRM

Les résultats obtenus sur la filtration de solutions protéiques étant riches d'enseignements, nous avons poursuivi une série d'expériences similaires en utilisant des eaux issues de stations d'épuration comme fluide de référence, afin d'apprécier si les effets observés sont comparables à ceux déjà présentés avec les solutions de BSA. Le perméat de BRM a été filtré sur la membrane modifiée avec le Pluronic®F-127. La **Figure 3-8** représente le flux obtenu à 20°C et à 3 bar en fonction de temps. L'augmentation continue du flux de perméation observée de manière reproductible avec le perméat de BRM ne se produit pas avec une solution de BSA pour laquelle on observe une diminution classique du flux de filtration. Ces observations, rapprochées de la très sévère diminution de perméabilité à l'eau que produit l'adsorption de Pluronic sur la membrane neuve (Figure 3.3) suggère que le pluronic®F-127 se désorbe progressivement, probablement à cause de la présence d'un tensio actif dans les eaux traitées qui ne figure pas dans la solution de protéines, restituant à la membrane une partie de sa perméabilité initiale. Nous n'avons pas pu valider cette hypothèse. L'ancrage du Pluronic sur la membrane DSS semble donc insuffisant pour être considéré dans une stratégie de modification de surface.



**Figure 3-8** : Flux (20°C, 3 bar) pendant la filtration du perméat de BRM en fonction de temps pour la membrane d'UF modifiée avec le pluronic®F-127

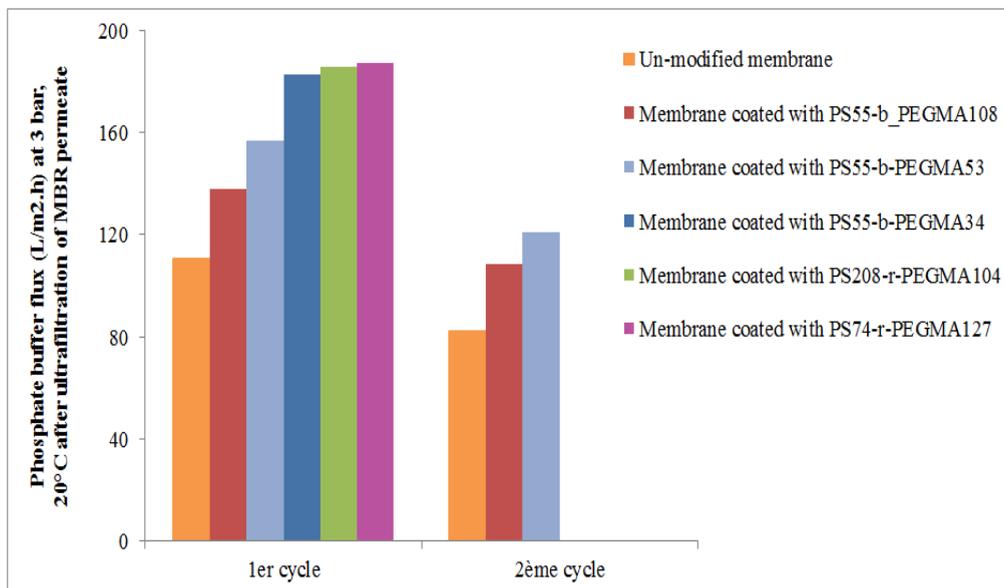
De la même manière que précédemment nous avons réalisé des mesures de flux et de réversibilité lors de filtrations d'un perméat de BRM, en utilisant des copolymères di-bloc (PS<sub>55</sub>P<sub>108</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>53</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>34</sub>), mais également des copolymères de structure aléatoire (PS<sub>143</sub>-r-P<sub>123</sub>, PS<sub>74</sub>-r-P<sub>127</sub> et PS<sub>208</sub>-r-P<sub>104</sub>), synthétisés entre temps par les équipes du RDCMT Taïwan. Les copolymères aléatoires sont plus gros que les di-blocs, en particuliers par leurs parties hydrophobes et il est intéressant d'évaluer l'influence de leur structure de manière comparative.



**Figure 3-9** : Indices de réversibilité du colmatage pour l'ultrafiltration de perméat du BRM (le 1<sup>er</sup> prélèvement) avec la membrane d'UF non modifiée et les membranes d'UF modifiées avec les copolymères di blocs (PS<sub>55</sub>P<sub>34</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>53</sub> et PS<sub>55</sub>P<sub>108</sub>) et les copolymères aléatoires (PS<sub>74</sub>P<sub>127</sub> et PS<sub>208</sub>P<sub>104</sub>)

L'examen des indices de réversibilité indique une meilleure efficacité des polymères aléatoires par comparaison avec les di-blocs et bien entendu la membrane d'origine. Les flux de filtration obtenus après la première série de filtrations indiquent également que la

modification de surface par des polymères aléatoires améliore la perméabilité de la membrane dans les mêmes proportions que le meilleur résultat obtenu avec copolymères di-blocs, et que ce résultat se maintient après le premier cycle de filtration.



**Figure 3-10** : Flux au tampon phosphate (ramené à 20°C et 3 bar) après l’essai de l’ultrafiltration de perméat du BRM (1<sup>er</sup> prélèvement) avec la membrane d’UF non modifiée et les membranes d’UF modifiées avec les copolymères di blocs (PS<sub>55</sub>P<sub>34</sub>, PS<sub>55</sub>P<sub>53</sub> et PS<sub>55</sub>P<sub>108</sub>) et aléatoires (PS<sub>74</sub>P<sub>127</sub> et PS<sub>208</sub>P<sub>104</sub>)

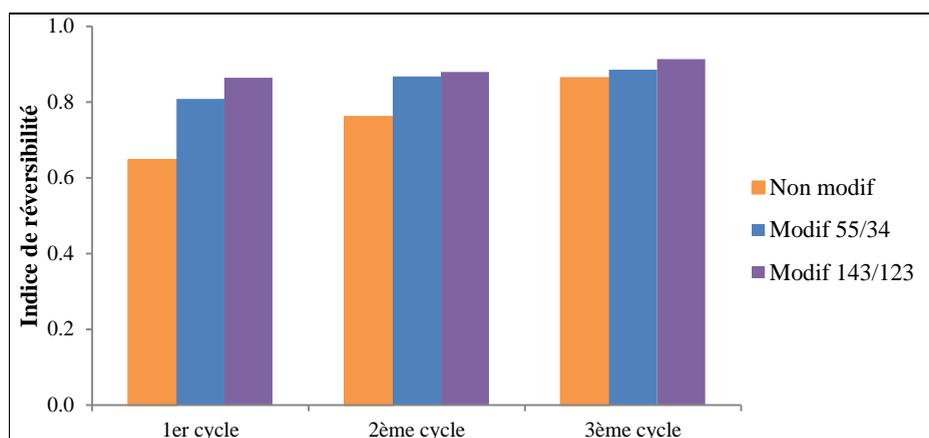
Lorsque l’on compare les résultats obtenus avec les polymères de type « b », on observe que la modification est d’autant plus efficace que la chaîne hydrophile est courte. Cette observation a déjà été reportée pour des solutions modèles, mais cependant pas pour des milieux réels. Chang et al. [6] rapportent que pour une densité de greffage donnée, la résistance à l’adsorption de fibrinogène et de sérum albumine d’une surface de silicium est d’autant meilleure que la chaîne hydrophile du copolymère (Pluronic) est longue. Cependant Sofia et al. [7] notent que la densité de greffage augmente plus difficilement lorsque les chaînes de polymères sont longues, car les premières molécules adsorbées gênent l’adsorption des suivantes. Nous sommes donc probablement dans ce dernier cas de figure.

Cependant, les résultats que l’on obtient en termes de résistance au colmatage (réversibilité élevée et flux de perméation également élevé) sont en tous points comparables lorsque les copolymères utilisés sont de type « r » (aléatoire). Comme signalé précédemment, l’ancrage de ces derniers est particulier car il conduit la chaîne, relativement longue, à se lier à la surface en plusieurs points (par les segments hydrophobes) et entre ces points, à orienter un segment (et non pas une longue chaîne, vers le solvant aqueux. De ce point de vue, la couche hydrophile qui recouvre la surface est proche de celle qui est obtenue avec un copolymère de type « b » à courte chaînes hydrophiles (du type 55-b-34).

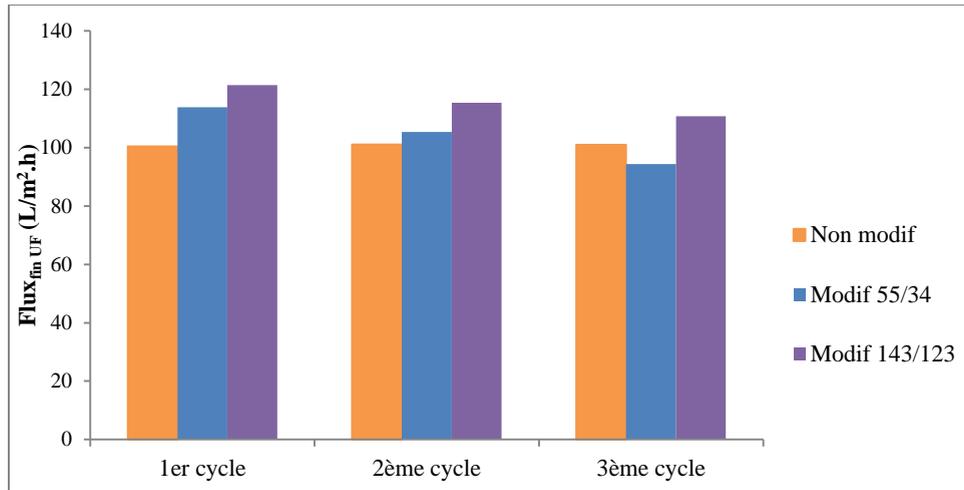
### 2.1.3 Filtration de perméats additionnés d'acide humique

Comme indiqué précédemment, le perméat de BRM que nous avons utilisé est relativement peu chargé en matières organiques et son pouvoir colmatant peut être considéré comme faible par rapport à d'autres milieux que l'on peut rencontrer dans des opérations d'ultrafiltration d'eaux usées traitées. Nous avons donc décidé d'ajouter de l'acide humique à ce perméat, pour voir comment les schémas de colmatage sont modifiés.

La solution d'acide humique est préparée en dissolvant 1 g d'acide humique (Sigma-Aldrich - code produit : H16752) dans 1 L de perméat de BRM, laissée sous agitation toute une nuit. Le lendemain, on la préfiltre à travers une membrane de microfiltration en polyethersulfone (PES) de taille de pore 0,22  $\mu\text{m}$  afin d'enlever les particules non solubles. Ensuite, on dilue 10 fois la solution préfiltrée dans du perméat de BRM de manière à avoir une teneur en acide humique proche de 100 mg/L. La filtration est réalisée à pression constante selon le protocole indiqué précédemment. Pour effectuer cette série d'expériences, nous avons retenu un copolymère de type « b » ( $\text{PS}_{55}\text{PEGMA}_{34}$ ) et un de type « r » ( $\text{PS}_{143}\text{PEGMA}_{123}$ ).



**Figure 3-11** : Indice de réversibilité de la membrane d'UF non modifiée et les membranes d'UF modifiées avec le copolymère di blocs  $\text{PS}_{55}\text{PEGMA}_{34}$  et avec le copolymère aléatoire  $\text{PS}_{143}-r\text{-PEGMA}_{123}$  pour l'ultrafiltration de l'acide humique à 100 ppm



**Figure 3-12** : Flux de perméat (à 3 bar et 20°C) au bout d'une heure de l'ultrafiltrations de la solution d'acide humique (à 100 ppm) effectuées par la membrane d'UF non modifiée et les membranes d'UF modifiées avec le copolymère di blocs PS<sub>55</sub>PEGMA<sub>34</sub> et avec le copolymère aléatoire PS<sub>143</sub>-r-PEGMA<sub>123</sub>

En présence d'une concentration élevée en acide humique, on observe que l'efficacité de la modification de surface est moindre que celle que l'on a observée dans le cas précédent. Même si on tient compte que ce lot de perméat est plus chargé en matière organique avant l'addition d'acide humique, on peut retenir que la présence de macromolécules de petite dimension en grande quantité dans le milieu rend la modification de surface peu efficace.

## 2.2 Modification de membranes de microfiltration à base de PVDF

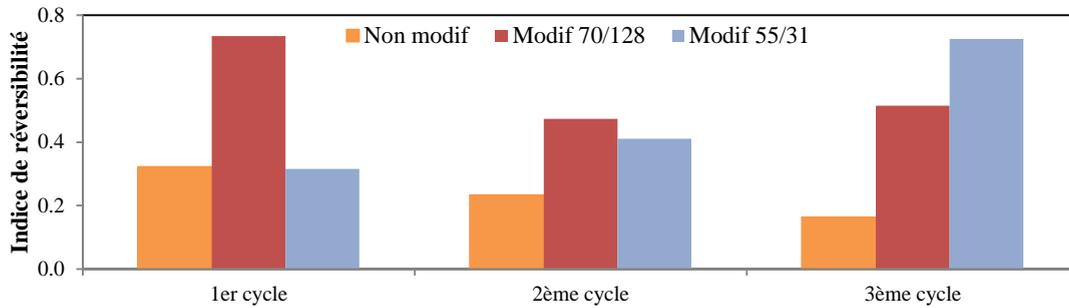
La majorité des travaux publiés sur les modifications de surface par adsorption ou mélange de polymères portant sur des membranes à base de PVDF, nous avons souhaité compléter l'étude qui précède, menée sur une membrane d'UF du commerce en PS<sub>f</sub>, par des mesures réalisées sur des membranes à base de PVDF disponibles dans le commerce. De telles membranes ne sont cependant disponibles qu'avec des tailles de pores qui correspondent à des membranes de microfiltration.

La transposition des résultats obtenus dans les paragraphes précédents n'est pas immédiate car le rôle du colmatage interne à la membrane par rapport aux phénomènes de surface est plus grand en microfiltration qu'en ultrafiltration. Nous décrivons néanmoins dans les paragraphes qui suivent nos résultats ainsi que les éléments de discussion que l'on peut en tirer.

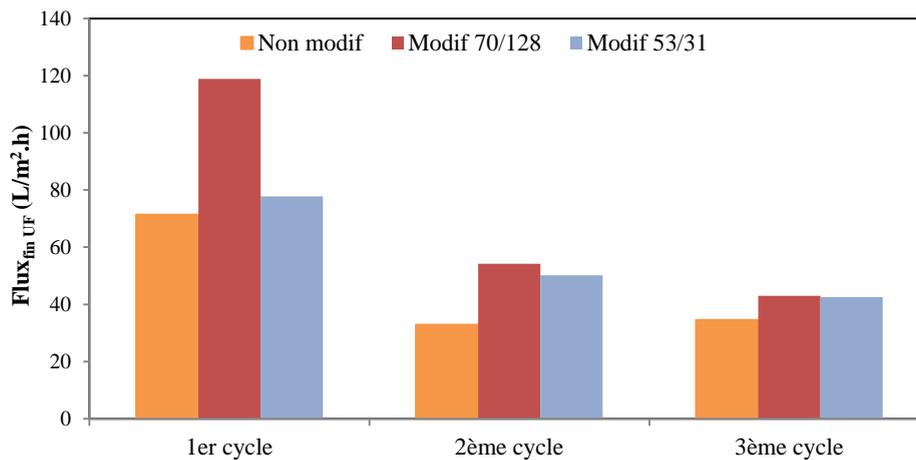
Nous n'avons pas considéré toutes les options envisagées jusqu'ici (Pluronic, Dopamine, PEG) mais seulement conservé celles qui nous avaient parues intéressantes lors des mesures sur des membranes d'ultrafiltration.

### 2.2.1 Filtration de BSA

Comme toujours, la filtration en BSA doit être faite comme manipulation de base.



**Figure 3-13** : Indice de réversibilité pour la microfiltration de BSA avec la membrane de MF non modifiée et les membranes de MF modifiées avec les copolymères (PS<sub>55-r</sub>-P<sub>128</sub>, PS<sub>55-b</sub>-P<sub>31</sub>)



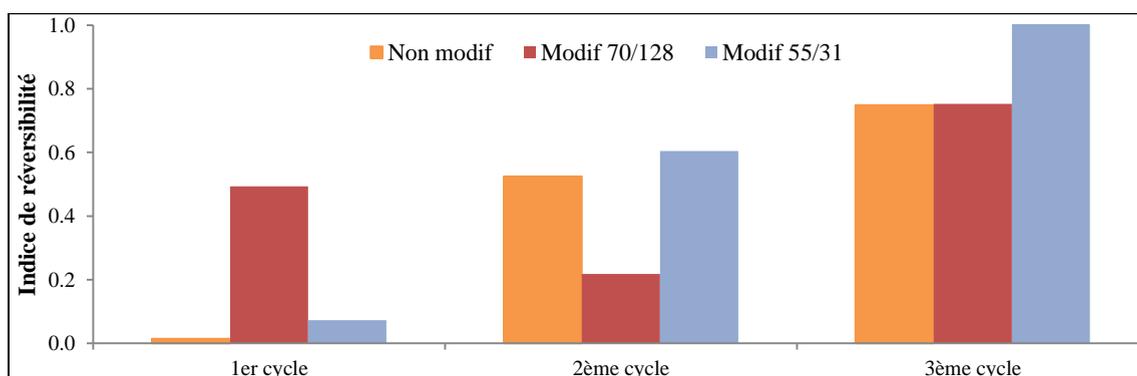
**Figure 3-14** : Flux de perméat (à 20°C et 0,1 bar) au bout de 2 heures de microfiltration de BSA pour la membrane de MF non modifiée et modifiée avec les copolymères (PS<sub>55-r</sub>-P<sub>128</sub>, PS<sub>55-b</sub>-P<sub>31</sub>)

Identiquement à la partie d'ultrafiltration, en modifiant les membranes par les copolymères di-bloc, on observe une légère amélioration de l'indice de réversibilité et du flux du perméat. Nos résultats confirment ceux rapportés dans la bibliographie. La filtration sur plusieurs cycles indique qu'un copolymère di-bloc PS<sub>52</sub>-b-PEGMA<sub>25</sub> (proche du 55-31 que nous utilisons donc) greffé sur la membrane en PVDF a eu une bonne résistance à la filtration non seulement de protéine BSA mais aussi d'acide humique. De plus, la membrane modifiée par ce copolymère di-bloc était stable pendant plus de 30 lavages [3].

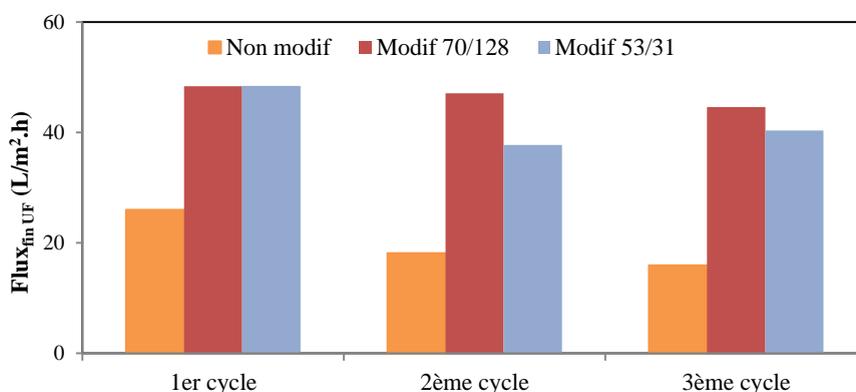
### 2.2.2 Filtration d'eau de sortie d'une station d'épuration

La filtration de perméat de BRM sur des membranes modifiées avec les copolymères PS-PEGMA montre une amélioration de la réversibilité du colmatage et du flux de filtration plus élevée, par rapport à une membrane commerciale, au moins sur trois cycles de filtration.

Etant donné que le perméat de BRM est produit par une membrane de taille de pore  $0.05 \mu\text{m}$ , sa filtration par une membrane de microfiltration telle que celle que nous avons utilisée ( $0.1\mu\text{m}$ ) ne présentait pas d'intérêt (Le perméat est relativement peu chargé en matière organique), nous avons exploré l'autre branche du schéma présenté au **Chapitre 1 (Figure 1-6)** à savoir l'eau de sortie d'une station d'épuration (STEP), en suivant les mêmes paramètres (réversibilité et flux). En l'occurrence, nous avons utilisé l'eau de la station municipale de Castanet (France) prélevée le 08/04/2015.



**Figure 3-15** : Indice de réversibilité obtenu avec la membrane de MF non modifiée et modifiée avec le copolymère di blocs  $\text{PS}_{55}\text{PEGMA}_{31}$  et le copolymère aléatoire  $\text{PS}_{70} - r - \text{PEGMA}_{128}$  lors de la microfiltration d'eau de sortie d'une STEP



**Figure 3-16** : Flux de perméat (à 3 bar et  $20^{\circ}\text{C}$ ) au bout de 2 heures de microfiltration d'eau d'une STEP effectuées sur la membrane de MF non modifiée et modifiée avec le copolymère di blocs  $\text{PS}_{55}\text{PEGMA}_{31}$  et avec le copolymère aléatoire  $\text{PS}_{70} - r - \text{PEGMA}_{128}$

Comme on peut le voir sur les **Figures 3-15** et **3-16**, le copolymère di-bloc permet d'obtenir un flux légèrement plus important que le copolymère « r », et ce dernier est caractérisé par une réversibilité du colmatage légèrement supérieure. Il est difficile de conclure sur un avantage à l'un plutôt qu'à l'autre dans ce cas. Néanmoins, on constate sur les **Figures 3-15** et **3-16** que la présence de ces copolymères simplement adsorbés à la surface des membranes de microfiltration améliore significativement le flux dans nos conditions, et ce pendant les trois cycles explorés. La membrane de référence voit sa perméabilité décroître régulièrement au cours des trois cycles réalisées, alors que la même mesure sur des membranes modifiées, que ce soit avec un copolymère di-bloc ou aléatoire montre une valeur de flux bien plus élevée et plus stable.

### 2.3 Discussion

A l'issue de ces expériences, il apparaît que les copolymères conçus et synthétisés dans le but de modifier la surface de membranes en vue de les rendre résistantes au colmatage permettent d'obtenir de bien meilleurs résultats en conditions de filtration de fluides complexes, que les polymères tels que le PEG, la dopamine ou encore le poloxamère.

On retient que sur des eaux complexes, les meilleurs résultats en termes de résistance au colmatage, sont obtenus lorsque les chaînes hydrophiles des copolymères sont courtes et densément réparties à la surface de la membrane, soit parce que des copolymères de type « b » à courtes chaînes, soit des copolymères « r » sont adsorbés à la surface des membranes.

On observe aussi que les mesures de flux et de réversibilité du colmatage réalisées sur solutions modèles, si elles sont souvent indispensables pour réaliser des pré-tris des solutions de modification explorées, ne sont pas suffisantes pour nous renseigner sur l'efficacité des modifications réalisées en vue d'une application donnée. La surcharge en petites molécules organiques (acide humique) d'un perméat de BRM nous montre aussi les limites de la protection offerte par les modifications réalisées dans ce travail.

Il faut également retenir que les mesures qui ont été faites dans le cadre de ce travail l'ont été sur un périmètre expérimental limité : Un seul échantillon de solution à la fois (ou solutions modèles) et trois cycles de filtration au maximum. D'autres eaux issues d'autres stations d'épuration peuvent donner des résultats différents de ceux que nous avons obtenus. Néanmoins nous pouvons retenir certaines tendances issues de ce travail. Celui-ci devrait se poursuivre par une analyse des performances sur une durée moyenne (quelques mois) afin de vérifier la stabilité des modifications réalisées et la durabilité de leur efficacité au cours du temps, en conditions réelles.

En revanche on peut d'ores et déjà conclure sur l'intérêt que présentent des copolymères de type PS-PEGMA utilisés pour modifier des membranes du commerce et appliquées à la filtration d'eaux de sortie de stations d'épuration. Une perspective intéressante serait également d'utiliser ces modifications sur des membranes qui équipent des bioréacteurs à membranes. En divisant par un facteur 2 la pression nécessaire pour obtenir un flux donné, et en facilitant l'élimination du colmatage en le rendant plus réversible, ces polymères doivent

permettre de réduire la dépense énergétique liée au bullage dans les réacteurs à membranes immergée, et ainsi que réduire la facture énergétique dans de grandes proportions.

Membrane	Suspension	(co)polymère	$I_w$			
			1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle	3 <sup>ème</sup> cycle	
UF 100 kDa	BSA 1 g/L	Dopamine	0,22			
		Pluronic	0,61			
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>108</sub>	0,61	0,97	1,08	
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>53</sub>	0,67	0,9	0,79	
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>34</sub>	0,68	0,97	0,99	
	Perméat de BRM (Nailloux)	Pluronic	-0,77			
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>108</sub>	0,14	0,58		
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>53</sub>	0,19	0,57		
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>34</sub>	0,31			
		PS <sub>208</sub> PEGMA <sub>104</sub>	0,45			
	HA 100 ppm dans le perméat de BRM (Nailloux)	PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>34</sub>	0,92	0,9	0,82	
		PS <sub>143</sub> PEGMA <sub>123</sub>	1,03	1,01	1	
	MF 0,1 µm	BSA 1 g/L	PS <sub>70</sub> PEGMA <sub>128</sub>	1,22	0,78	0,64
			PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>31</sub>	0,34	0,63	0,89
Eau de STEP (Castanet)		PS <sub>70</sub> PEGMA <sub>128</sub>	0,92	0,57	2,1	
		PS <sub>55</sub> PEGMA <sub>31</sub>	0,14	1,26	2,73	

**Tableau 3-3** : Indices de réversibilité révisés

Le **Tableau 3-3** regroupe les indices de réversibilité révisés ( $I_w$  défini par l'Eq. 3-2) pour l'ensemble des expériences présentées dans le présent chapitre. La comparaison des valeurs que prend cet indice permet de dégager, de manière plus nette qu'en utilisant un indice qui ne traduit que la réversibilité, mais pas le niveau de flux de perméation ( $I_p$ ) les types de modification les plus performants. De manière générale, on peut conclure ici que les copolymères de type « r » présentent les meilleurs indices  $I_w$  pour le perméat de BRM, le perméat chargé en acide humique, et en microfiltration d'eau de STEP et de solution de BSA

### **3. Conclusion et Perspectives**

Les expériences que nous avons menées pour évaluer certaines des solutions qui ont été proposées jusqu'ici dans la bibliographie pour améliorer les membranes la résistance des membranes au colmatage nous ont montré :

- Que l'utilisation de solutions modèles de protéines ne suffisait pas pour tirer des conclusions sur l'efficacité d'un traitement de surface
- Que les polymères amphiphiles neutres tels que PEG, Poloxamère ou Dopamine, s'ils possèdent des qualités requises pour réaliser des modifications de surface visant à limiter l'adhésion à la surface des membranes ne sont pas optimisées et n'offrent pas

une efficacité suffisante notamment lorsqu'ils sont confrontés à des milieux complexes tels que les eaux usées traitées.

- Que des polymères synthétisés spécifiquement à partir de polystyrène et de Méthacrylate de PEG permettent des modifications de membranes du commerce, que ce soit en micro ou en ultrafiltration, qui résistent bien au colmatage par des eaux usées traitées soit par bio réacteurs à membranes soit par des stations d'épuration classiques, dans les conditions expérimentales que nous avons couvertes jusqu'ici.
- Que l'indice de réversibilité modifié que nous avons défini dans ce travail, en intégrant simultanément la réversibilité du colmatage et le niveau de flux de filtration, permet de comparer simplement des méthodes de modifications de membranes et d'en dégager les plus efficaces.

Nos résultats ouvrent la voie à des essais dans des conditions expérimentales pilotes afin de vérifier si les perspectives qu'ils ouvrent, c'est-à-dire une diminution de la pression opératoire moyenne et, dans le cas d'une application en BRM, la réduction de la demande en agitation mécanique par bullage, qui constitue l'une des sources de dépenses énergétiques majeures de ce procédé.

## **Références**

- [1] Zhao W., He C., Wang H., Su B., Sun S., Zhao C., Improved antifouling property of polyethersulfone hollow fiber membranes using additive of poly(ethylene glycol) methyl ether-b-poly(styrene) copolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.50, pp.3295-3303, 2011.
- [2] Xi Z. Y., Xu Y. Y., Zhu L. P., Wang Y., Zhu B. K., A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly (dopamine), *J. Membr. Sci.*, vol.327, pp.244-253, 2009.
- [3] Chiag Y. C., Chang Y., Chen W. Y., Ruaan R. C., Biofouling Resistance of Ultrafiltration Membranes Controlled by Surface Self-Assembled Coating with PEGylated Copolymers, *Langmuir*, vol.28, pp.1399-1407, 2012.
- [4] Huisman I. H., Pradanos P., Hernandez A., The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, vol.179, pp.79-90, 2000.
- [5] Zhao W., Su Y., Li C., Ning X., Jiang Z., Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *Journal of Membrane Science*, vol.318, No.1-2, pp.405-412, 2008.
- [6] Chang Y., Chu W. L., Chen W. Y., Zheng J., Liu L., Ruaan R. C., Higuchi A., A systematic SPR study of human plasma protein adsorption behavior on the controlled surface packing of self-assembled poly(ethylene oxide) triblock copolymer surfaces, *J. Biomed Mat. Res.*, vol.93, No.1, pp.400-408, 2010.
- [7] Sofia S. J., Premnath V., Merrill E. W., Poly(ethylene oxide) grafted to silicon surfaces : grafting density and protein adsorption, *Macromolecules*, vol.31, pp.5059-5070, 1998.

# Chapitre 4 : Distillation membranaire - Expérimental

## 1. Introduction

Si le prétraitement que nous avons abordé au chapitre précédent constitue une étape limitante du procédé de réutilisation des eaux, d'autres limitations de la chaîne souvent proposée de traitement des eaux portent sur l'unité d'osmose inverse (OI). Notamment, l'osmose inverse requiert d'être opérée à pression mécanique élevée. Les équipements, des pompes par exemple, sont donc chers et le procédé consomme beaucoup d'énergie électrique et nécessite une maintenance d'un niveau de technicité relativement élevé. Une des options examinées dans notre thèse consiste à remplacer l'osmose inverse par la distillation membranaire, une opération d'une mise en œuvre relativement plus simple dans son principe, qui coûterait moins cher en énergie et dont les éléments principaux seraient également moins chers.

Notre première intention était d'utiliser la distillation membranaire comme traitement tertiaire, après une étape d'ultrafiltration. Des expériences préliminaires présentées dans le chapitre précédent nous ont montré que le perméat de BRM était peu colmatant pour l'UF et que cette dernière laissait passer trop de matière organique pour protéger l'étage de traitement tertiaire. Nous avons donc décidé d'explorer un schéma où la distillation membranaire serait le traitement direct de perméat de BRM, voire de l'eau en sortie d'une station d'épuration classique, comme représenté schématiquement sur la **Figure 1-6**.

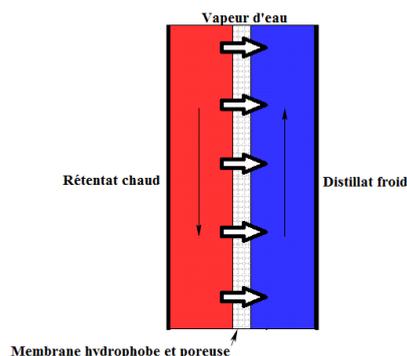
## 2. Principe de fonctionnement d'une distillation membranaire

La distillation membranaire est un procédé de séparation membranaire qui consiste à mettre l'évaporation en œuvre au travers d'une membrane poreuse hydrophobe. L'objectif est que les pores demeurent vides de liquide, et que le liquide d'alimentation ne pénètre pas dans ces derniers. Un gradient de pression de vapeur de part et d'autre de la membrane est obtenu par l'intermédiaire d'une différence de température ou de pression. Ce gradient de pression de vapeur peut-être par exemple créé par le chauffage de l'effluent du côté d'alimentation ce qui entraîne l'augmentation de sa pression de vapeur et son évaporation au voisinage de la membrane. Une membrane hydrophobe et microporeuse (0,1 – 1  $\mu\text{m}$ ) est en contact avec un effluent chaud d'un côté et de l'autre avec un courant liquide froid ou un flux gazeux dans lequel la pression partielle de vapeur d'eau est abaissée soit par l'usage d'un gaz porteur, soit par une pompe à vide. La distillation membranaire est considérée comme une distillation à un étage, et il est important de noter que la membrane sert uniquement de support à l'interface liquide-gaz et qu'elle n'apporte en principe aucune contribution à la sélectivité de la séparation.

La force de transfert est la différence de pressions partielles entre les deux côtés de la membrane. Sous l'effet de ce gradient, un transfert de masse à travers la membrane a lieu sous forme vapeur. Nous pouvons décrire ce procédé comme une suite de trois étapes (cf. **Figure 4-1**) :

- a) Evaporation à la surface de la membrane dans la chambre chaude
- b) Transport des vapeurs à travers les pores de la membrane
- c) Condensation des vapeurs dans la chambre froide

Des matières organiques, des sels et des bactéries contenus dans l'effluent restent au côté chaud. Les matières volatiles peuvent traverser la membrane, car les pores de cette dernière se comportent comme des micro-évaporateurs.



**Figure 4-1** : Principe de fonctionnement d'une distillation membranaire à contact direct

Il existe plusieurs manières de faire fonctionner une distillation membranaire. Les **Figure 4-1** et **Figure 4-2 (a)** décrivent la plus ancienne des configurations, la distillation membranaire à contact direct (Direct Contact Membrane Distillation (DCMD)) [1]. Les liquides chaud et froid sont tous les deux en contact direct avec la membrane, cela à l'avantage de minimiser la distance de diffusion des vapeurs et donc de fournir des flux de perméat élevés. L'étape de condensation de la distillation membranaire à contact direct est effectuée à l'intérieur du module membranaire. Cette configuration de la distillation membranaire est donc considérée comme un mode de fonctionnement simple. Elle est la configuration la plus appliquée, en particulier pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. De plus, ce type de module peut être mis en œuvre aussi bien avec des membranes planes qu'avec des membranes capillaires ou à fibres creuses. Le système construit par Enka AG (Wuppertal, RFA) [2] est justement une distillation membranaire à contact direct avec des membranes tubulaires. Des équipes de chercheurs suédois [3] [4] ont développé un système appelé 'distillation membranaire avec espace gazeux (Air Gap Membrane Distillation (AGMD))' : seul le liquide chaud est en contact avec la membrane. De l'autre côté, la chambre froide ne contient pas de liquide si bien que les vapeurs doivent traverser une zone gazeuse (en principe de l'air) avant d'être condensées sous la forme d'un film tombant sur une paroi froide (**Figure 4-2 (d)**). L'air présent entre la membrane et le liquide fait isolation et permet de diminuer les pertes thermiques à travers la membrane. Cependant, les flux de perméat sont relativement faibles et seules des membranes planes ou enroulées en spirale peuvent être utilisées dans ce cas [5].

Deux autres configurations sont dérivées de celle-ci : dans l'un des systèmes, 'distillation membranaire à basse pression (Vacuum Membrane Distillation (VMD))' (**Figure 4-2 (b)**) [6], on établit un vide partiel du côté du perméat; dans l'autre 'distillation transmembranaire à

entraînement gazeux (Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD))' (Figure 4-2 (c)) [7], un courant de gaz traversant la chambre froide entraîne les vapeurs qui ont passé la membrane. Dans les deux cas, les vapeurs sont condensées à l'extérieur du module.

En Décembre 2010, environ 63,3%, 16,7%, 4,5% et 15,5% des articles publiés dans des journaux étaient basés sur la distillation membranaire à contact direct, distillation membranaire à basse pression, distillation transmembranaire à entraînement gazeux and distillation membranaire avec espace gazeux, respectivement (cf. Figure 4-3).

Dans tous les cas, on recherche un transfert de masse élevé et, au contraire, un transfert de chaleur faible. Par conséquent, un compromis entre les transferts de masse et de chaleur est nécessaire par un choix judicieux de l'épaisseur de la membrane et du matériau dont elle est constituée.

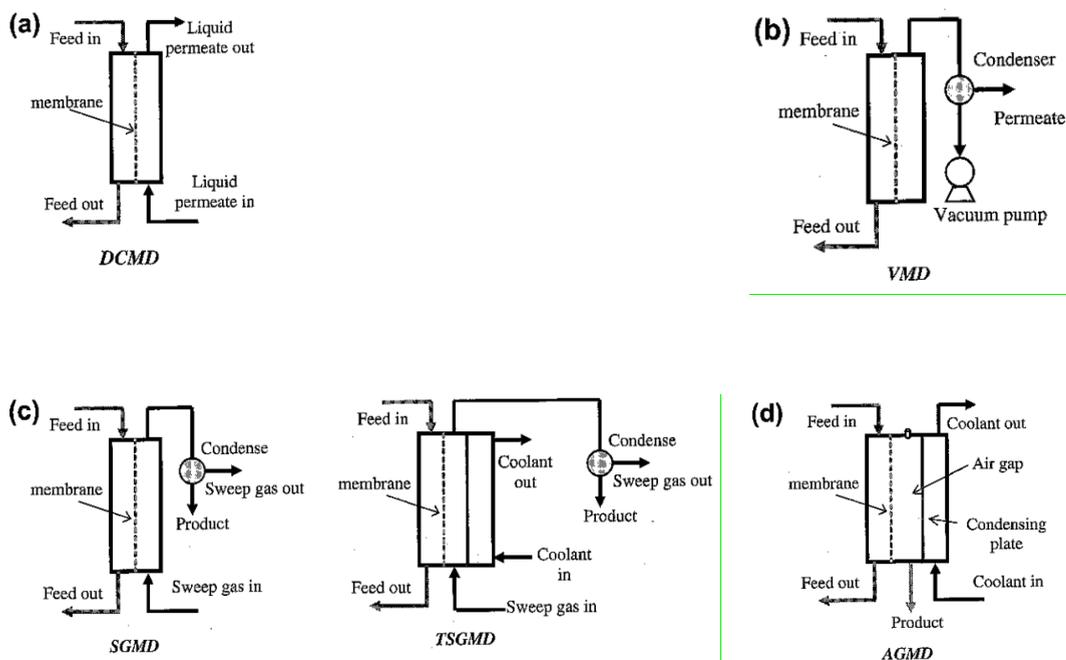
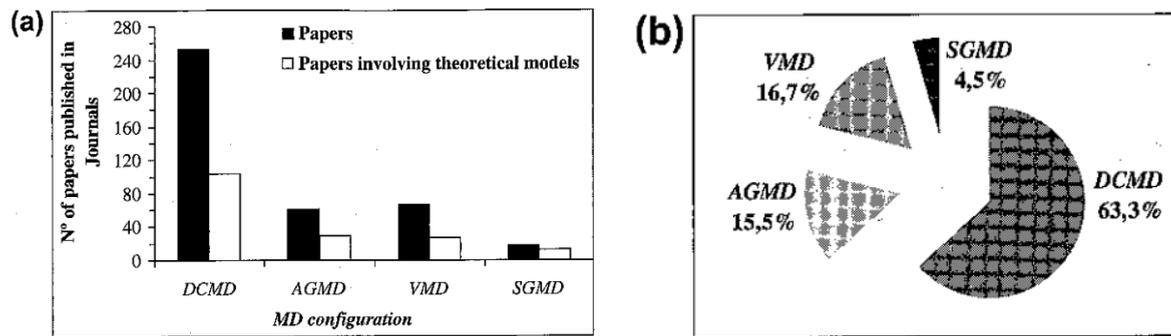


Figure 4-2 : Configurations de la distillation membranaire : (a) DCMD, (b) VMD, (c) SGMD and (d) AGMD [8]



**Figure 4-3:** Nombre des articles publiés pour chaque configuration de la distillation membranaire [8]

### 3. Caractéristiques des membranes utilisées en distillation membranaire

Les membranes de distillation membranaire devraient posséder un certain nombre de caractéristiques :

- Elles peuvent comprendre une seule couche ou multicouches. Cependant, elles devraient avoir au moins une couche hydrophobe et poreuse.
- La taille des pores peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. Sa distribution devrait être la plus faible possible et le liquide d'alimentation ne doit pas pouvoir pénétrer dans les pores.
- La porosité de la membrane monocouche ou celle de la couche hydrophobe dans le cas de membranes multicouches devrait être la plus élevée possible. Elle est proportionnelle à la perméabilité de la membrane.
- L'épaisseur de la membrane monocouche devrait avoir une valeur optimisée parce qu'elle est inversement proportionnelle aux taux de transfert massique et de transfert thermique à travers la membrane. Un avantage des membranes multicouches est que l'épaisseur de la couche mince hydrophobe qui contrôle le transfert de matière peut être ajustée indépendamment de l'épaisseur totale (couche hydrophobe + couche hydrophile) qui contrôle le transport de chaleur par conduction.
- Le matériau avoir une faible conductivité thermique afin de minimiser les pertes de chaleur par conduction à travers les membranes.

Les membranes doivent avoir une bonne stabilité notamment à la chaleur et une bonne résistance mécanique et chimique dans l'objectif d'augmenter leur durée de vie.

Des membranes en polytétrafluoroéthylène (PTFE), fluorure de polyvinylidène (PVDF) et en polypropylène (PP) sont les membranes les plus souvent utilisées [9]-[12]. Les propriétés de certaines membranes commerciales utilisées pour la distillation membranaire sont représentées dans le **Tableau 4-1**.

Type de membrane	Fournisseur	Matériel	$r_{\min}$ (nm)	$r_{\max}$ (nm)	$r_{av}$ (nm)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	LEP (bar)	$\varepsilon$ (%)	Ref.
TF1000	Gelman	PTFE/PP	280	420	325	178	282	80	[13]
TF450	Gelman	PTFE/PP	180	300	235	178	138	80	[14]
TF200	Gelman	PTFE/PP	120	210	155	178	48	80	
PV22	Millipore	PVDF	-	-	220	126	2,29	62	[15]
PTS20	Gore	PTFE/PP	-	-	200	184	4,63	44	
PT45	Gore	PTFE/PP	-	-	450	77	2,88	89	
HVHP	Millipore	PVDF	280	680	451,23		105	33,64	[16]
GVHP	Millipore	PVDF	200	350	265,53		204	32,74	
MD080CO2N	Enka Microdyn	PP	-	-	200	650		70	[13]
Accurel	Enka A.G	PP		600		400		74	
Celgard X-20	Hoechst Celanese Co	PP	-	70	50	25		35	
EHF270FA-16	Mitsubishi	PE	-	-	100	55		70	

**Tableau 4-1** : Certaines caractéristiques des membranes commerciales utilisées pour la distillation membranaire. LEP est la pression d'intrusion de liquide (Liquid Entry Pressure) dans les pores, définie par l'équation de Laplace (Eq. 4-1) [8]

#### 4. Avantages et limitations

La distillation membranaire comporte de nombreux avantages. Il est possible de coupler ce procédé avec une source d'énergie renouvelable telle que l'énergie solaire ou l'énergie thermique océanique, etc. ou d'utiliser la chaleur récupérée à la sortie d'un procédé industriel, souvent rejetée dans l'environnement [17][18]. Une installation de distillation membranaire peut fonctionner aux températures nettement inférieures au point d'ébullition et à pression atmosphérique. La présence d'un gradient de température est une condition suffisante pour obtenir du distillat, le faible gradient de pression de vapeur étant compensé par une surface de contact élevée par unité de volume de fluide traité que l'on peut obtenir grâce aux géométries filtre-pressé ou fibres creuses. Cela représente un avantage considérable par rapport à une distillation conventionnelle. De plus, nous pouvons envisager de construire des modules et des installations en matériaux plastiques avec un design très simple (cf. **Figure 4-4**) parce qu'il n'y a pas de problème de corrosion ni de fortes contraintes thermiques. La géométrie fibre creuse offre une surface d'échange spécifique qui permet d'opérer à basse température tout en permettant des flux de transfert de matière acceptables. Enfin, le distillat obtenu par distillation membranaire est a priori de très bonne qualité : il est stérile, il ne contient aucune particule en suspension, nous n'y trouvons pas de trace de soluté ioniques ou non ioniques car le taux de rétention des non volatils est très élevé (proche de 100%) [19].

Les principales limitations de la distillation membranaire sont :

- Le fait que seuls des mélanges ne mouillant pas la membrane peuvent être traités,
- Le transfert de matière diffusif, donc lent,
- Le biocolmatage qui est un des problèmes qu'il faut s'attendre à rencontrer en DM à cause des températures de fonctionnement favorables au développement de bactéries,

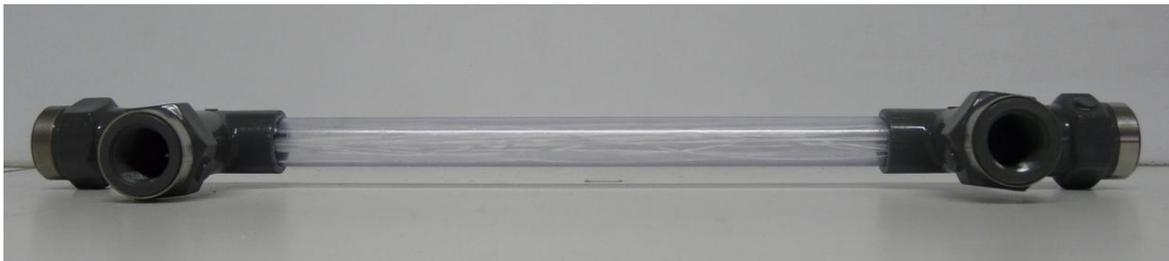
et ce d'autant plus que l'on travaille avec des milieux qui ne sont pas a priori stériles, comme les eaux usées.

A pression atmosphérique, les membranes utilisées résistent facilement à des solutions aqueuses de solutés inorganiques. Mais en présence de substances organiques ou de surfactants, la tension superficielle du liquide chute drastiquement, ce qui entraîne une diminution nette de la pression qu'il faut exercer sur la membrane pour que le liquide pénètre dans les pores. Cette 'Pression d'Entrée du Liquide' (PEL) est donnée par :

$$PEL = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} \quad \text{Eq. 4-1}$$

Où  $\gamma_L$  est la tension de surface du liquide [N/m],  $\theta$  est l'angle de contact [°], B est le coefficient de géométrie de pores (égale à 1 pour des pores cylindriques) et  $r_{max}$  le rayon de pores maximum [m].

La distillation membranaire est actuellement très étudiée au stade du laboratoire, mais très peu développée au stade industriel. L'hydrophobicité de la membrane doit être maintenue et ses propriétés ne doivent pas changer au cours du temps. Cette partie de la thèse est donc consacrée à étudier la performance de la membrane utilisée pour la distillation membranaire, l'évolution du flux de transfert au cours de temps, la qualité du perméat (pH, COT, conductivité, etc.) ainsi que le coût d'énergie, lors du traitement d'eaux usées traitées par BRM ou d'eaux issues de stations d'épuration (STEP).



**Figure 4-4** : Contacteur membranaire à fibres creuses (longueur = 25 cm)

## 5. Transfert de matière

La force motrice de la séparation étant la différence de pression de vapeur  $\Delta P_i$  [Pa], le flux  $J_i$  du composant i [kg/m<sup>2</sup>.s] répond à une relation du type :

$$J_i = B_i \Delta P_i \quad \text{Eq. 4-2}$$

Où  $B_i$  est un coefficient de transfert de matière dépendant des caractéristiques de la membrane ainsi que du mélange à séparer et  $\Delta P_i$  est la différence de pression de vapeur de part et d'autre de la membrane. Dans le cas de distillation d'un mélange dilué où l'eau est le seul constituant suffisamment volatil pour pouvoir traverser la membrane. **Eq. 4-2** s'écrit :

$$J = B(P_w(T_1) - P_w(T_0)) \quad \text{Eq. 4-3}$$

Où  $P_w(T_1)$  est la pression de vapeur d'eau à la température à l'interface liquide/membrane du côté chaud et  $P_w(T_0)$  celle du côté froid. Pour de faibles différences de température ( $T_1 - T_0$ ) inférieure à 10 K, Schofield et al [20] admettent un développement suivant un gradient linéaire de pression :

$$\frac{P_w(T_1) - P_w(T_0)}{T_1 - T_0} = \left(\frac{dP_w}{dT}\right)_{T_m} \quad \text{Eq. 4-4}$$

Où  $T_m$  est la moyenne des températures aux interfaces définie par :

$$T_m = \frac{T_1 + T_0}{2} \quad \text{Eq. 4-4a}$$

Dans une distillation membranaire, une évaporation prend place du côté chaud de la membrane hydrophobe, les vapeurs sont alors transportées à travers les micropores, puis condensées dans la chambre froide. Le transfert de matière, qui s'accompagne d'un transfert de chaleur, dépend du gradient de pression de vapeur présent de part et d'autre de la membrane. Sa modélisation à l'aide des équations d'équilibres liquide/vapeur serait aisée si les températures mesurées au sein des solutions chaudes et froides étaient identiques à celles aux interfaces liquide/solide. Mais, à chacune de ces interfaces, il existe un film liquide dans lequel la résistance au transfert de chaleur n'est pas nulle, si bien qu'un profil de température s'y développe : c'est le phénomène de polarisation de température, qui provoque une baisse de la force agissante. Une polarisation de concentration existe aussi, mais seulement dans le rétentat puisque, à l'équilibre et si la condensation est totale, la concentration du liquide froid ne peut qu'être égale à celle des vapeurs de perméat.

Dans le cas d'une distillation membranaire à contact direct, si nous prenons soin de fixer des conditions hydrodynamiques semblables dans les deux côtés, nous pouvons estimer que la polarisation de température est symétrique, et donc  $T_m$  devient la moyenne des températures des liquides chaud et froid :

$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \quad \text{Eq. 4-4b}$$

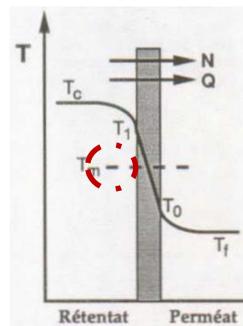


Figure 4-5 : Profil de température dans une distillation membranaire à contact direct

En combinant les **Eq. 4-3** et **Eq. 4-4**, il devient :

$$J = B \left( \frac{dP_w}{dT} \right)_{T_m} (T_1 - T_0) \quad \text{Eq. 4-5}$$

Ou bien 
$$J = B\tau \left( \frac{dP_w}{dT} \right)_{T_m} (T_c - T_f) \quad \text{Eq. 4-5a}$$

Où  $\tau$  est le coefficient de polarisation de température défini par le rapport de la différence de température dans la membrane à la différence totale de température imposée :

$$\tau = \frac{T_1 - T_0}{T_c - T_f} \quad \text{Eq. 4-6}$$

**Eq. 4-5a** décrit le flux de perméat en fonction de températures qui sont accessibles à la mesure. Le terme  $(dP_w/dT)$  à la température  $T_m$  peut être calculé à l'aide des équations de Clausius-Clapeyron et d'Antoine.

$$\left( \frac{dP_w}{dT} \right)_{T_m} = \frac{P_w^*(\Delta H_v)_w M_w}{T_m^2 R} \quad \text{Eq. 4-7} \quad (\text{Clausius-Clapeyron})$$

La pression de saturation  $P_w^*(T_m)$  est donnée par l'équation d'Antoine :

$$\log P_i^*(T_j) = E - \frac{F}{T_j + G} \quad \text{Eq. 4-8}$$

$P_i^*(T_j)$  est souvent en [Pa] et  $T_j$  en [K]. Les coefficients E, F et G égalent à 23,2, 3816,44 et 46,13, respectivement [21]. Dans une gamme de température donnée, le coefficient B peut être considéré comme constant. D'après **Eq. 4-5**, le flux J et la différence de température  $\Delta T$  sont liés par une relation linéaire si  $(dP_w/dT)$  est aussi constant à la température  $T_m$ . Nous allons ultérieurement le vérifier avec nos résultats expérimentaux.

## 6. Possibilité d'optimisation

Il est possible de récupérer une partie de la chaleur latente par un échangeur de chaleur [17][18] positionné sur le flux de distillat sortant ou sur le flux de rétentat sortant. De nombreuses études ont eu pour objectif de fabriquer des membranes spécifiquement destinées à la distillation membranaire [22], notamment en recherchant des membranes de grande porosité.

Enfin, en utilisant une configuration spiralée, Ali et al. [23] montrent que l'on peut obtenir une meilleure hydrodynamique grâce à un écoulement secondaire à l'intérieur des fibres et donc améliorer le transfert de matière. Grâce aux contraintes de cisaillement plus importantes dans le module spiralé, il est possible de réduire le débit de circulation de l'alimentation et donc de réduire l'énergie de fonctionnement tout en maintenant le flux de transfert de matière ou bien d'obtenir un flux de transfert de masse plus élevé que sur un module droit à vitesse de circulation donnée.



Figure 4-6 : (a) configuration droite (b) configuration spiralée

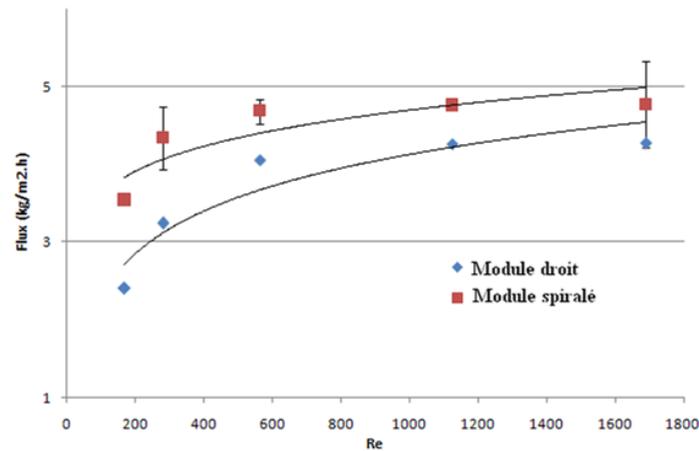


Figure 4-7 : Comparaison des flux obtenus en DCMD sur modules droits ou spiralés [23]

Pour alimenter le système en énergie, il est possible de coupler ce procédé avec des capteurs solaires thermiques qui ont un rendement entre 25 et 50 °C de 500 kWh/m<sup>2</sup>.

Les différents modes de mise en œuvre de la distillation membranaire ont donc été largement étudiés au laboratoire et leurs avantages de simplicité et de facilité de mise en œuvre avec des sources d'énergie alternative souvent soulignés, notamment pour des applications dans le domaine du traitement des eaux. Par ailleurs, face au constat d'un besoin de solutions techniques innovantes et surtout peu chères dans le domaine de la réutilisation des eaux, nous avons cherché à savoir s'il était réaliste d'envisager une utilisation de la DM dans le domaine de la réutilisation des eaux : Les contraintes sont alors de disposer de membranes développées commercialement, et de travailler avec des eaux issues de sorties de stations d'épuration. Ces contraintes rendent l'analyse des résultats plus complexe et leur portée encore limitée car aucune eau usée retraitée n'est représentative de l'ensemble du problème. Néanmoins, cette étude exploratoire semble nécessaire pour démarrer un inventaire des limitations possibles.

## 7. Matériel et Méthode

### 7.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté sur la **Figure 4-8**. Il comprend un réservoir d'alimentation à double-enveloppe, un réservoir de distillat, un module de fibres creuse et 2 bains thermostats. Un des deux bains thermostats fait circuler un courant d'eau chaude autour le réservoir d'alimentation à double-enveloppe. Cela permet de chauffer l'alimentation et de maintenir sa température désirée tout au long de l'expérience. Un autre bain thermostat est connecté au réservoir de distillat froid. Le distillat est collecté dans une éprouvette graduée (réservoir de distillat). Son volume récupéré et sa conductivité sont notés au cours du temps. Les températures à l'entrée et à la sortie des 2 côtés sont mesurées par des thermocouples.

L'alimentation et le distillat sont recirculés à contre-courant à l'aide d'une pompe à palettes (côté distillat) et d'une pompe à engrenages (côté alimentation). La configuration choisie dans notre étude est la distillation membranaire à contact direct (Direct Contact Membrane Distillation : DCMD). Le sens de transferts massique et thermique est de l'intérieur vers l'extérieur des fibres creuses (inside-outside). La quantité initiale de liquide d'alimentation doit être suffisamment importante pour limiter la variation de concentration sous l'effet de l'évaporation pendant l'expérience. Dans notre cas, on introduit au moins 2L de solution dans le réservoir d'alimentation. Le débit d'alimentation est compris entre 6 et 53 L/h. Le débit dans le compartiment distillat varie de 40 à 129 L/h.



**Figure 4-8** : Schéma de l'installation

## 7.2 Membrane utilisée

Nous utilisons des fibres creuses en polypropylène (Type : Accurel™ PP S6/2) commercialisées par Membrana. Les propriétés principales sont présentées dans le **Tableau 4-2**.

Diamètre interne des fibres	1,8	mm
Diamètre externe des fibres	2,6	mm
Épaisseur des fibres	0,4	mm
Taille des pores nominaux	0,22	µm
Taille maximale des pores	0,55	µm
Conductivité thermique	0,08	W/K.m
Nombre de fibres	5	
Longueur du module des fibres creuses	22 - 22,5	cm
Aire d'échange	0.0062 - 0.0064	m <sup>2</sup>
Porosité	73	%
Angle de contact	120	°
Nature de fibres	Polypropylène	(Accurel® PP S6/2)

**Tableau 4-2** : Propriétés de la membrane utilisée en distillation membranaire

## 7.3 Module des fibres creuses

Afin de fabriquer le contacteur membranaire, les fibres sont assemblées dans un module en PVC. Le procédé de fabrication comprend 4 étapes décrites dans les paragraphes suivants :

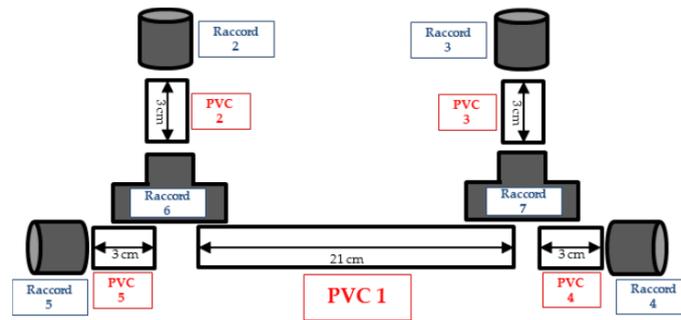
### 7.3.1 Fabrication du module en PVC

Le module est fabriqué à partir d'un tube en PVC de diamètre externe 16 mm sur lequel nous ajoutons des raccords filetés (PVC-U, 16-3/8"DN10).



**Figure 4-9** : Raccords

Pour fabriquer un contacteur avec une longueur effective de fibre de 22 cm :



**Figure 4-10** : Schéma contacteur

- Couper un tube (PVC 1) de 21 cm et 4 petits (PVC 2-3-4-5) de 3 cm
- Limer les extrémités en extérieur des tubes pour améliorer l'adhésion
- Limer l'intérieur des raccords (Raccords 2-3-4-5-6-7) pour améliorer l'adhésion
- Coller avec une colle PVC (PVC-U, Tangit) les raccords et les tubes dans cet ordre, sous hotte aspirante :

- Raccord 6 avec PVC 5 et PVC 1
- Raccord 7 avec PVC 1 et PVC 4
- Raccord 6 avec PVC 2
- Raccord 7 avec PVC 3

Les raccords filetés (Raccord 2-3-4-5) sont collés ultérieurement.

- Après environ 20 minutes (temps de séchage de la colle), ajouter à chaque extrémité 1 flexible en plastique de 5 cm percé (foret de diamètre de 4,5 mm)

### 7.3.2 Faisceau de fibres

Les fibres sont assemblées en faisceau avec un nombre de fibres variable pour obtenir des compacités différentes.

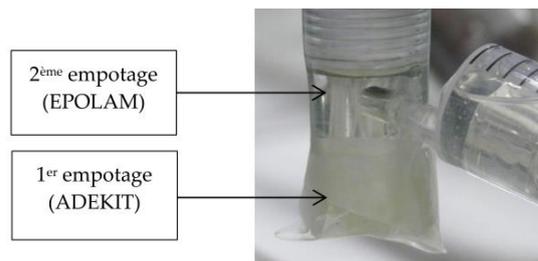


**Figure 4-11** : Assemblage faisceau

- Faire un faisceau de longueur minimum 50 cm bien droit et fin
- Quand le faisceau est assemblé, serrer chaque extrémité avec un morceau de ruban adhésif et un collier (type Serflex)
- Couper avec des ciseaux le haut du faisceau sur la barre (1)
- Couper aussi le bas du faisceau (2), (attention à ce que les fibres restent bien attachées)
- A l'aide d'un fil rigide, faire passer les fibres dans la calandre.

### 7.3.3 Empotages

L'empotage se fait de façon verticale. Un premier côté est d'abord empoté et le deuxième est empoté 24 heures après. Il est nécessaire de faire un empotage préliminaire avec une colle epoxy (Adekit A130, AXSON) à prise rapide (20 minutes) pour éviter toute fuite de la colle liquide lors de l'empotage proprement dit. Cet empotage principal se fait avec une colle epoxy (EPOLAM 2020, Axson France) peu visqueuse qui peut s'insérer facilement entre les fibres creuses. Ceci permet d'assurer une bonne étanchéité du module.



**Figure 4-12**: Double empotage

### 7.3.3.1 Empotage 1

-Utiliser la colle en pistolet

-Faire un empotage de 1 cm de hauteur en essayant d'écarter les fibres au mieux (attention de ne pas boucher le trou pour le 2<sup>ème</sup> empotage)

-Fixer avec du ruban adhésif pour laisser sécher à la verticale



**Figure 4-13** : Module entrain de sécher

### 7.3.3.2 Empotage 2

-Préparer la colle : mélange d'une résine (100 g) et d'un durcisseur (34 g) dans un récipient jetable (i.e. gobelet en plastique)

-Bien mélanger les 2 composants

-Pour éliminer les bulles d'air formées, mettre le mélange dans une cuve à ultra-sons jusqu'à obtenir un mélange homogène

-A l'aide d'une seringue, injecter ce mélange par le trou du flexible jusqu'à la voir apparaître au niveau du raccord 6 (ou 7)

-Ne pas injecter des bulles

-Injecter par petites quantités la colle pour lui laisser le temps de bien passer entre les fibres

-Vérifier au bout de 5 minutes qu'il n'y a pas de fuite (le niveau de la colle reste le même)

-Laisser 24 heures au repos

Après avoir vérifié que la colle du premier empotage a bien durci, répéter les opérations ci-dessus pour l'autre extrémité du module.

#### 7.3.3.3 Casse

Après 48 heures de repos pour chaque empotage (i.e. 3 jours après minimum), les bouts dépassant de l'empotage sont cassés de façon nette pour garder les fibres ouvertes.

- Enlever le flexible doucement en n'abimant pas le PVC (risque de fuite)
- Faire une amorce avec la scie sur l'empotage au niveau du PVC 4 et du PVC 5



**Figure 4-14** : Amorce de cassure

- Bloquer le contacteur dans l'étau et donner un coup sec pour casser l'empotage (pas trop violent pour éviter de casser le PVC et assez sec pour faire une cassure nette)

#### 7.3.3.4 Finalisation

Les raccords filetés (2-3-4-5) sont ensuite ajoutés.

#### 7.3.4 Test étanchéité

Des tests d'étanchéité sont ensuite effectués pour vérifier l'absence fuite au niveau des empotages. Pour cela, le contacteur est rempli d'eau sous pression du côté calandre et nous vérifions l'absence d'écoulement du côté de l'intérieur des fibres.

### 7.4 Fluides à traiter

Pour commencer l'expérience de distillation membranaire, de l'eau puis des solutions de NaCl et de FeCl<sub>3</sub> à 1 g/L sont utilisées afin de caractériser le transfert de matière dans le module.

Les effluents « réels » sont également traités dans cette partie de thèse :

- du perméat issu d'un bioréacteur à membrane (BRM) de la station de traitement d'eau usées urbaines de Nailloux (France),
- de l'eau prélevée en sortie d'une station d'épuration (STEP) de Castanet (France).

Quelques caractéristiques des effluents sont présentées dans le **Tableau 4-3**.

	<b>Nailloux</b>	<b>Castanet</b>
Absorbance d'UV à 254 nm (AU)	0,14	0,15
Ammonium (mg/L)	0,1	-
Azote total (mg/L)	1,3	6,7-8,3
Carbone Inorganique (mg/L)	41	48-71
Carbone Organique Total (mg/L)	2	5-18
Chlorure (mg/L)	60	96
Conductivité (µS/cm)	650 - 655	670-720
Demande Biochimique en Oxygène (mg/L O <sub>2</sub> )	<2	21
Demande Chimique en Oxygène (mg/L O <sub>2</sub> )	17	26-31
Matière en suspension (MES) (mg/L)	24	40
Nitrates (mg/L)	0,8	26,7
Nitrites (mg/L N)	<0,1	0,2
pH	7 - 8	7 - 8
Phosphate (mg/L)	0,3	1,6
Sulfate (mg/L)	54	41

**Tableau 4-3** : Caractéristiques des effluents d'origine de Nailloux et de Castanet (les mesures sont analysées au LGC sauf la DBO et l'ammonium)

## 7.5 Protocole en distillation membranaire

Le module de fibres creuses est monté sur l'installation expérimentale. Le réservoir d'alimentation est rempli par du liquide à traiter avec une quantité minimale de 2L. Une éprouvette graduée est placée dans le bain thermostat du côté distillat. Le volume total de distillat (incluant le volume des tuyaux et du module) au départ de l'expérience est au minimum d'un litre. Les pompes et les bains thermostats sont mis en route et réglés aux débits et aux températures souhaités. Les températures d'entrée et de sortie sont notées au cours de temps à l'aide des thermocouples. Nous attendons que les températures d'entrée et de sortie soient stables puis commençons à mesurer le volume du distillat accumulé dans l'éprouvette graduée et la conductivité du distillat. Le flux à l'instant  $t_t$  est calculé par :

$$J_w = \frac{(V_t - V_0) 60}{1000 \text{Aire } t_t} \quad \text{Eq. 4-9}$$

Où Aire [m<sup>2</sup>] =  $\pi \cdot D_{\text{interne}} \cdot L \cdot \text{nombre des fibres}$

$t_t$  : Durée en minutes entre deux lectures du volume de distillat

$J_w$  : Flux moyen en L/h.m<sup>2</sup>

$V_0$  : Volume de distillat accumulé à  $t_0$  en mL

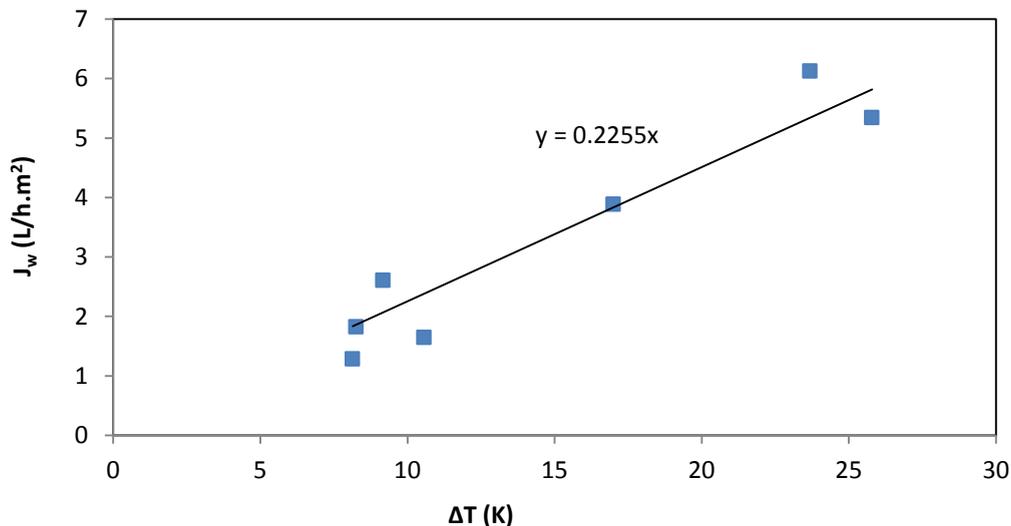
$V_t$  : Volume de distillat accumulé à  $t_t$  en mL

Dans le cas où la distillation membranaire est effectuée sur plusieurs cycles, nous rinçons entre chaque cycle les fibres creuses pendant 2 heures afin d'enlever le colmatage réversible en remplissant les réservoirs d'alimentation et de distillat avec de l'eau ultra-pure à la place du fluide d'alimentation. Après chaque manipulation, nous rinçons l'installation avec une solution de NaOCl à 50 mg/L, à une température ambiante et à pH de 11 pendant 2 heures. Ensuite, nous rinçons encore avec de l'eau ultra-pure pendant 1 heure.

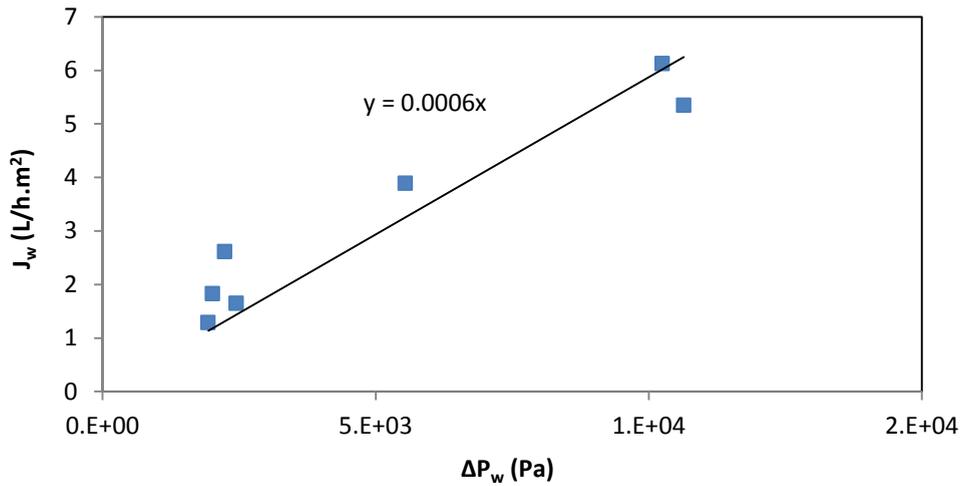
## 8. Résultats et Discussion

### 8.1 Influence de la différence de température

Afin de caractériser le module en termes de transfert de matière, des expériences ont été conduites avec de l'eau ultra-pure comme alimentation et distillat. En recherchant les paramètres de l'Eq. 4-3 à partir des résultats de la Figure 4-16, on obtient une estimation du paramètre B. En première approximation ; le flux de perméat ( $J_w$ ) est proportionnel à la différence de température entre les compartiments d'alimentation et de distillat ( $\Delta T$ ) (cf. Eq. 4-5 et Figure 4-15). En plus, nous vérifions que  $(\frac{dP_w}{dT})_{T_m}$  est constant sur la gamme de température sur laquelle nous travaillons parce que nous retrouvons la même relation entre le flux de perméat et la différence de pression de vapeur d'eau (cf. Eq. 4-4 et Figure 4-16). Les pressions de la Figure 4-16 sont calculées à partir de la loi d'Antoine (Eq. 4-8).



**Figure 4-15** : Flux de perméat en fonction de la différence de température entre les compartiments d'alimentation et de distillat (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 15 L/h, Débit du distillat = 40 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 34,9 - 55,1^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 23 - 25,9^\circ\text{C}$ )

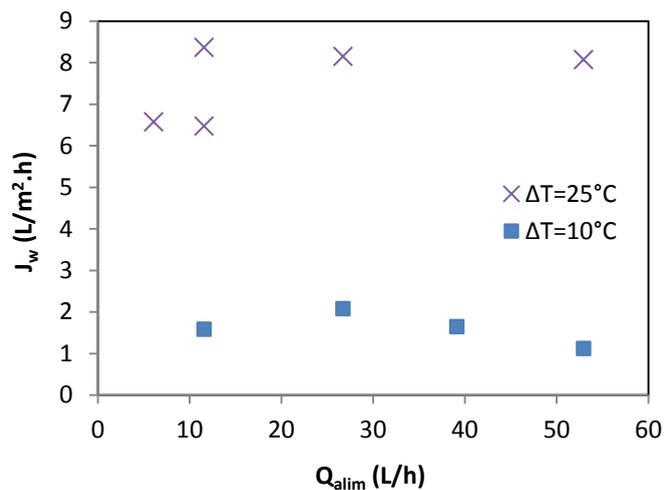


**Figure 4-16** : Flux de perméat en fonction de la différence de pression de vapeur d'eau entre les compartiments d'alimentation et de distillat (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 15 L/h, Débit du distillat = 40 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 34,9 - 55,1^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 23 - 25,9^\circ\text{C}$ )

A partir de la **Figure 4-16**, nous pouvons déterminer expérimentalement la valeur de B ( $B = 0,0006 \text{ L/h.m}^2.\text{Pa}$ ). Dans le chapitre suivant, nous pourrions la comparer à une valeur calculée à partir de modèles théoriques. Le paramètre B caractérise le module membranaire en termes de transfert de solvant.

## 8.2 Influence du débit

### 8.2.1 Alimentation

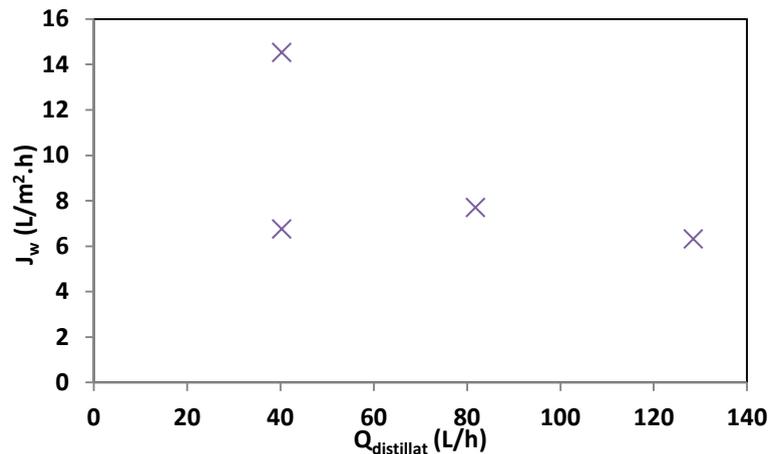


**Figure 4-17** : Flux de perméat en fonction du débit d'alimentation (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit du distillat = 40 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54,4 - 58,3^\circ\text{C}$  et  $34,2 - 35,1^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 28,3 - 29,6^\circ\text{C}$  et  $24,6 - 26,1^\circ\text{C}$  pour  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$  et  $10^\circ\text{C}$ , respectivement)

On n'observe pas d'effet net du débit de circulation de l'alimentation pour les deux valeurs de différence de température que nous avons explorées, ce qui suggère que dans nos conditions

de fonctionnement, les effets de polarisation thermique ne contrôlent pas le transfert de solvant.

### 8.2.2 Distillat

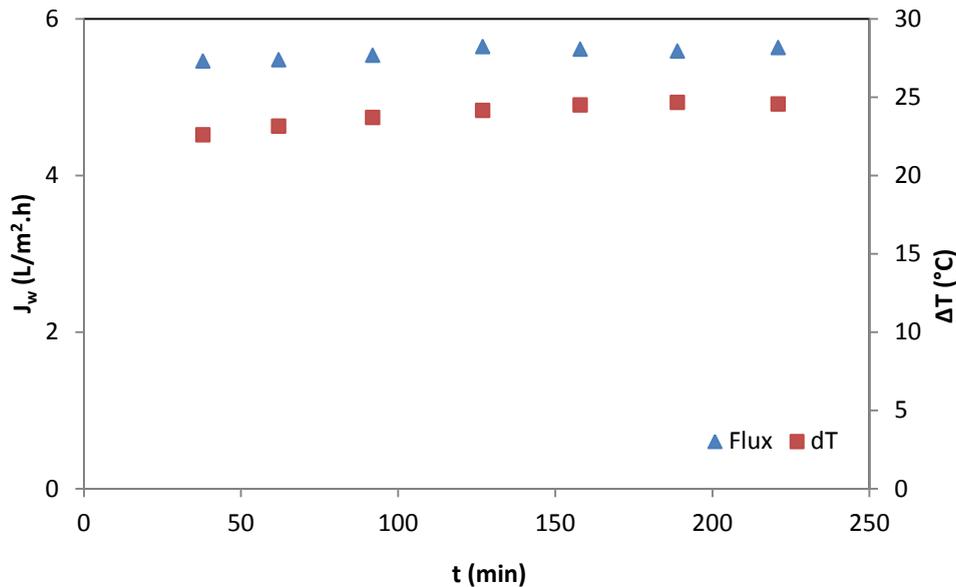


**Figure 4-18** : Flux de perméat en fonction du débit de distillat ( $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ , Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 53,4 - 54,3^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 28,4 - 30,3^{\circ}\text{C}$ )

Une conclusion analogue est obtenue lorsque l'on fait varier le débit de circulation du distillat dans la calandre. La valeur de flux à 14 est suspecte car on n'a jamais obtenu de flux aussi grand dans aucune autre expérience. Probablement, le phénomène de mouillage de pore se produit pendant la manipulation correspondante.

### 8.3 Stabilité du transfert de matière

Nous vérifions que le flux de perméat est constant au cours du temps lorsque la différence entre les températures d'entrée dans les compartiments d'alimentation et de distillat est maintenue constante. Cela signifie notamment que le phénomène de mouillage de pores ne se produit pas dans nos conditions et pendant la durée de l'expérience. Ces expériences préliminaires font apparaître également un défaut de notre montage expérimental que nous n'avons pas réussi à résoudre, à savoir le relargage de matière organique (mesurée à travers une quantité de Carbone Organique Total) qui apparaît dans les deux compartiments, à peu près dans les mêmes concentrations et en quantités importantes.



**Figure 4-19** : Flux de perméat et Différence de température entre les compartiments d'alimentation et de distillat en fonction du temps (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54,2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 29,5^\circ\text{C}$ )

	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		COT (mg/L)	
	à $t_0$	à $t_f$	à $t_0$	à $t_f$	à $t_0$	à $t_f$
Alimentation	0,7	1,5	7,5	5,9	0	57,5
Distillat	0,8	2,6	7,7	7,0	0	51,0

**Tableau 4-4** : Caractéristiques de l'alimentation et du distillat au début et à la fin de l'expérience

Nous observons, sur des expériences de plusieurs heures, l'apparition de Carbone Organique Total dans l'alimentation aussi bien que dans le perméat. Nous avons tenté de cerner ce phénomène pour en comprendre l'origine, en rinçant l'installation avec de l'eau, puis avec du NaOCl, en changeant les parties en contact avec la solution, à l'exception des pompes, sans jamais réussir à réduire l'apparition de matière organique à zéro. Nous n'avons conclu que les pompes relarguaient de faibles quantités de lubrifiants.

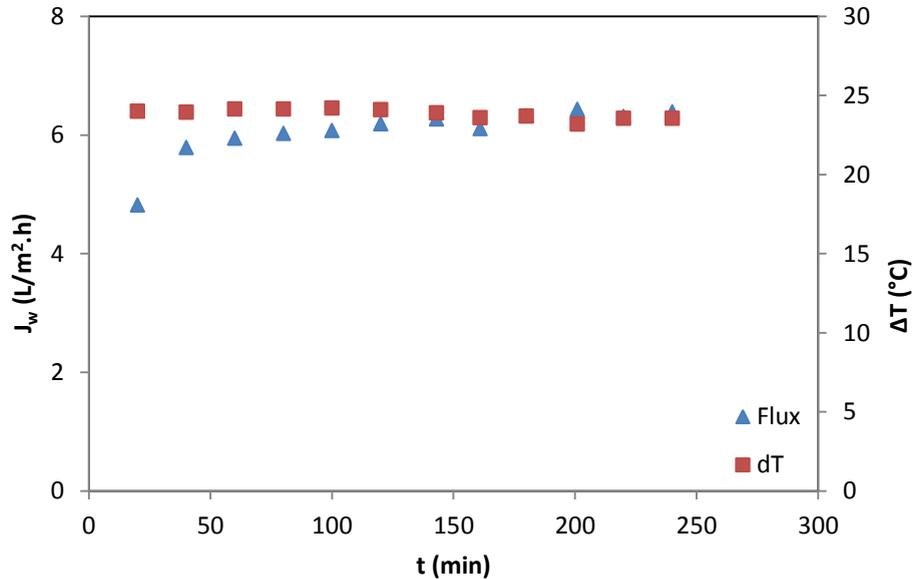
#### 8.4 Mouillage des pores

Afin de savoir si des pores sont mouillés après avoir été mis en contact avec de l'eau les fibres creuses sont donc alimentées avec une solution de NaCl à la concentration de 1 g/L. Dans le cas où l'alimentation contient des constituants non volatils comme sel et colloïdes, on peut calculer un taux d'abattement  $\alpha$ , de ces constituants selon l'équation :

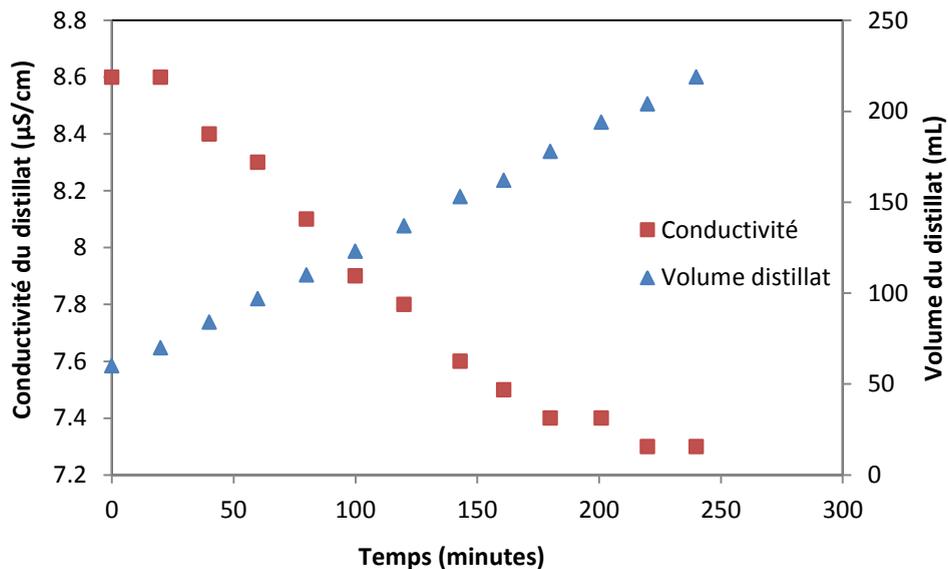
$$\alpha = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) 100 \quad \text{Eq. 4-10}$$

Où  $\alpha$ ,  $C_p$  et  $C_f$  sont le taux d'abattement et les concentrations dans le perméat et dans l'alimentation, respectivement.

Nous trouvons qu'il n'y a pas de court-circuit à l'intérieur des pores car la conductivité a diminué au cours du temps. Le flux de perméat est constant au cours du temps.



**Figure 4-20** : Flux de perméat et Différence de température entre les compartiments d'alimentation et de distillat en fonction du temps (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} m^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{alim, entrée} = 53,5^{\circ}C$ ,  $T_{distillat, entrée} = 28,5^{\circ}C$ )



**Figure 4-21** : Conductivité et Volume du distillat au cours du temps (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} m^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{alim, entrée} = 53,5^{\circ}C$ ,  $T_{distillat, entrée} = 28,5^{\circ}C$ )

En faisant un bilan massique en sel pour le compartiment de distillat avant et après l'essai de la distillation membranaire, cela nous confirme bien que le sel présent dans l'alimentation ne passe pas à travers les pores pendant l'expérience.

Bilan massique côté distillat :

volume de distillat à  $t_0$   $\times$  conductivité à  $t_0$  = volume de distillat à  $t_f$   $\times$  conductivité à  $t_f$  **Eq. 4-11**

$$1 \text{ L} \times 8,6 \mu\text{S/cm} = 1,17 \text{ L} \times 7,35 \mu\text{S/cm}$$

### **Conclusions:**

Nous disposons d'une constante, B, qui caractérise le transfert de matière dans la gamme de températures dans laquelle on peut envisager de faire fonctionner une distillation membranaire. Les phénomènes de polarisation thermique ne paraissent pas contrôler le transfert de matière dans les conditions que nous avons examinées. Les flux de transfert de masse observés sont de l'ordre de 6 à 7 L/h/m<sup>2</sup>, ce qui constitue des valeurs raisonnables pour des membranes qui ne sont pas optimisées pour la DM. La sélectivité pour des électrolytes simples paraît très bonne, même en présence d'une matière organique relarguée par notre dispositif expérimental.

## **8.5 Distillation membranaire du perméat de BRM**

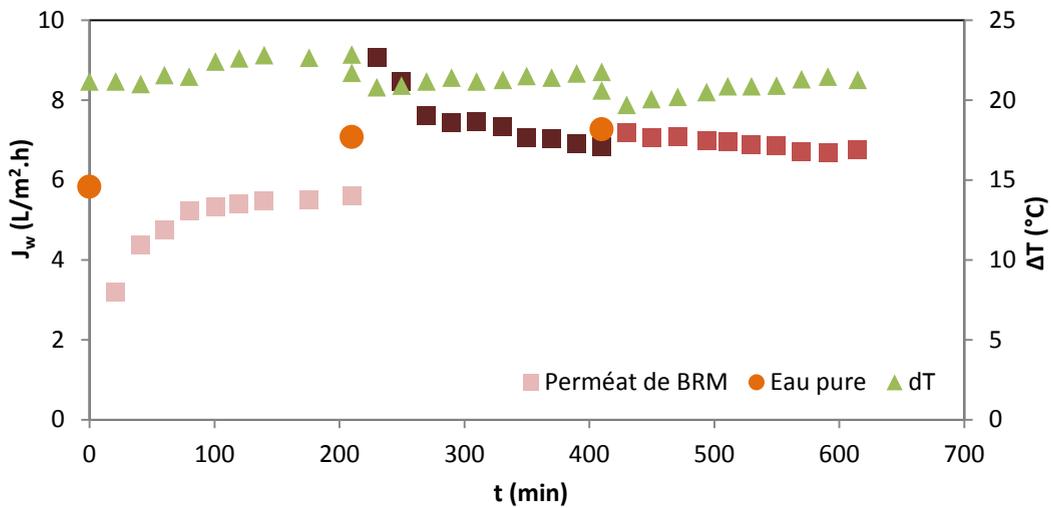
### *8.5.1 Colmatage*

Nous étudions le colmatage des membranes lorsque le module est alimenté avec du perméat d'une station de traitement des eaux équipée d'un Bioréacteur à Membranes (station d'épuration de Nailloux). Nous effectuons trois cycles consécutifs de distillation membranaire. Entre chaque cycle, nous rinçons les fibres creuses avec de l'eau ultra-pure pendant deux heures afin d'éliminer le colmatage réversible.

Le flux de perméat augmente au cours du temps pendant le premier cycle de distillation membranaire ce qui semble correspondre à une mise en régime. On pourrait voir deux origines à cette variation ; i) la mise en température du système. Cependant en mettant en œuvre exactement le même protocole de démarrage lors des cycles suivants, on n'observe pas cette variation, ce qui laisse penser que cette hypothèse n'est pas la bonne, ii) une modification de la membrane au cours du contact avec ce fluide, qui améliore le transfert de matière.

Ensuite, le transfert de matière se stabilise. Pour le deuxième et le troisième cycle, nous observons qu'il y a peu de colmatage de membranes car le flux moyen de chaque cycle est quasiment identique à celui de l'eau ultra-pure mesuré à  $t_0$  de chaque cycle (point orange). Le sodium qui est en quantité mesurable avec précision nous sert donc d'indicateur. On observe un abattement de 97,3 % pour le sodium, même après plusieurs cycles de plusieurs heures chacun, ce qui est un résultat intéressant en termes de qualité du distillat. Nous avons dosé le fer, l'aluminium et le cuivre, qui restent de dessous des seuils de détection de l'ICP, à

l'exception du fer, trouvé à hauteur de 6 µg/L en fin d'expérience dans le distillat et de l'aluminium trouvé à hauteur de 66 µg/L dans le rétentat en fin d'expérience également.

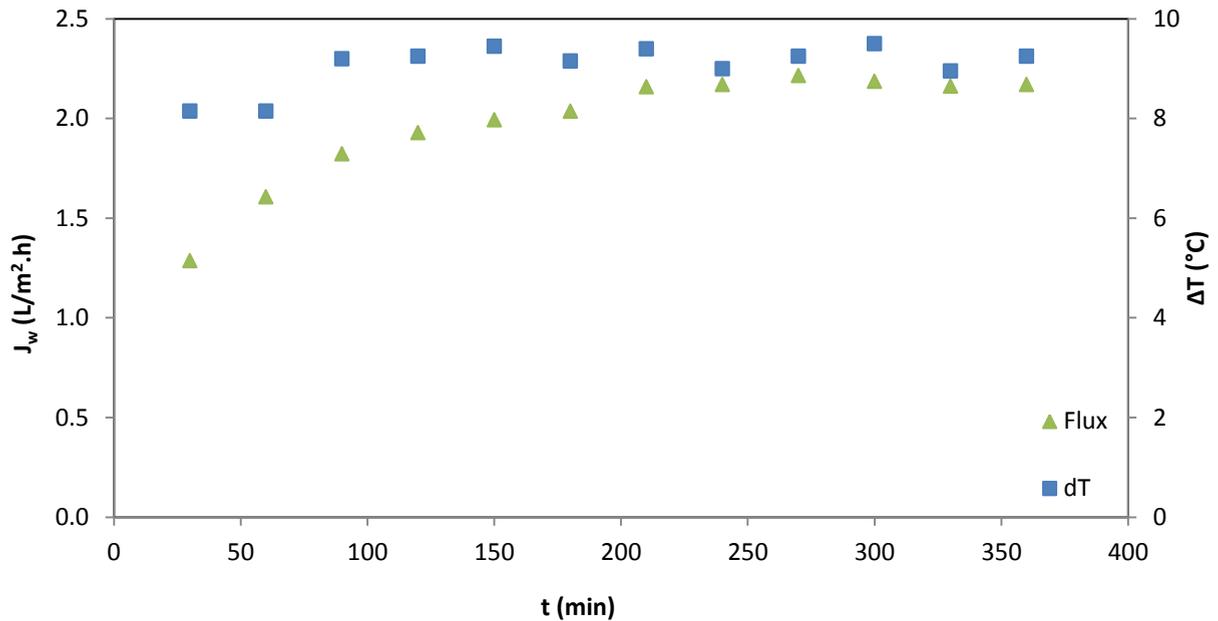


**Figure 4-22** : Flux de transfert des 3 cycles de distillation membranaire du perméat de BRM et Différence de température entre les deux côtés de membrane au cours du temps (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54 - 54,8^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 28,7 - 30,9^\circ\text{C}$ )

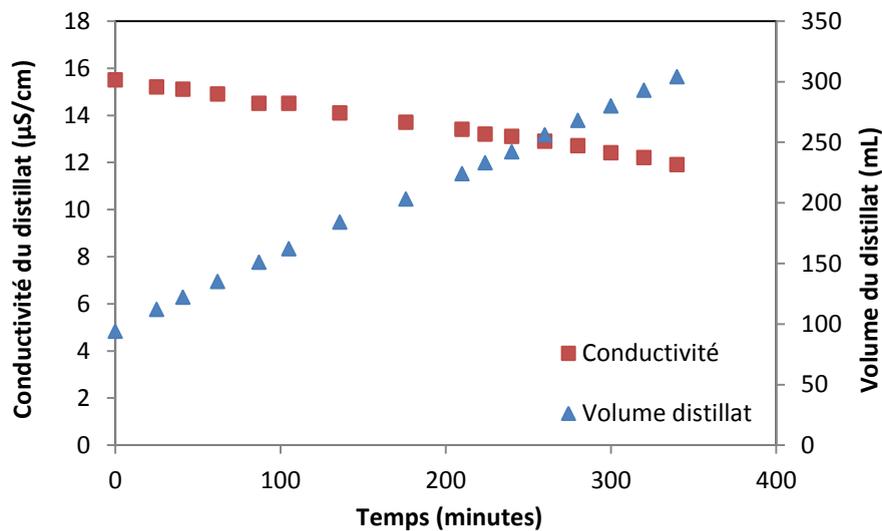
		Alimentation 1 <sup>er</sup> cycle	Distillat 1 <sup>er</sup> cycle
pH	à $t_0$	8	6
	à $t_f$	8	7
DCO (mg/L)	à $t_0$	28	53
	à $t_f$	>150	69
Na (mg/L)	à $t_0$	49,4	1,3
	à $t_f$	74,3	1,3

**Tableau 4-5** : Caractéristiques de l'alimentation et du distillat au début et à la fin de la distillation membranaire du perméat de BRM (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54 - 54,8^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 28,7 - 30,9^\circ\text{C}$ )

Nous avons reproduit ce résultat sur plusieurs modules de fibres creuses différents et avec des lots de perméat de BRM sensiblement différents, comme le montrent les **Figures 4-23** et **4-25**, sur lesquelles sont reportées des mesures réalisées pendant un cycle de filtration seulement, mais avec des modules différents (le nombre des fibres est toujours égal à 5 mais les fibres ont des longueurs différentes), avec une différence de température de  $9^\circ\text{C}$  ou de  $20^\circ\text{C}$ . Le flux de perméat mesuré se stabilise au cours du temps même si nous changeons de module des fibres creuses et nous observons ici également l'augmentation de flux au début de l'expérience qui semble correspondre à un conditionnement de la membrane.



**Figure 4-23** : Flux de perméat et Différence de température entre les compartiments d'alimentation et de distillat au cours du temps pour la distillation membranaire du perméat de BRM (Aire d'échange des fibres =  $6,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 15 L/h, Débit du distillat = 40 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 34,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 9,1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

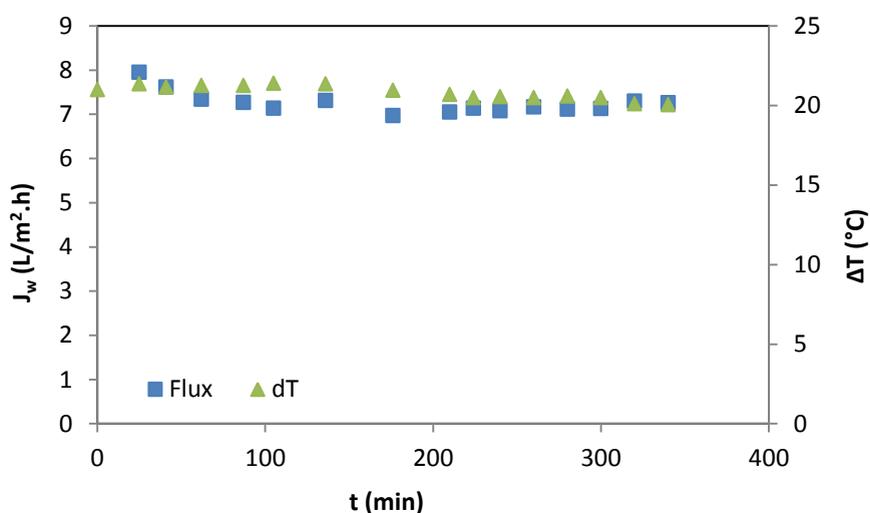


**Figure 4-24** : Conductivité et Volume du distillat au cours du temps pour la distillation membranaire du perméat de BRM (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 29,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 20,8 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Pareillement, en faisant le bilan massique en sel pour le compartiment de distillat, nous constatons qu'aucun sel présent dans le compartiment n'est transféré au côté de distillat.

Bilan massique côté distillat (Eq. 4-11) :

$$1 \text{ L} \times 15,5 \text{ } \mu\text{S/cm} = 1,24 \text{ L} \times 12,47 \text{ } \mu\text{S/cm}$$



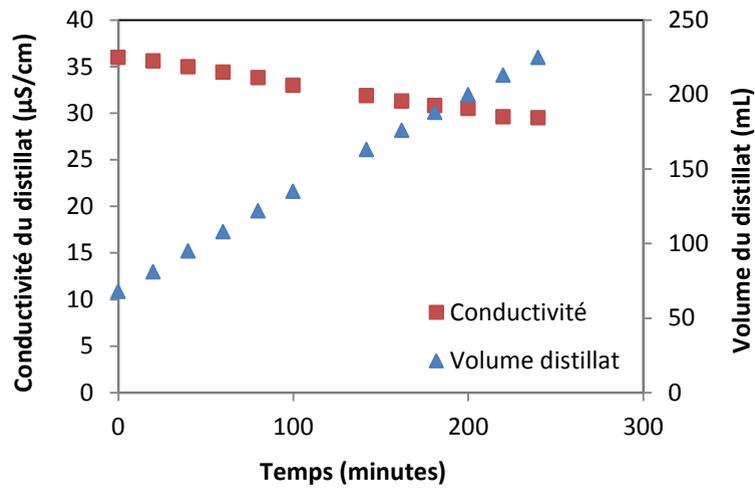
**Figure 4-25** : Flux de perméat et Différence de température entre les 2 côtés de membrane au cours du temps pour la distillation membranaire du perméat de BRM (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 54,3^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 29,8^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 20,8^\circ\text{C}$ )

### 8.5.2 Vérification de l'intégrité de la membrane après DM du perméat de BRM

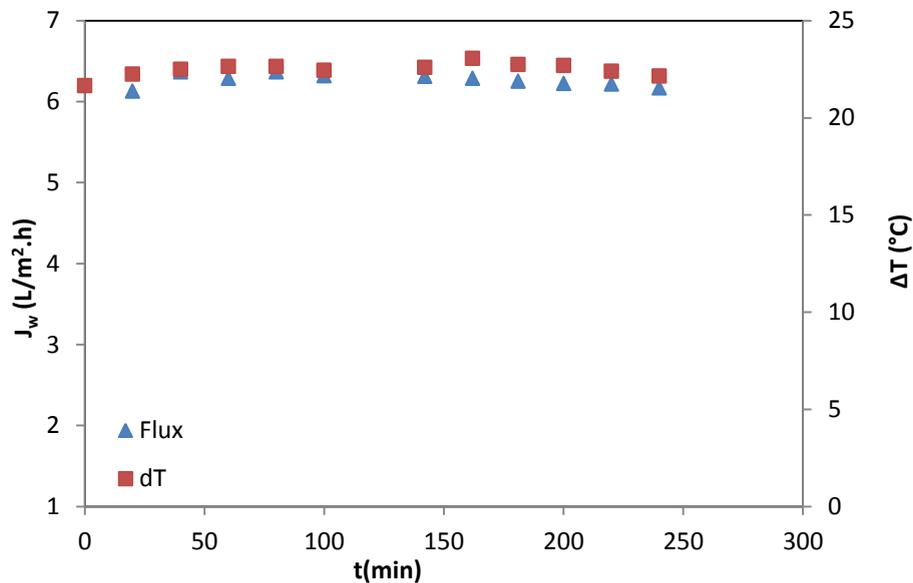
Après utilisation des membranes avec l'effluent réel, nous avons réalisé des expériences de contrôle avec une solution saline. Dans la norme pour les usages agricoles et industriels de l'eau le fer est un des constituants dont la concentration doit être suivie. Nous utilisons donc cette fois-ci la solution de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) à 1 g/L pour l'alimentation. La solution a été préparée en dissolvant 1g de chlorure ferrique dans 1L d'eau ultra pure. Nous observons une bonne rétention des sels présents dans l'alimentation (la conductivité n'augmente pas au cours du temps : (cf. **Figure 4-26**). Le flux de perméat reste constant au cours du temps pour la distillation membranaire de la solution de  $\text{FeCl}_3$  à 1 g/L pendant 4 heures (cf. **Figure 4-27**). La distillation membranaire de perméat de BRM pendant une longue durée n'a donc pas entraîné de mouillage de pores des membranes. Le bilan massique en sel confirme que le sel présent dans notre alimentation ne passe pas à travers les pores.

Bilan massique côté distillat (**Eq. 4-11**) :

$$1 \text{ L} \times 35,5 \text{ } \mu\text{S/cm} = 1,17 \text{ L} \times 30,3 \text{ } \mu\text{S/cm}$$



**Figure 4-26** : Conductivité et Volume du distillat au cours du temps pour la distillation membranaire de la solution  $\text{FeCl}_3$  à 1 g/L (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 29,4^\circ\text{C}$ )



**Figure 4-27** : Flux de perméat et Différence de température entre les 2 côtés de membrane au cours du temps pour la distillation membranaire de la solution  $\text{FeCl}_3$  à 1 g/L (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 29,4^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 22,5^\circ\text{C}$ )

### 8.5.3 Caractérisation du distillat

Nous avons mené une caractérisation simple du distillat de perméat de BRM, en traçant son spectre UV-visible.

Nous avons tracé le spectre UV du distillat obtenu par DM du perméat de bioréacteur à membrane. Nous observons la présence de bandes d'absorption uniquement aux faibles longueurs d'onde (autour de 210 nm et 270 nm) ce qui révèle la présence d'impuretés mais ne donne que très peu d'indications sur leur nature (pas (ou peu) de noyau aromatique ni de double liaison carbone-carbone par exemple).

Après que ce perméat distillé soit passé sur un lit du charbon activé, ces bandes ont disparu. Cela veut dire que des matières organiques probablement volatiles qui passaient à travers des pores et s'adsorbent sur le lit du charbon activé. Il demeure difficile de savoir si ces composés en faible quantité sont des substances volatiles issues de l'alimentation ou font partie des composés relargués par l'appareillage utilisé.

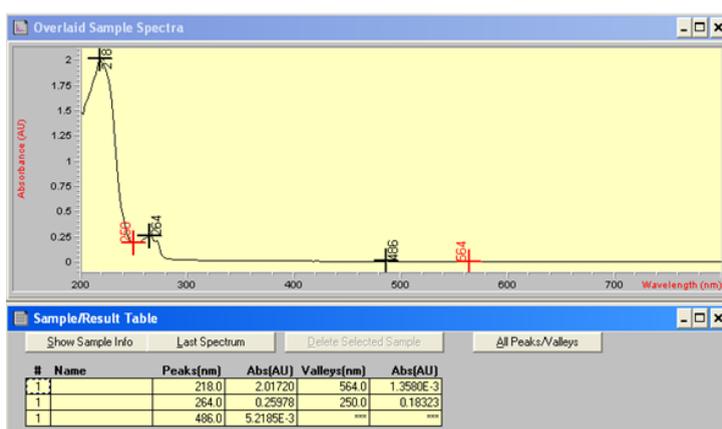


Figure 4-28 : Spectre UV du distillat avant passage sur le lit du charbon activé

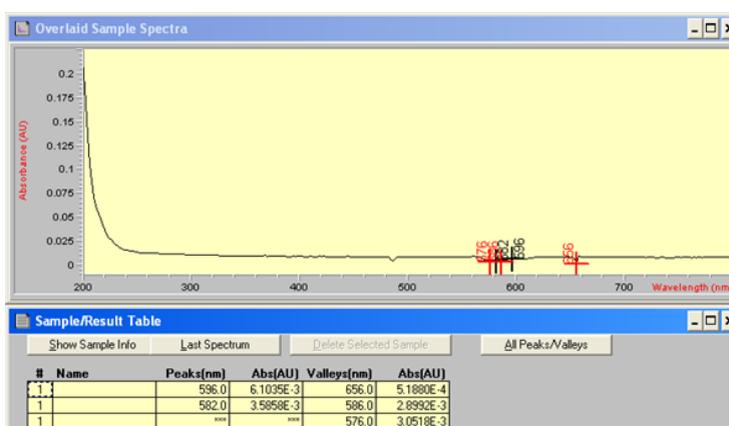


Figure 4-29 : Spectre UV du distillat après passage sur le lit du charbon activé

## Conclusions des résultats des expériences menées avec du perméat de BRM :

-La distillation membranaire directe de perméat de BRM (dont la composition est donnée au **Tableau 4-3**) donne des résultats relativement bons, en termes de flux de transfert et de sélectivité, avec une bonne reproductibilité sur trois cycles successifs avec un même module et d'un module à un autre,

-En termes de sélectivité : des mesures effectuées sur un module qui a été utilisé à plusieurs reprises pour distiller du perméat confirment l'intégrité du module et sa capacité à abattre de très haut niveaux d'ions métalliques, confirmant dans des conditions proches de conditions de terrain, l'une des qualités revendiquée pour la DM , à savoir sa rétention totale de matières non volatile,

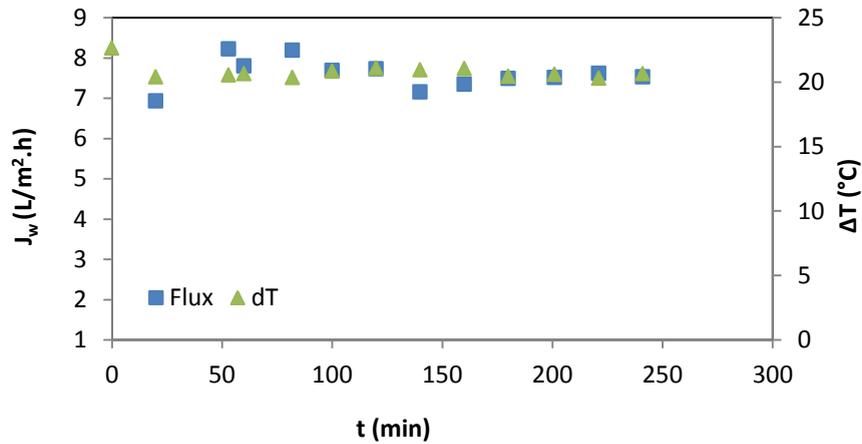
-Une fois passé à travers un lit de charbon activé, le distillat obtenu à partir d'un perméat de BRM présente un spectre blanc en UV-visible.

### 8.6 Distillation membranaire d'eau de sortie de STEP

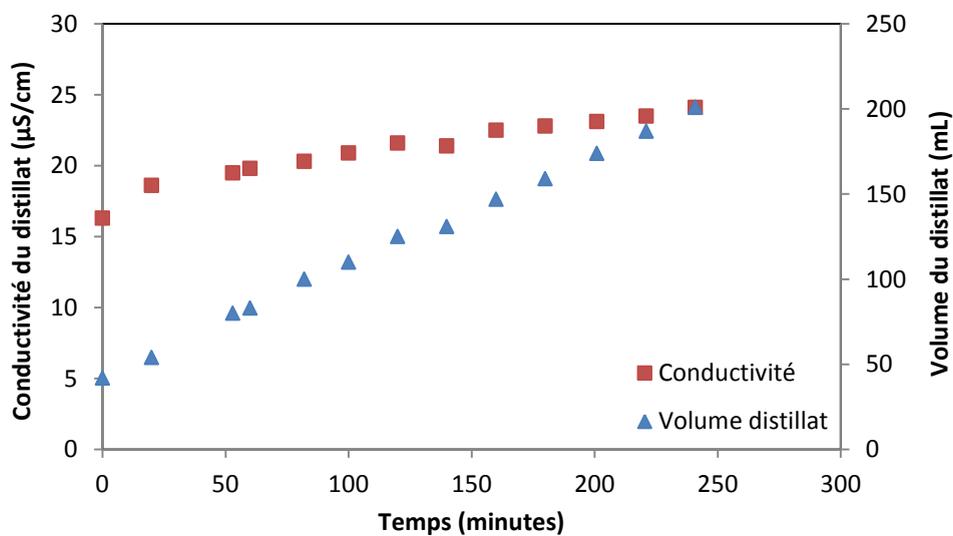
L'observation d'une faible propension au colmatage des membranes en distillation membranaire par du perméat de BRM nous a conduits à envisager de traiter directement des eaux de sortie de stations d'épuration par la distillation membranaire. Ces eaux sont plus chargées en matière organique et en métaux lourds que le perméat de BRM utilisé dans ce travail. La charge importante en matière organique est un élément favorable au développement d'un colmatage important des membranes, tout au moins en mode « filtration ». Nous pouvons également anticiper une modification des propriétés de surface des membranes par l'adsorption de substances tensio-actives susceptibles d'être présentes même à faible concentration, dans ces eaux. La **Figure 4-30** montre que sur des expériences de 4 heures pendant lesquelles les conditions de température ont été maintenues constantes, le flux de distillation membranaire est demeuré constant et d'un niveau relativement élevé et du même niveau que celui que l'on a observé pour du perméat de BRM (**Figure 4-27**). Sur la **Figure 4-31**, on observe en revanche que la conductivité augmente au cours de l'opération, ce qui laisse penser qu'une partie des pores peut être mouillée. Nous proposons d'estimer la proportion de pores mouillés, c'est-à-dire transportant les sels à leur concentration dans l'alimentation (compte tenu de la taille des pores, on peut négliger le phénomène de polarisation pour les sels), à partir de l'équation suivante :

$$Fraction_{pores\ mouillés} = \frac{Quantité_{sel\ transporté} Conductivité_{alimentation}}{Volume_{distillat}} \quad \text{Eq. 4-12}$$

D'après les données de la **Figure 4-31** et en appliquant l'**Eq. 4-12**, nous avons trouvé la fraction de pores mouillés égale à environ 3%, ce qui est relativement élevé au bout de 4 heures d'opération. L'abattement de la conductivité mesurée demeure tout de même élevé puisqu'il passe de 97,7% au départ de l'opération à 97,4% au bout de 4 heures. Ce résultat qui demande à être validé par des essais à plus long terme demeure cependant intéressant, car il suggère un potentiel pour la DM, qui serait de traiter directement des eaux de sortie de station d'épuration en vue de leur réutilisation.



**Figure 4-30** : Flux de perméat et Différence de température entre les 2 côtés de membrane au cours du temps pour la distillation membranaire de l'eau de STEP (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 31,8^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 20,8^\circ\text{C}$ )



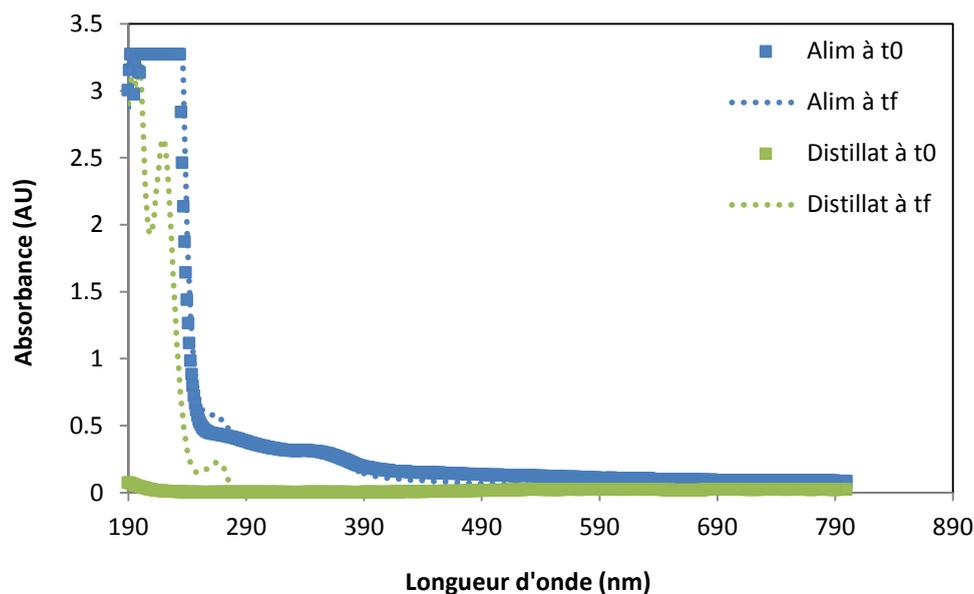
**Figure 4-31** : Conductivité et Volume du distillat en fonction de temps pour la distillation membranaire de l'eau de STEP (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 31,8^\circ\text{C}$ )

Le bilan massique en sel du côté de distillat n'est pas justifié :  $1 \times 16,3$  n'est pas égale à  $1,159 \times 24,1$  ( $16,3$  n'égale pas à  $27,9$ ). Cela montre que le sel présent dans l'alimentation passe du compartiment d'alimentation au compartiment de distillat à travers les pores.

		Alimentation	Distillat
pH	à $t_0$	6,0	7,7
	à $t_f$	7,3	6,7
DCO (mg/L)	à $t_0$	164	8
	à $t_f$	224	136
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	à $t_0$	716	16
	à $t_f$	944	24

**Tableau 4-6** : Caractéristiques de l'alimentation et du distillat au début et à la fin de la distillation membranaire de l'eau de STEP (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 31,8^\circ\text{C}$ )

D'après la **Figure 4 - 32**, nous n'observons que l'augmentation de la teneur en matière organique au cours de l'opération (plus de pics pour le distillat à  $t_f$  que pour le distillat à  $t_0$ ), dont nous n'avons pas identifié l'origine.



**Figure 4-32** : Absorbance en fonction de longueur d'onde pour la distillation membranaire de l'eau de STEP (Aire d'échange des fibres =  $6,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , Débit de l'alimentation = 30 L/h, Débit du distillat = 80 L/h,  $T_{\text{alim, entrée}} = 55,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{distillat, entrée}} = 31,8^\circ\text{C}$ )

### Conclusion sur les expériences menées avec de l'eau issue de station d'épuration :

La DM d'eau de sortie de STEP produit des résultats finalement intéressants :

Des flux de transfert qui demeurent raisonnablement élevés et en tous cas, de même niveau que ceux obtenus avec un perméat de BRM et même avec l'eau qui nous sert de référence. La présence d'une matrice complexe et assez chargée dans ces eaux ne semble pas affecter significativement les performances de la DM en termes de transfert de solvant.

On observe en revanche, au bout d'expériences de 4 heures, un transfert de sels que l'on peut interpréter comme le mouillage d'une partie des pores de la membrane, qui remplis d'eau, laissent alors passer par diffusion les solutés de petite taille. Nous avons estimé à 3% du total la proportion de pores mouillés au bout d'essais de 4 heures, ce qui demeure assez élevé et demanderait une étude plus approfondie, notamment des méthodes simples de pré traitements qui pourraient abaisser cette proportion, en vue de récupérer une eau de qualité élevée en sortie de DM.

## **9. Conclusion**

A travers des mesures de transfert de matière réalisées sur des membranes disponibles dans le commerce, nous pouvons conclure que ces membranes utilisées avec des perméats de BRM ou des eaux de sortie de station d'épuration, présentent des flux de transfert d'un bon niveau pour des gammes de température moyennes (55°C), une bonne sélectivité et sont stables pendant des durées courtes, de quelques heures, après des séries de cycles de distillation menées avec des fluides de plusieurs origines.

En présence de la matrice la plus complexe, à savoir l'eau de sortie de STEP, nous avons mis en évidence qu'une fraction des pores des membranes étaient probablement envahis par de l'eau, ce qui conduit à un court-circuit qui permet le passage de solutés dans le distillat.

Ces résultats constituent en tous cas une première réponse positive au problème du remplacement des techniques existantes et envisagées aujourd'hui pour permettre la réutilisation d'eau usées retraitées, telles que l'osmose inverse. L'absence de prétraitement des fluides que nous avons considéré constitue également une simplification potentielle du schéma de procédé.

Si on approfondit cette question, deux types de problèmes doivent être abordés : la stabilité à long terme d'un tel procédé, qui devrait être étudiée par des études pilotes sur des durées de l'ordre de un mois notamment pour évaluer le risque de développement de bio colmatage, et le choix des conditions de fonctionnement de la distillation membranaire. Nous n'avons pas pu réaliser d'étude de longue durée dans le cadre du présent travail, et ce point reste donc une perspective importante. En revanche, nous avons travaillé à déterminer l'influence des différents paramètres du procédé afin de définir les conditions optimales de fonctionnement, et ce travail est exposé dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

## Nomenclature

### Abréviations

BRM	BioRéacteur à Membrane
COT	Carbone Organique Total
OI	Osmose Inverse
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDE	Fluorure de polyvinylidène
UF	Ultrafiltration

### Lettres latines

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
$B_i$	Coefficient de transfert de matière	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$
$C_f$	Concentrations de soluté dans l'alimentation	g/L
$C_p$	Concentrations de soluté dans le perméat	g/L
$J_i$	Flux du composant i	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$
$P_w(T_0)$	Pression de vapeur d'eau à la température à l'interface liquide/membrane du côté froid	Pa
$P_w(T_1)$	Pression de vapeur d'eau à la température à l'interface liquide/membrane du côté chaud	Pa
$P_w^*(T_m)$	Pression de saturation	Pa
$T_m$	Moyenne des températures aux interfaces	K

## **Lettres grecques**

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
$\Delta P_i$	Différence de pression de vapeur	Pa
$\Delta T$	Différence de température	K ou °C
$\tau$	Coefficient de polarisation de température	
$\alpha$	Facteur de séparation	

## Références

- [1] Findley M. E., Vaporization through porous membranes, I. & E. C. Process Design and Development, vol.6, pp.226-230, 1967.
- [2] Catalogue de Enka AG présenté à Europe-Japan joint congress on membranes and membrane processes, Stresa, Italie, juin 1984.
- [3] Andersson S. I., Kjellander N., Rodesjo B., Design and field test of a new membrane distillation desalination process, Desalination, vol.56, pp.345-354, 1985.
- [4] Jonsson A. S., Wimmerstedt R., Harrysson A. C., Membrane distillation-a theoretical study of evaporation through microporous membranes, Desalination, vol.56, pp.237-249, 1985.
- [5] Franken A. C. M., Membrane distillation, Thèse de doctorat, Université de Twente (Pays-Bas), vol.10, 1988.
- [6] Nakao S. I., Saitoh F., Asakura T., Toda K., Kimura S., Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor, J. Membr. Sci., vol.30, pp.273-287, 1987.
- [7] Basini L., d'Angelo G., Gobbi M., Sarti G.C., Gostoli C., A desalination process through sweeping gas membrane distillation, Desalination, vol.64, pp.245-257, 1987.
- [8] Khayet M., Matsuura T., Membrane Distillation-Principles and Applications, Elsevier, 2011.
- [9] Mulder M., Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [10] Gryta M., Osmotic MD and other membrane distillation variants, J. Membr. Sci. vol.246, pp.145-156, 2005.
- [11] Drioli E., Calabro V., Wu Y., Microporous membranes in membrane distillation, Pure and Applied Chemistry, vol.58, pp.1657-1662, 1986.
- [12] Schneider K., Mikroporose Polymere, Kunststoffe, vol.71, pp.183-184, 1981.
- [13] Khayet M., Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review, Adv. Colloid Interface Sci., vol.164, No.1-2, pp.56-88, 2011.
- [14] Mart L., Hernandez A., Pradanos P., Characterization of three hydrophobic porous membranes used in membrane distillation Modeling and evaluation of their water vapor permeabilities, J. Memb. Sci., vol.203, pp.15-27, 2002.
- [15] Izquierdo-Gil M. A., GarcoAa-Payo M. C., FernaAndez-Pineda C., Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions, J. Memb. Sci., vol.155, pp.291-307, 1999.

- [16] Khayet M., Mengual J. I., Zakrzewska-Trznadel G., Direct contact membrane distillation for nuclear desalination. Part I: Review of membranes used in membrane distillation and methods for their characterization, *Int. J. Nucl. Desalin.*, vol.1, No.4, pp.435-449, 2005.
- [17] Schneider K., Holz W., Wollbeck R., Ripperger S., Membranes and modules for transmembrane distillation, *J. Membr. Sci.* vol.39, pp.25-42, 1988.
- [18] Schneider K., van Gassel T. J., Membrandestillation, *Chem. Ing. Tech.*, vol.56, pp.514-521, 1984.
- [19] Kimura S., Nakao S. I., Shimatani S. I., Transport phenomena in membrane distillation, *J. Membr. Sci.* vol.33, pp.285-298, 1987.
- [20] Schofield R. W., Fane A. G., Fell C. J. D., Heat and mass transfer in membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, vol.33, pp.299-313, 1987.
- [21] Yang X., Wang R., Shi L., Fane A. G., Debowski M., Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process, *J. Membrane Sci.*, vol.369, No.1-2, pp.437-447, Mar. 2011.
- [22] Drioli E., Ali A., Macedonio F., Membrane distillation: Recent developments and perspectives, *Desalination*, vol.356, pp.56–84, 2015.
- [23] Ali A., Evaluation of membrane characteristics and thermal polarization in membrane distillation, *Thèse de doctorat, Université de Toulouse (France)*, 2015.

# Chapter 5 : Membrane distillation – Simulation<sup>1</sup>

## 1. Introduction

The main focus of investigation in MD has been the fabrication of membranes specifically for MD applications [1]. Membranes with different porosities pore sizes, materials of constructions and hydrophobic characteristics have been fabricated, making it interesting to correlate their properties with the process performance.

The question of the energy demand of MD has been addressed both from theoretical and experimental point of views [2][3][4]. Compared to other desalination optimized processes such as reverse osmosis (RO) or multieffect Distillation (MED), the energy demand in MD remains quite high, but MD does not show similar limitations such as osmotic pressure in reverse osmosis and can accommodate low grade energy in a much better way than multi effect distillation for example, due to its high specific exchange surface. However, the literature on MD shows a large dispersion in specific energy demand of the system and the corresponding specific water cost [5]. The dispersion in energy demand of MD systems has been attributed to several factors including the membrane used, different but non-optimized operating conditions applied, plant capacity, implementation of energy recovery devices such as heat exchangers, applied configuration (DCMD, AGMD etc.), module dimensions, fouling issues etc. [6][7][8][9]. Khayet [5] has extensively discussed the quite wide dispersion of published data on the energy consumption, herein named specific energy, and showed that it is extremely difficult to figure out the actual energy required to operate a MD system. In most studies the figures reported are not referred to the actual recovery rate of the process; i.e. to the amount of distilled water which can be produced out of a given amount of feed water.

In MD, due to transfer of heat via convection and conduction across the membrane, thermal conditions on feed-membrane interface might be significantly different from the bulk. The difference in temperature between the bulk and the membrane surface is often referred to as temperature polarization (TP). Understanding of TP is essential for the correct elaboration of heat and mass transport phenomenon in MD. Despite of being the most studied configuration, DCMD is the most vulnerable to temperature polarization. Various experimental and theoretical approaches have been described to quantify TP in MD [10]–[14]. However, the quantitative effect of temperature polarization in the overall process performance and design needs further attention.

The objective of the current work is to provide an analysis of energy demand of MD system as function of common variants causing energy dispersion in MD process namely membrane characteristics, thermal polarization, recovery rate and option of using an energy recovery system. The optimum operating conditions in terms of energy demand and membrane area requirements discussed. The effect of membrane characteristics is assessed by comparing the process performance of a commercially available membrane originally made for gas/liquid contacting purposes but widely used for MD works and a lab made PVDF membrane

---

<sup>1</sup> Part of this Chapter has been submitted for publication in Chemical Engineering Science

specifically developed for MD applications. The effects of temperature polarization has been incorporated by assuming a fixed thermal polarization (here of 5°C) on both feed and permeate sides under some simplifying assumptions. Contribution of recovering heat from both permeates and feed streams in lowering the overall energy demand of the system are also examined.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Membrane characteristics

In this work, we consider two types of hollow fiber membranes: a commercial PP membrane from Membrana (Accurel™ PP S6/2) and a PVDF lab made one, whose properties, found quite good for MD, are described in [15]. In this chapter we shall refer to this membrane as the PVDF membrane. The characteristics of both membranes and module dimensions are given in **Table 5-1**. The Accurel™ membrane was not designed for MD, but is commercially available and technically compatible with the requirements of MD (porous, hydrophobic polymer matrix) as described in **Chapter 4**.

**Table 5-1:** Main properties of the membranes considered in current study [15][16]

Fiber inner radius ( $r_1$ ) - mm	0.9	0.46
Fiber outer radius ( $r_2$ ) - mm	1.3	0.735
Membrane thickness ( $\delta_m$ ) - mm	0.4	0.275
Nominal pore size ( $r$ ) - $\mu\text{m}$	0.22	0.0641
Maximum pore size - $\mu\text{m}$	0.55	0.421
LEP values determined for the largest pores of membranes - kPa	250	138
Membrane thermal conductivity ( $\gamma$ ) - W/K.m	0.08	0.05
Porosity ( $\epsilon$ ) - %	73	85
Experimental module length - cm	22	22.5
Experimental membrane area - $\text{m}^2$	0.00622	0.022
Hollow fiber length applied in the simulation (L) - m	1	1
Experimental membrane characteristic parameter (B)– $\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}$	$1.53 \times 10^{-7}$	$5.75 \times 10^{-7}$

1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> numbers in each pair represent PP and PVDF membranes, respectively

### 2.2 Description of the simulated system

The system considered in the present study is illustrated schematically in **Figures 5-1** and **5-2**. We assume that it processes 1  $\text{m}^3/\text{h}$  of feed flow (Diluted aqueous solution), and that it produces a flow  $\phi$   $\text{m}^3/\text{h}$  of distillate water,  $\phi$  then being the recovery rate for the system. Considering the advantages offered by the hollow fibre geometry in terms of ratio surface area/volume and small holdup volume, we have decided to run our simulation for this geometry, though most of the qualitative conclusion of this work should hold for other

geometries, including the plate and frame one. A hollow fiber membrane module with an internal energy source and two possible arrangements of the heat exchanger are considered, whether the heat exchanger is located on the distillate line (N°1 as in **Figure 5-1**) or on the feed flow line (N°2 as in **Figure 5-2**). If the feed stream is available at an average ambient temperature assumed equal to 15°C, a preheating is then necessary before entering the DCMD module at temperature  $T_{F a}$ . On the other side, we assume that the distillate compartment, which needs to be kept at a low temperature, is circulated with a distillate stream entering the module (on the shell-side) at a temperature  $T_{D i}$  which is set for the purpose of our modelling at 15°C. This stream is warmed up by the conductive and evaporative heat fluxes to a temperature  $T_{D a}$ . Thermodynamically, the distillate temperature has to be lower than the feed temperature so as to keep a mass transfer from feed to distillate compartments. The power to maintain a low temperature in this distillate compartment is often overlooked in technical studies. In the present work, we use the flow of cold distillate as an indicator to reflect the need for cooling the system. In practice, the cooling of distillate stream could be achieved by using a heat pump, though in general quite an expensive solution.

The detailed conditions considered for the simulation are provided in **Table 5-2**.

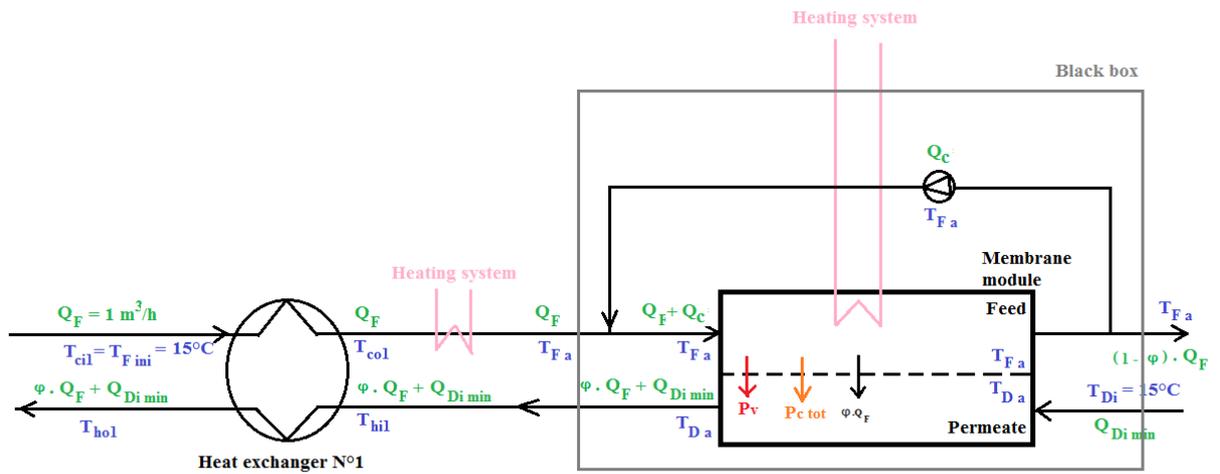
### *2.2.1 Axial and radial temperature distribution in a DCMD module*

Temperature and temperature differences across the membranes are key parameters in a DCMD module. We base this part of our work on simulations developed by Ali et al. [17] to simulate the local temperature difference in the radial direction across the hollow fiber section as well as in the axial direction, so as to define in which operating conditions the temperature gradients in both directions should be accounted for and those where it can be neglected. The model is based upon application of simultaneous heat and mass balance on differential elements along the fiber to determine temperature and flux profiles. The details about the model derivations and its validation for PP membrane considered in current study have been described in details elsewhere [18][19].

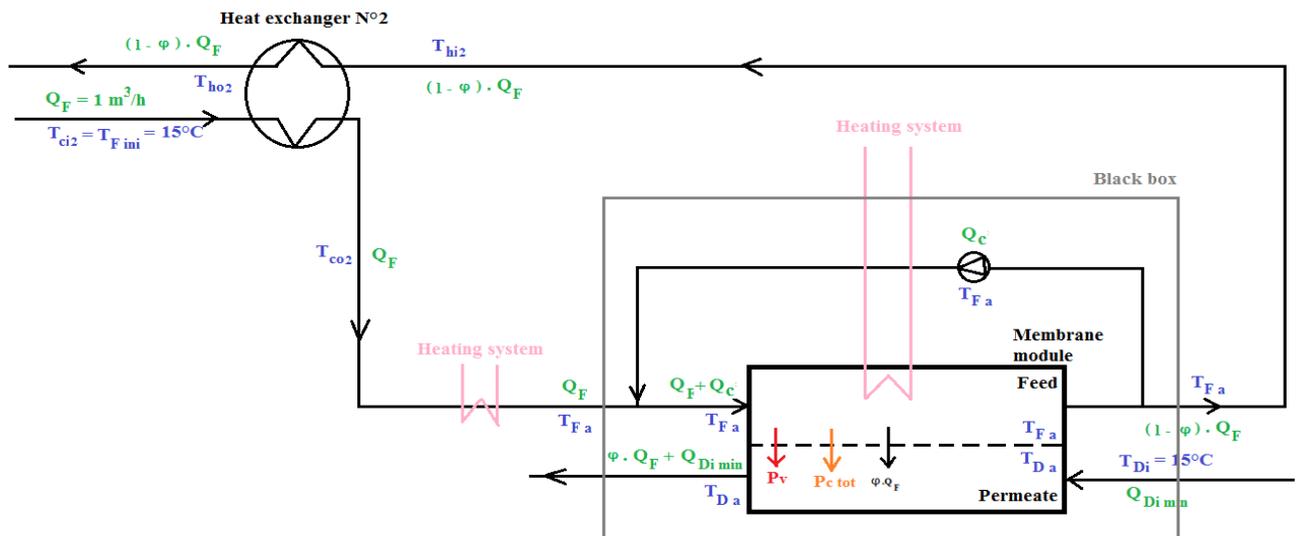
### *2.2.2 Limiting conditions and hypothesis*

In this part of our work, we consider flow conditions such that the feed and distillate cross flows are high enough for the temperatures to be constant all along the module length. For both studied cases (i.e. with and without considering thermal polarization), the permeate temperature at the module inlet ( $T_{D i}$ ) is set at 15°C while the permeate temperature at the module outlet equals to the average temperature in the permeate compartment ( $T_{D a}$ ) assumed ideally mixed. On the feed side, a heating system is needed to keep the temperature at a set value. Here again, we assume that the feed compartment is well mixed along the fiber axis and consider that the evaporation of the solvent on the feed side and condensation on the distillate side combined with conduction through the membrane can create a temperature gradient in the direction radial to the main flow, often named “temperature polarization”. The feed temperatures at the module inlet and outlet equal to the average temperature in the feed compartment ( $T_{F a}$ ).  $T_{F m}$  and  $T_{D m}$  are the feed and permeate temperatures, respectively at the membrane surface.

The purpose of this work is to evaluate the overall energy demand of MD in set conditions. Therefore, when simulating the effect of temperature polarization, we assume that the difference between the bulk and the wall temperatures is the same on both sides of the membrane. To appreciate the effect of temperature polarization on process performance, we assume a temperature difference of  $5^{\circ}\text{C}$  at each side, and compare situations with and without this temperature difference. This allows appreciating the impact of thermal polarization on the energetic performance of DCMD at a given recovery rate.



**Figure 5-1:** First simplified flowsheet of membrane distillation system connected to an external heat exchanger **on distillate stream** and to an internal energy source inside the membrane module



**Figure 5-2:** Second simplified flowsheet of membrane distillation system connected to an external heat exchanger **on retentate stream** and to an internal energy source in the membrane module

**Table 5-2:** Thermal conditions considered in current study

DCMD system assuming no thermal polarization										
T <sub>Da</sub> (°C)	T <sub>Dm</sub> (°C)	ΔT (K or °C)	T <sub>Fa</sub> (°C)	T <sub>Fm</sub> (°C)	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Fini</sub> (°C)	C <sub>pDi</sub> (J/K.kg)	C <sub>pDo</sub> (J/K.kg)	ρ <sub>Di</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>Do</sub> (kg/m <sup>3</sup> )
20	20	15	35	35	15	15	4164	4158	999	998
35	35		50	50				4147		995
45	45		60	60				4144		993
65	65		80	80				4144		989
DCMD system with the presence of temperature polarization										
T <sub>Da</sub> (°C)	T <sub>Dm</sub> (°C)	ΔT (K or °C)	T <sub>Fa</sub> (°C)	T <sub>Fm</sub> (°C)	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Fini</sub> (°C)	C <sub>pDi</sub> (J/K.kg)	C <sub>pDo</sub> (J/K.kg)	ρ <sub>Di</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>Do</sub> (kg/m <sup>3</sup> )
20	25	5	35	30	15	15	4164	4158	999	998
35	40		50	45				4147		995
45	50		60	55				4144		993
65	70		80	75				4144		989

In order to maintain a minimum driving force to the system, we consider that the difference in temperature between concentrate and distillate must not be lower than a threshold value, so as to guarantee a reasonable mass transfer. Of course, the higher the mass flux through the membranes, the higher the flow of this cooling stream to maintain the distillate temperature at a given preset value. This is a technically simple solution, which assumes that water stream is available. In other cases, cooling units might be used at a higher investment and energetic costs.

## 2.3 Modeling procedure

### 2.3.1 Membrane module analysis

The mass flux in MD can be described with the following equation as discussed in **Chapter 4**:

$$J_w = B(P_{Fm} - P_{Dm}) \quad \text{Eq. 5-1}$$

Where  $P_{Fm}$  and  $P_{Dm}$  are vapor pressures at the membrane surface of the feed and permeate sides, respectively. The calculation of the parameter B depends upon the membrane characteristics. B can be calculated by Knudsen diffusion model (**Eq. 5-2**) if  $r < 0.5\lambda$ , where r and  $\lambda$  represent mean pore size and mean free path of water vapor, respectively [20].

$$B_k = \frac{2}{3RT} \frac{\epsilon r}{\tau \delta_m} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 5-2}$$

In the range,  $0.5\lambda < r < 50\lambda$ , Knudsen-molecular diffusion model has been suggested for calculation of B.

$$B = \left[ \frac{3\tau \delta_m}{2\epsilon r} \left( \frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} + \frac{\tau \delta_m}{\epsilon} \frac{Pa}{PD} \frac{RT}{M} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 5-3}$$

Where	$PD = 1.895 \times 10^{-5} \times (T)^{2.072}$
	$Pa = 101325 Pa$
	$\pi = 3.14159$
$\delta_m$	Membrane thickness (m)
$\varepsilon$	Porosity
$r$	Average pore size (m)
$\tau$	Tortuosity factor
$M$	Molecular weight of water (kg/mol)
$R$	Universal gas constant (J/mol.K)
$T$	Average membrane temperature (K)

The membrane characteristic parameter  $B$  is slightly dependent on the experimental conditions. We calculated the  $B$  values for the two membranes that consider use in the present study, by using the characteristics as given by the supplier or by the authors of the paper (for the PVDF membrane). The computed  $B$  value for the Accurel and the PVDF membranes considered in the present chapter were  $8.81 \times 10^{-8}$  and  $13.1 \times 10^{-8}$  kg/m<sup>2</sup>.s.Pa whereas the values derived from the experimental data (flux versus temperature difference) are  $15.3 \times 10^{-8}$  and  $57,5 \times 10^{-8}$  kg/m<sup>2</sup>.s.Pa, respectively. The computed values are quite different from the experimental ones, especially for the PVDF membranes. The origin of the difference may be diverse but two main reasons may be invoked to explain this quite large difference:

The temperature sensors used in our experiments are located at the entrance and exit of the feed and distillate channels, i.e. outside the membrane module and there might be a difference between the measured temperature and the actual ones, though we used an average of the entrance and exit values in our data analysis. These temperatures are however those an operator would be able to measure and correlate to the flux measurements.

**Equations 5-2** and **5-3** require the knowledge of the porosity, tortuosity and actual thickness of the separating part of the membranes, and as for an example the porosity of the membrane is measured across the whole section, averaging zones where the pores are small and zones of larger pores, this may introduce a bias and give a larger value for  $B$  than the actual one.

We have run the calculation using both the experimental and the computed values for  $B$ , and found that the trends and the major conclusions drawn from the results being similar, we have finally decided to present the results obtained with the experimental values for  $B$ .

The water vapor pressure vs. temperature relationship is given by the Antoine equation **[15]**:

$$P_{F m/D m} = \exp\left(23.2 - \frac{3816.44}{(T_{F m/D m} + 273.15) - 46.13}\right) \quad \text{Eq. 5-4}$$

$T_{F m}$  [°C] and  $T_{D m}$  [°C] are the feed and permeate temperatures, respectively at the membrane surface.

The mass flux can be calculated by combining [Equations 5-1 to 5-4](#):

From the knowledge of the flux, the required membrane area  $S$  can be calculated as follows:

$$S = \frac{Q_F \times \varphi \times 1000}{J_w \times 3600} \quad \text{Eq. 5-5}$$

The total heat flux through the membrane,  $P_{tot}$ , is governed by two mechanisms: 1) conduction across the membrane material and its gas filled pores ( $P_{c tot}$ ), and 2) latent heat associated to the water vapor molecules ( $P_v$ ). Therefore, the net heat flux transported through the membrane can be expressed as follows:

$$P_{tot} = P_{c tot} + P_v \quad \text{Eq. 5-6}$$

The total heat transferred through the membrane per cubic meter of distillate produced,  $W_{tot}$  [kWh/m<sup>3</sup>] is determined by:

$$W_{tot} = \frac{P_{tot}}{\varphi \cdot Q_F} \quad \text{Eq. 5-7}$$

The enthalpy balance on the feed compartment is:

$$Q_F \cdot \rho_F \cdot C_{p F} \cdot T_{F a} + P_{internal} = (1 - \varphi) Q_F \cdot \rho_r \cdot C_{p r} \cdot T_{F a} + P_{c tot} + P_v \quad \text{Eq. 5-8}$$

Where  $P_{c tot}$ ,  $P_v$  and  $P_{internal}$  are the total conductive heat flux, evaporative heat flux and power to be supplied to the membrane module (in Watt) to keep it running, respectively.  $\rho_F$  and  $\rho_r$  indicate the feed and retentate densities in kg/m<sup>3</sup>.  $C_{p F}$  and  $C_{p r}$  denote feed and retentate specific heats in J/kg.K.  $Q_F$  equals to 1 m<sup>3</sup>/h of feed flow rate considered in the simulation.  $\varphi$  is the recovery rate.

Identically, the heat balance on the distillate side is:

$$Q_{D i min} \cdot C_{p D i} \cdot \rho_{D i} \cdot T_{D i} + P_{c tot} + P_v = (Q_{D i min} + \varphi \cdot Q_F) \cdot C_{p D o} \cdot \rho_{D o} \cdot T_{D a} \quad \text{Eq. 5-9}$$

$T_{D i}$  and  $T_{D a}$  represent the distillate temperatures at the module inlet and outlet.  $C_{p D i}$ ,  $C_{p D o}$ ,  $\rho_{D i}$  and  $\rho_{D o}$  indicate the distillate specific heats and the distillate densities at the membrane inlet and outlet, respectively. Mass flux transferred though the membrane equals to  $\varphi \cdot Q_F$ . The minimum distillate flow rate ( $Q_{D i min}$ ) which allows maintaining  $\Delta T$  of  $T_{F a} - T_{D a}$  is calculated by solving [Eq. 5-9](#).

The latent heat flux ( $P_v$ ) used in equations for dilute solution is determined by:

$$P_v = \varphi Q_F \rho_F H_v \quad \text{Eq. 5-10}$$

The latent heat flux is transferred to the distillate by condensation. The heat of vaporization  $H_v$  varies on the evaporating temperature. It is a little easier to pass into vapor state when the water is already at 100°C. In the range of temperature 273–373 K, water latent heat of vaporization is expressed as below [13]:

$$H_v(T) = 1.7535T_{Fm} + 2024.3 \quad \text{Eq. 5-11}$$

$H_v$  and  $T_{Fm}$  are in kJ/kg and K, respectively.

The evaporative heat flux transferred through the membrane per cubic meter of produced distillate,  $W_v$  [kWh/m<sup>3</sup>] is defined as:

$$W_v = \frac{P_v}{\varphi Q_F} \quad \text{Eq. 5-12}$$

For one hollow fiber of length  $L$ , the internal radius  $r_1$  and external radius  $r_2$ , the conductive heat flux can be calculated by:

$$P_{c\ fiber} = \frac{2\pi\gamma L\Delta T(r_2 - r_1)}{\delta_m \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad \text{Eq. 5-13}$$

Where  $\Delta T$  is the temperature difference between feed and permeate sides and  $\gamma$  [W/m.K] is the thermal conductivity of the membrane used. Various models have been considered to calculate  $\gamma$ . In general the following expression is used [21]:

$$\gamma = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon)k_p \quad \text{Eq. 5-14}$$

Where  $k_p$  is the thermal conductivity of the material forming the membrane matrix and  $k_g$  is the thermal conductivity of the gas filling the membrane pores.

The membrane surface of a fiber is determined as below:

$$S_{fiber} = 2\pi r_1 L \quad \text{Eq. 5-15}$$

Knowing the required membrane area ( $S$ ) from Eq. 5-5 and the membrane area of a single fiber ( $S_{fiber}$ ), the number of hollow fibers required ( $N_{fiber}$ ) can be found:

$$N_{fiber} = \frac{S}{S_{fiber}} \quad \text{Eq. 5-16}$$

Therefore, a total conductive heat flux ( $P_{c\ tot}$  in Watt) is obtained from Eq. 5-13 and Eq. 5-16:

$$P_{c\ tot} = P_{c\ fiber} N_{fiber} \quad \text{Eq. 5-17}$$

The total conductive heat flux transferred through the membrane per cubic meter of distillate,  $W_{c\ tot}$  [kWh/m<sup>3</sup>] is determined by:

$$W_{c\ tot} = \frac{P_{c\ tot}}{\varphi Q_F} \quad \text{Eq. 5-18}$$

### 2.3.2 Energy to be supplied to the system

The DCMD module needs to be heated in order to compensate the heat loss by conduction and evaporation and to keep a preset average feed temperature ( $T_{F\ a}$ ). For a given inlet feed temperature and a determined recovery rate, this energy requirement per m<sup>3</sup> of distillate,  $W_{internal}$  [kWh/m<sup>3</sup>] is defined as below:

$$W_{internal} = \frac{P_{c\ tot} + P_v}{Q_F \cdot \varphi} - \rho_F \cdot C_{p\ F} \cdot T_{F\ a} \quad \text{Eq. 5-19}$$

An additional preheating energy has to be supplied to the feed in order to reach the desired temperature at the module inlet ( $T_{F\ a}$ ). For the DCMD system assuming no external heat exchanger, the external energy consumption per cubic meter of distillate is obtained by:

$$W_{external\ without\ exchanger} = \frac{Q_F \rho_F C_{p\ F} (T_{F\ a} - T_{F\ ini})}{\varphi Q_F} \quad \text{Eq. 5-20}$$

Of course, this term would vanish if the natural feed temperature were equal to the desired feed temperature. An average outdoor temperature of 15°C is assumed. In this case (without external heat exchanger),  $T_{F\ ini} = T_{ci} = 15^\circ\text{C}$ . The preheating energy supplied to the feed is changed when an external heat exchanger is added to the membrane distillation system. The preheating energy required in the presence of a heat exchanger is defined as below:

$$W_{external\ with\ exchanger} = \frac{Q_F \rho_F C_{p\ F} (T_{F\ a} - T_{c\ o})}{\varphi Q_F} \quad \text{Eq. 5-21}$$

Where  $T_{c\ o}$  denotes the cold fluid temperature at the outlet of the heat exchanger used.

The specific energy consumption per cubic meter of produced distillate,  $E_p$  [kWh/m<sup>3</sup>] is simply obtained by (equation 5-19 and 5-20 or 5-21):

$$E_p = W_{external} + W_{internal} \quad \text{Eq. 5-22}$$

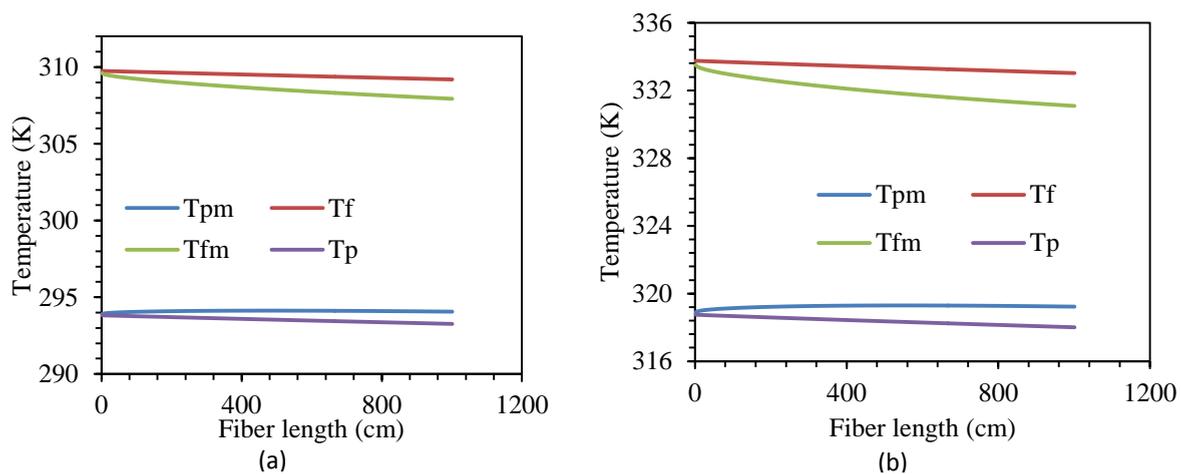
### 2.3.3 Heat exchanger

Many descriptions of DCMD involve the use of heat exchangers in order to recover part of the spare heat available in the streams flowing out of the MD unit. We therefore have considered this option and assumed that we could use it either on the retentate or on the distillate line. We have considered various surface areas for the heat exchangers adapted to the flow to be handled. The main design equations used for calculating the heat recovered through this device are presented in **Appendix 4**.

### 3. Results

#### 3.1 Identification of set conditions

Variation of temperature along and across the flow area within the fiber is the common condition encountered in MD. To identify the conditions under which the assumption of homogeneous temperature distribution across the module holds true, the temperature profiles on feed and permeate sides were generated by Aamer Ali under various temperature and hydrodynamic conditions. As expected, the temperature distribution along and across the fiber becomes more uniform with increase in feed flow rate for any combination of feed and permeate temperatures. However, it was noted that for low feed temperatures, it is relatively easy to achieve the conditions under which the temperature distribution in axial and radial directions can be approximated uniform. Bulk and surface profiles along the fiber corresponding to feed and permeate inlet temperatures of 308.15 K and 293.15 K, respectively have been shown in **Figure 5-3 (a)** and for feed and permeate inlet temperatures of 333.15 K and 318.15 K in **Figure 5-3 (b)**. Feed and permeate velocities were kept at 2.5 and 3 m/s respectively, for these conditions. It can be noticed that average temperature polarization both on feed and permeate sides remains less than 2K under these conditions. However, with increase in feed temperature, the corresponding velocity has to be increased beyond the realistic limits and the assumption of uniform temperature in radial distribution will not hold true. Therefore, the assumption of uniform temperature distribution in radial direction (no thermal polarization) can be assumed valid for low feed temperatures and high stream velocities and has been adopted for the rest of the present work. The effect of temperature polarization was incorporated by considering its value of 5K on each side.



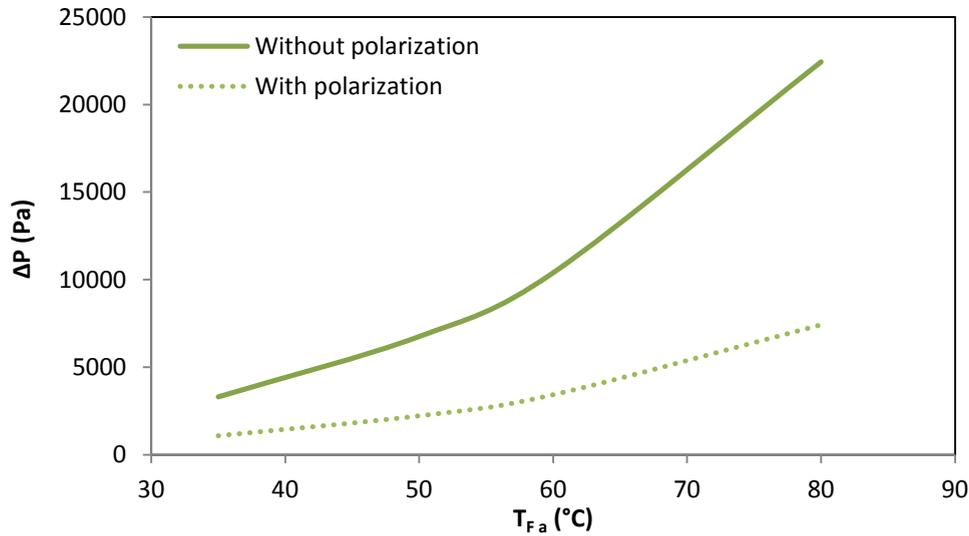
**Figure 5-3:** Temperature distribution on feed and permeate sides for corresponding stream velocities of 2.5 and 3.1 m/s, respectively (countercurrent).

#### 3.2 Temperature difference

When considering thermal polarization, the average feed temperature at the membrane surface is decreased and the average permeate temperature at the membrane surface is increased. When considering thermal polarizations, the average temperature difference

between feed and permeate sides then decreases whatever the recovery rate and average feed temperature.

### 3.3 Pressure difference

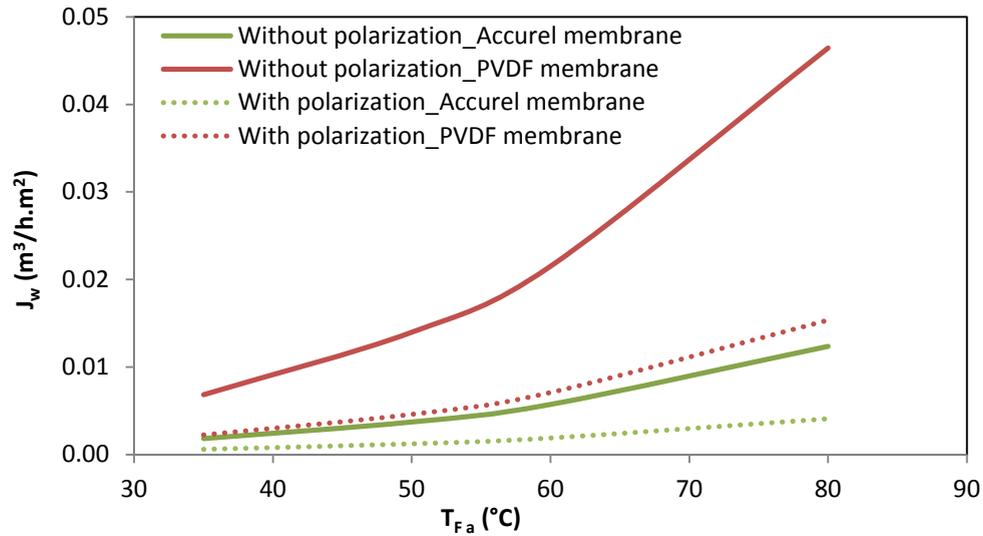


**Figure 5-4:** Vapor Pressure difference between feed and distillate sides as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization and with the presence of temperature polarization of 5 K on each side. The temperature differences are 15 K and 5 K for the DCMD systems assuming no thermal polarization and with the presence of thermal polarization, respectively.

The Eq. 5-4 shows that the average pressure of water vapor depends on its average temperature, the  $\Delta T$  reduction induces a decrease in pressure difference between feed and permeate sides whatever the recovery rate when considering thermal polarization.

### 3.4 Flux

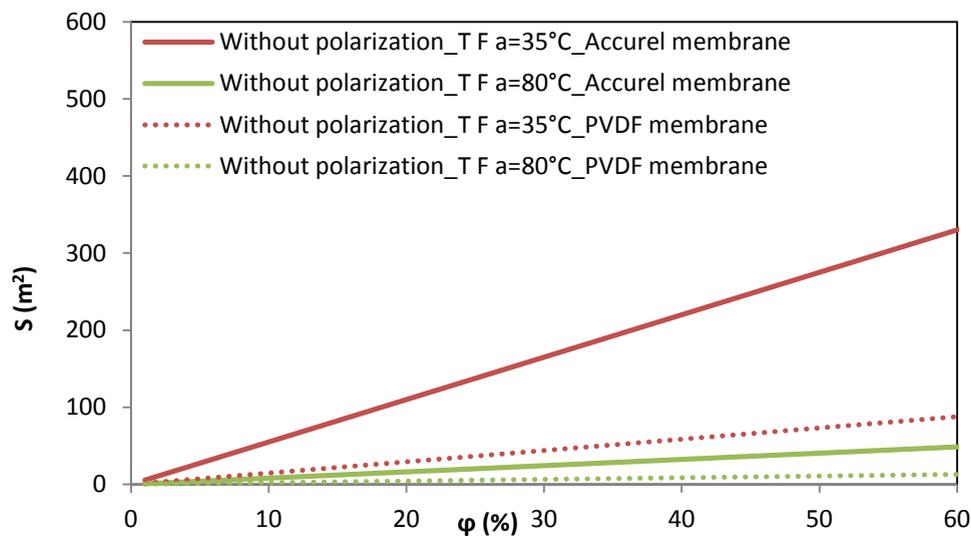
The flux calculated for PP and PVDF membranes according to the procedure described in section 2.3.1 is shown in Figure 5-5. We used the values for B derived from our experimental results or from the data published by Yang et al. The water flux transferred through the membrane pores is proportional to the partial pressure difference, as a result, it is 67% lower whatever the recovery rate and membrane type when considering a thermal polarization of 5°C (cf. Eq. 5-1). The increase in water flux at a higher average feed temperature (for a given temperature difference) is well known and is due to the changes in the vapour pressure with the temperature (cf. Eq. 5-1 and Eq. 5-4). When the average feed temperature is increased by 45°C, the water flux is about 7 times higher. The PVDF membrane fabricated by Yang et al. would produce a 73% higher flux than the Accurel one.



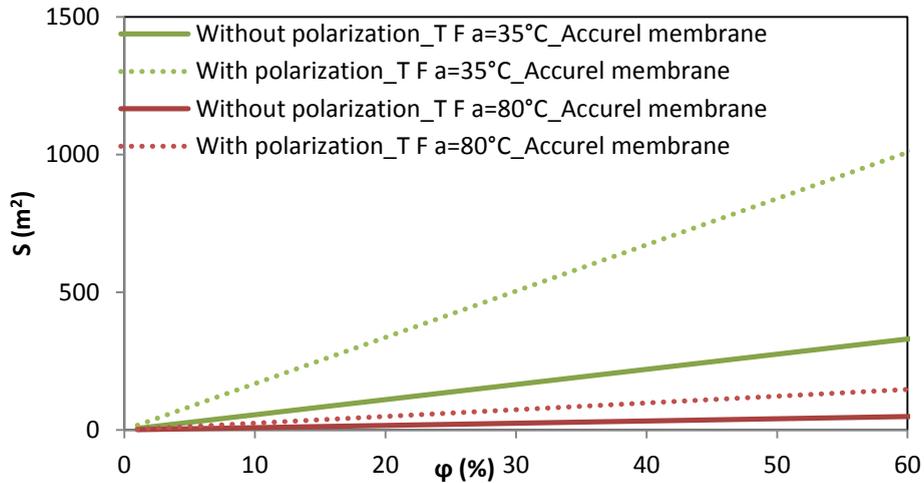
**Figure 5-5:** Water flux transferred through the membrane as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating with Accurel membrane/PVDF membrane ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T_{D_i} = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{D_a} = 20^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$ )

### 3.5 Membrane area

The membrane area requirement increases linearly with the recovery rate as expected within our assumptions. The surface required is very large as soon as the recovery exceeds 10 to 20%. Whatever the membrane type, it is 85% smaller when the average feed temperature ( $T_{F_a}$ ) is increased from 35 to 80 °C due to corresponding increase in flux. Processing fluids at mild temperatures is definitely not worthy and this justifies to consider pre heating steps.



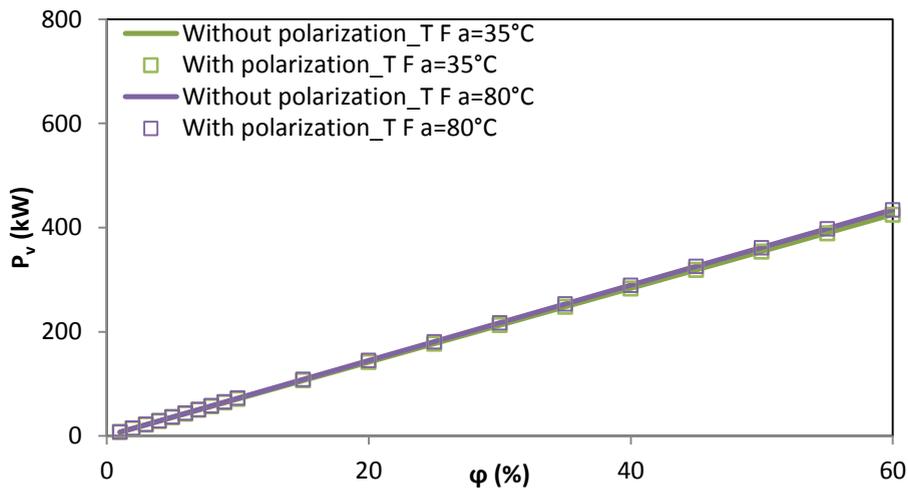
**Figure 5-6:** Membrane area as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization and operating with Accurel membrane/PVDF membrane at 2 average feed temperatures ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )



**Figure 5-7:** Membrane area as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of thermal polarization and operating with Accurel membrane at 2 average feed temperatures ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

For a given recovery rate and a determined feed flow rate ( $Q_F$ ), the required membrane area is almost tripled in the presence of a temperature polarization of  $5^\circ\text{C}$  because of the drop in actual temperature difference (cf. Eq. 5-5). These values of membrane areas are huge and clearly indicate the need for process improvement in terms of less temperature polarization and the development of high performance membranes specifically developed for MD (low thermal conductivity and high flux), as long as significant recovery rates are expected.

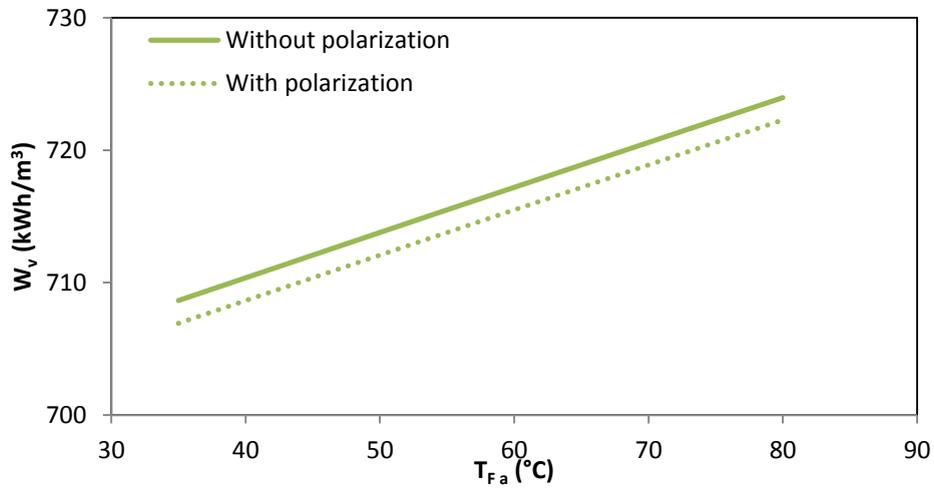
### 3.6 Latent heat flux (Eq. 5-10)



**Figure 5-8:** Evaporative power as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating at 2 average feed temperatures ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

For both studied cases (i.e. with and without considering thermal polarization), the evaporative heat flux (Figure 5-8) is slightly increased with the average feed temperature ( $T_F$

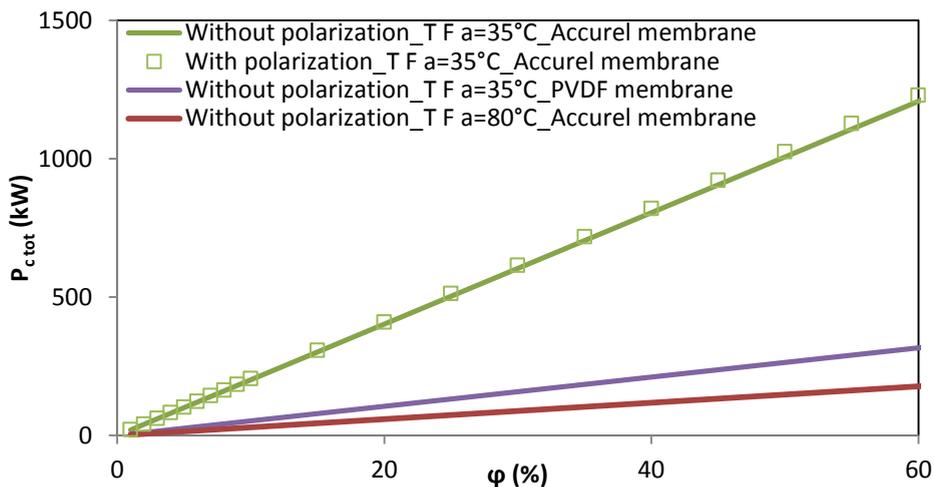
a) due to increase in heat of vaporization ( $H_v$ ) (Eq. 5-11). The evaporative power remains independent of the polarization, of course.



**Figure 5-9:** Evaporative heat flux per cubic meter distillate as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization and with the presence of temperature polarization ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

The specific heat flux transferred through membrane pores by evaporation is independent of recovery rate. Moreover, it slightly increases when the average feed temperature ( $T_{F a}$ ) is higher and is insignificantly reduced when considering thermal polarization, a can be seen in Figure 5-9.

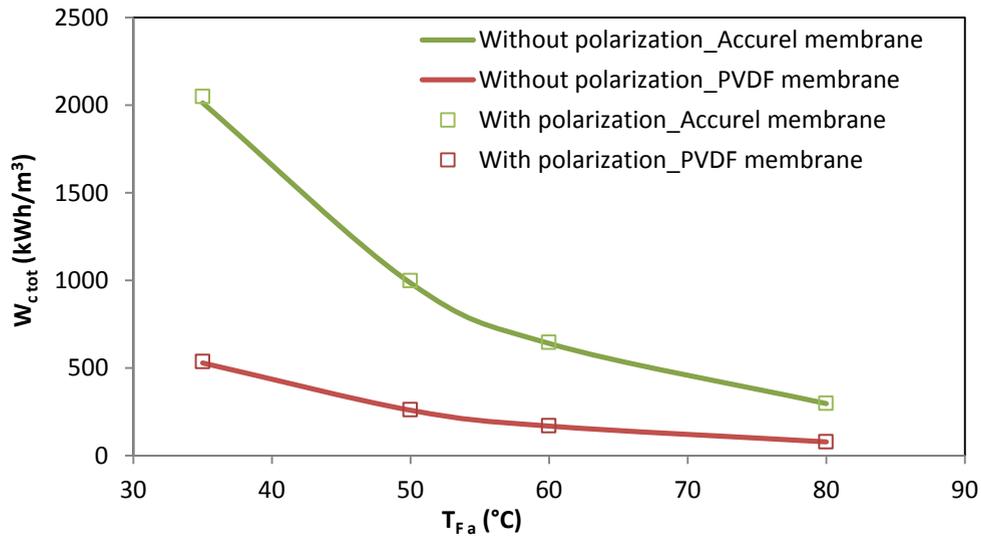
### 3.7 Total conductive heat flux (Eq. 5-17)



**Figure 5-10:** Total conductive heat flux as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating with Accurel membrane/PVDF one at 2 average feed temperatures ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

The conductive heat flux is proportional to the membrane area required. Accordingly, the conductive loss across the membrane is expected to be smaller when the PVDF membrane is used. Figure 5-6 and 5-7 illustrate that less membrane surface is needed when working at

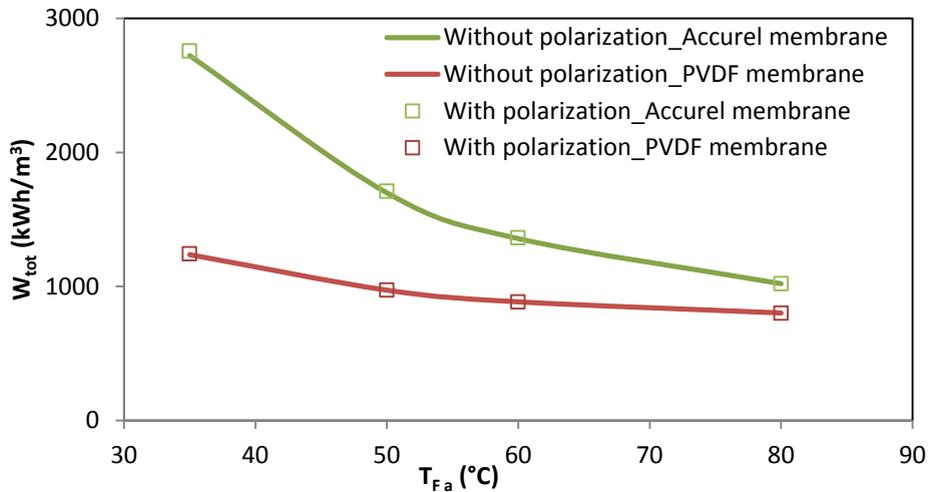
high average feed temperature. This leads to a much reduced conductive heat flux. The thermal polarization does not affect the total conductive power for a given recovery rate. We concluded that TP has contradictory effects which compensate each other: On one hand, it reduces the temperature gradient then the conductive flux density and on the other hand it induces the need of a larger surface: because the total heat flux by convection is the product of surface area by the heat flux density, this results remain almost unchanged.



**Figure 5-11:** Total conductive heat flux transferred through membrane pores per cubic meter distillate as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating with Accurel membrane/PVDF one ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

The total conductive heat flux transferred through membrane pores is independent of the recovery rate and is decreased when a higher average feed temperature is applied. The thermal polarization does not affect the total conductive energy. Moreover, the conductive loss across the membrane is decreased with the PVDF membrane giving a higher flux is used.

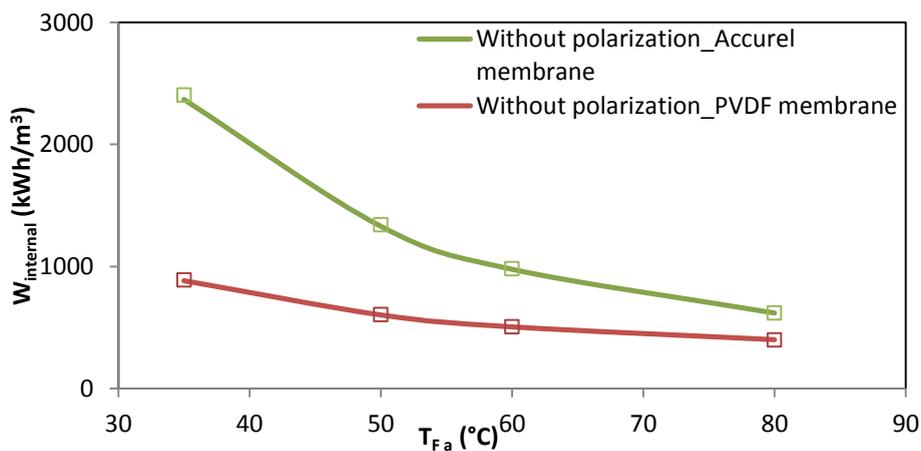
### 3.8 Total heat flux



**Figure 5-12** : Total heat flux per cubic meter distillate as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating with Accurel membrane/PVDF one ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

The total heat flux transferred through the membrane, typically 50 - 80% is consumed as latent heat for permeate production, while the remainder is lost by thermal conduction according to Khayet who does not specify the temperature and temperature difference he was considering [22]. We find here that the latent heat represents 26 – 71% and 57 – 90% of total heat for the DCMD system operating with the Accurel membrane and the PVDF one, respectively. The percentage increases with the increase in average feed temperature.

### 3.9 Internal energy requirement (Eq. 5-19)



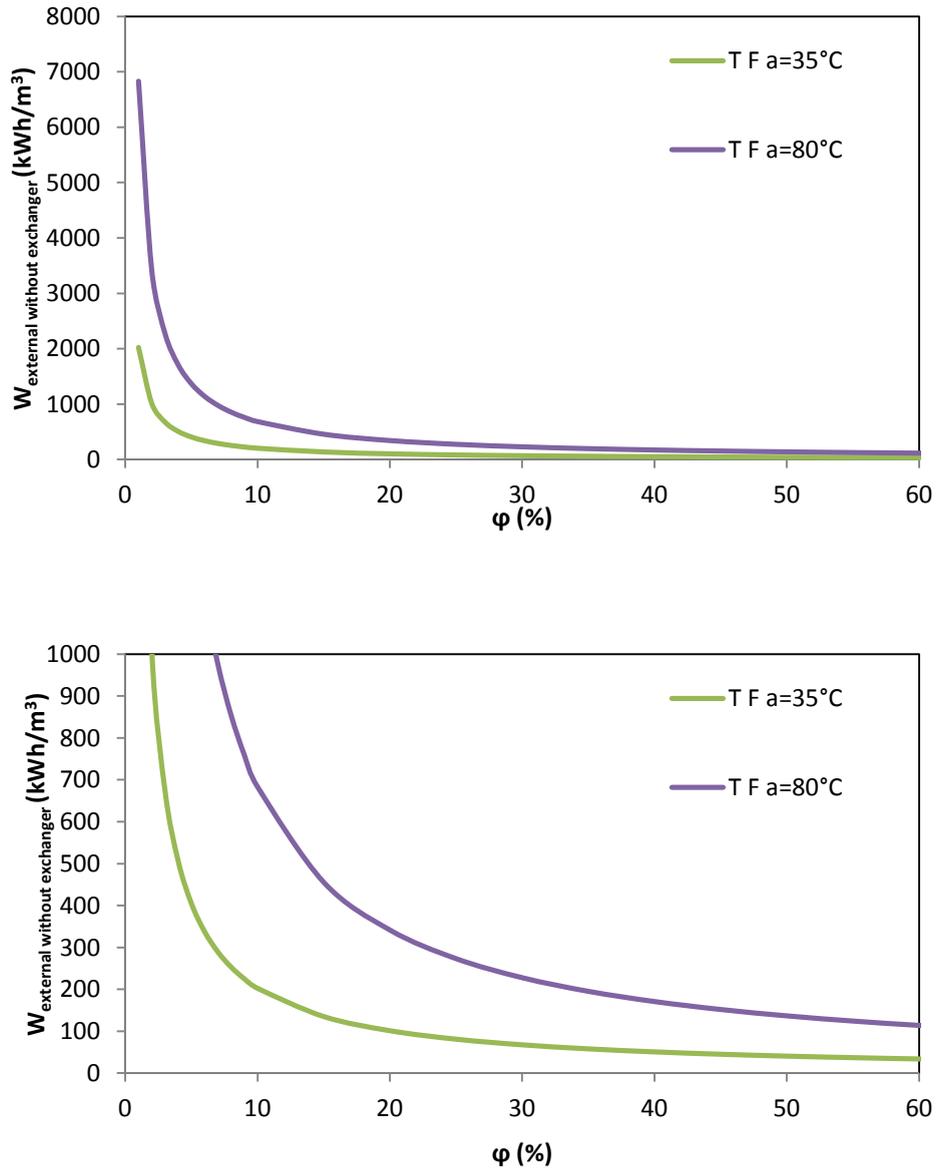
**Figure 5-13**: Internal energy to be supplied to the membrane module (Eq. 5-19) as a function of average feed temperature for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of temperature polarization and operating with Accurel membrane/PVDF one

For a given average feed temperature ( $T_{Fa}$ ), the specific internal energy needed to be supplied to the membrane module is found independent of the recovery rate. It decreases with the increase in  $T_{Fa}$  but increases slightly when considering the thermal polarization because of a

higher conductive heat flux. Working with a higher performance membrane, the DCMD system needs less internal energy due to the reduction in conductive flux.

### 3.10 External energy requirements

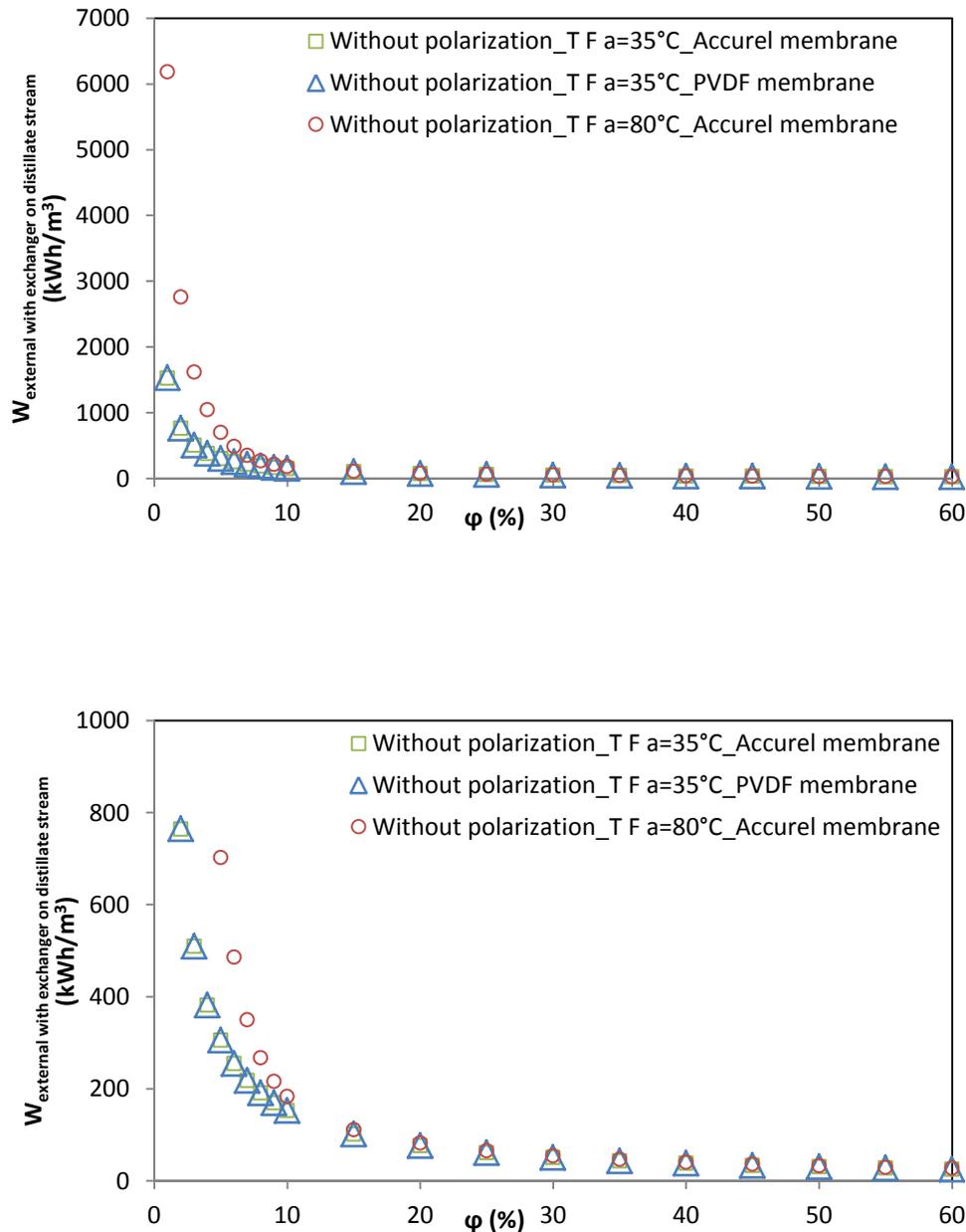
#### 3.10.1 DCMD system assuming no external heat exchanger (Eq. 5-20)



**Figure 5-14:** External specific energy to be supplied to the feed as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no external heat exchanger ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ) (Eq.5-20)  
(The lower panel is a blow up of the top panel)

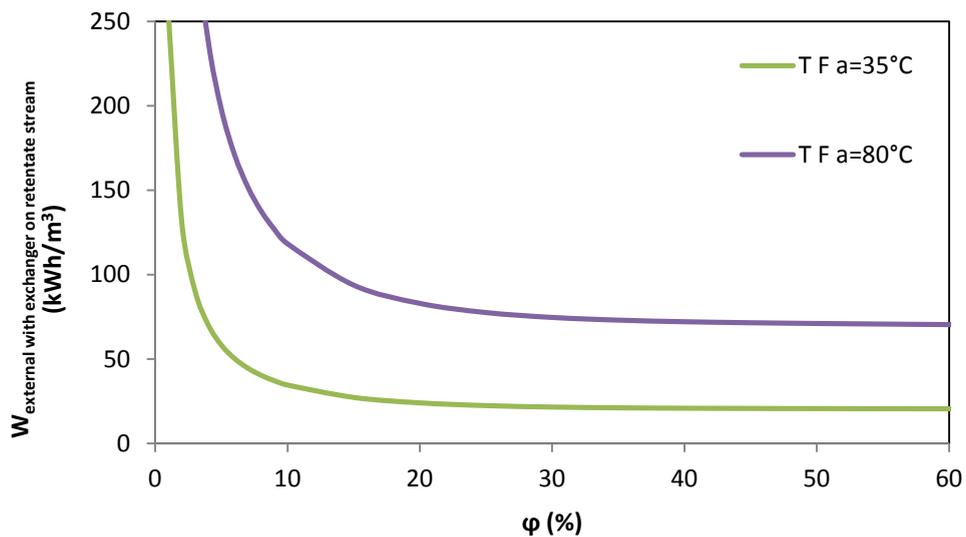
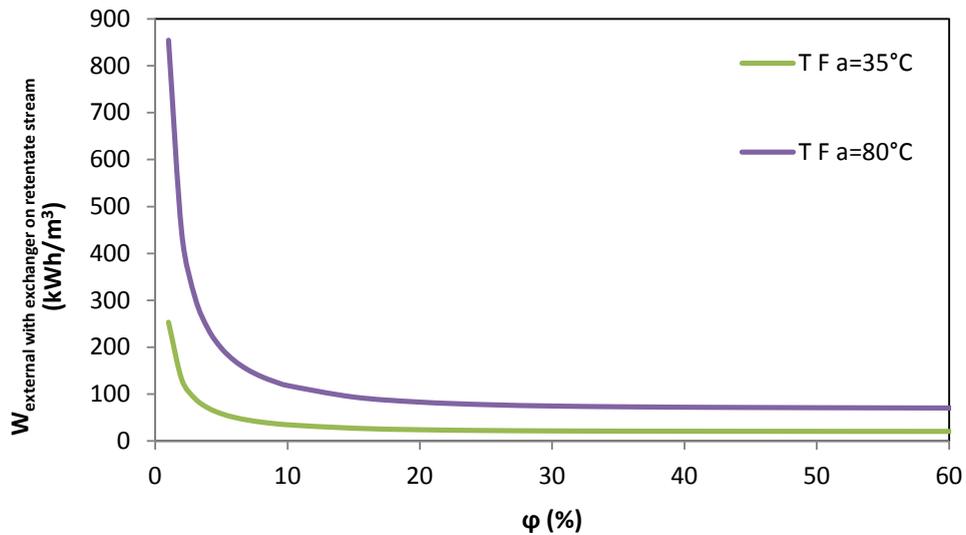
At low recovery rate, the whole feed stream has to be heated but only a small fraction is turned into distilled water. The system requires more preheating energy (3 times higher) at  $80^\circ\text{C}$  than at  $35^\circ\text{C}$ . The energy requirement becomes negligible while the recovery rate exceeds 20%. In both cases studied (with and without polarization),  $T_{F a}$  (the average feed temperature) and  $T_{F \text{ ini}}$  (the initial feed temperature) are identical.

### 3.10.2 DCMD system with the presence of an external heat exchanger (Eq. 5-21)



**Figure 5-15:** External energy to be supplied to the feed as a function of recovery rate when an external heat exchanger is used to recover the heat available in the **distillate stream** ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ ) (The lower panel is a blow up of the top panel)

Figure 5-15 shows the same calculation as figure 5-14, but assuming that a heat exchanger has been introduced on the distillate line. The comparison of **Figures 5-14** and **5-15** shows that the specific external energy is reduced at low recovery when an external heat exchanger is used to recover the heat available in the distillate stream. For recovery rates larger than 10%, this energy per volume of distilled water produced becomes negligible and is independent of average feed temperature while it varies with average feed temperature whatever recovery rate for the system assuming no external heat exchanger. In our conditions, using a heat exchanger has therefore an interest when the feed compartment is operated at high temperature, and is especially efficient at low recovery rates.



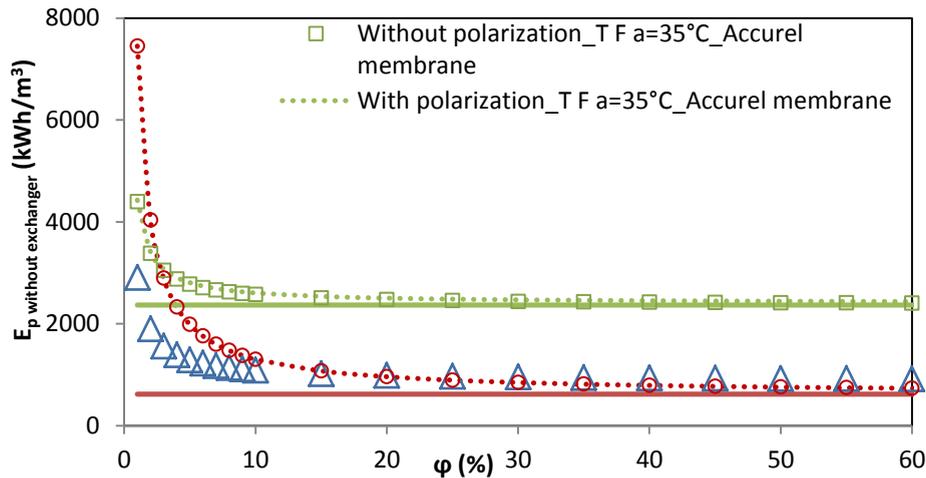
**Figure 5-16:** External energy to be supplied to the feed as a function of recovery rate when an external heat exchanger is used to recover the heat available in the **retentate stream** ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ ) (The lower panel is a blow up of the top panel)

The heat exchanger applied on the retentate stream (**Figure 5-16**) has a higher efficiency compared to the one used on the distillate stream (**Figure 5-15**) particularly at low recovery rates. This can be understood since the fluid exiting from the feed side of the module is warmer than the one from the distillate side. Therefore, the external energy requirement is much reduced at low recovery when the heat recovery is applied on retentate stream. The external heat exchanger used on the distillate stream is more efficient at very high recovery rate because of higher heat flux transferred through membrane pores.

### 3.11 Specific energy

#### 3.11.1 DCMD system assuming no external heat exchanger

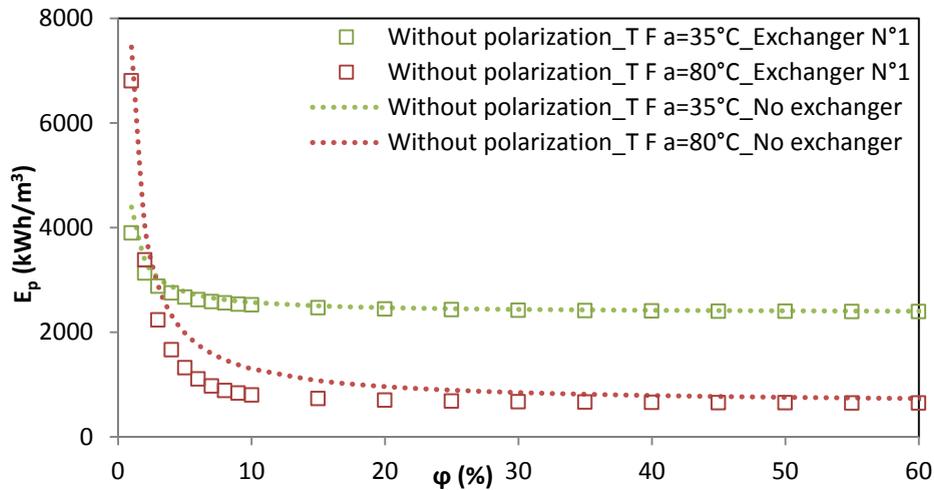
We have now everything needed to calculate the specific energy required (Eq. 5-22) to run the system in the conditions we have set so far. The total specific energy (Eq. 5-22) is plotted as a function of recovery rate gives curves which are typically represented in Figure 5-17:



**Figure 5-17:** Specific energy requirement as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of thermal polarization and operating with Accurel membrane/PVDF one at 2 averages feed temperatures when an external heat exchanger is not used ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ) (Green and red solid lines represent the internal energies at 35°C and 80°C, respectively)

The specific energy demand decreases with the increase in average feed temperature except at very low recovery rate. It decreases sharply with the recovery rate until c.a. 10% because in this range of recovery rate, the energy to warm the whole stream from ambient temperature to the module inlet temperature is a significant fraction of the total energy requirement. For large recovery rates, it remains almost constant. The horizontal lines represent  $W_{int}$ , and by comparison to the dotted lines, one can appreciate the cost of preheating the feed to a given temperature, as a function of the recovery rate. This graph shows that it is more profitable in terms of energy to pre heat the feed to a high temperature, provided that the recovery is set beyond a few percent. The results show that there is almost no difference in energetic performances between accounting for and neglecting the thermal polarization for a given recovery rate because to produce a given quantity of distillate (a given recovery rate), the increase in membrane surface nearly compensates the temperature difference in generating conductive heat flux. As expected, the DCMD system requires much less specific energy when a high performance membrane is used. This is due to the reduction in conductive heat flux.

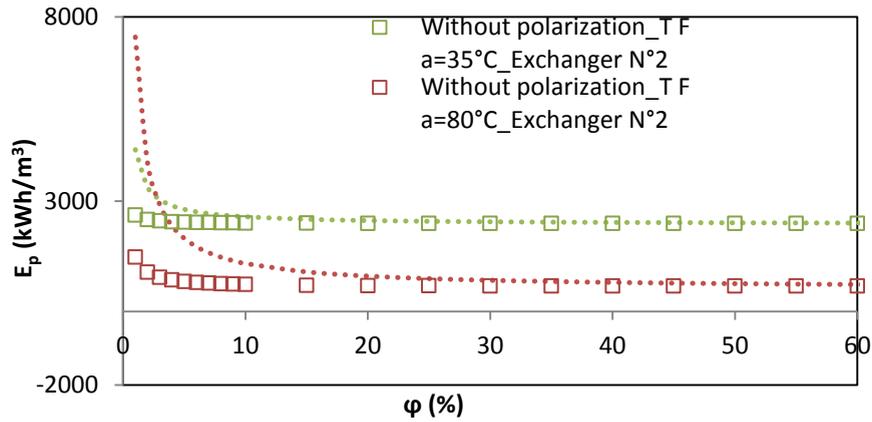
### 3.11.2 DCMD system with the presence of an external heat exchanger



**Figure 5-18:** Specific energy as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no external heat exchanger/with the external heat exchanger used to recover the heat available in the distillate stream and operating with Accurel membrane when the temperature polarization is not considered ( $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ ,  $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T_{D_a} = 20^\circ\text{C}$  and  $65^\circ\text{C}$  for  $T_{F_a} = 35^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$ , respectively)

As in any thermal process, one searches to recycle heat fluxes by using heat exchangers to transfer heat from exiting stream into feed flows. In membrane distillation, two options (at least) can be considered: one to connect the retentate which exits from the module to the feed stream entering the module (case N°2 in the present work) and the other one using the distillate stream to pre-heat the feed (case n°1 in the present work).

As can be seen in **Figures 5-18** and **5-19**, based on the flow sheets N°1 and N°2 respectively, the impact of using a heat exchanger decreases when the recovery rate increases. A comparison between **Figures 5-18** and **5-19** clearly shows the advantage of plugging the heat exchanger on the retentate line, which enters the heat exchanger at a higher temperature. The flow of retentate would obviously decrease as the recovery increases, but this should not impact the final energy demand since at high recovery rate, we observe a limited impact of the presence of a heat exchanger, since the pre heating energy becomes negligible compared to the heat needed to keep the temperature in the MD module at a pre-set temperature.

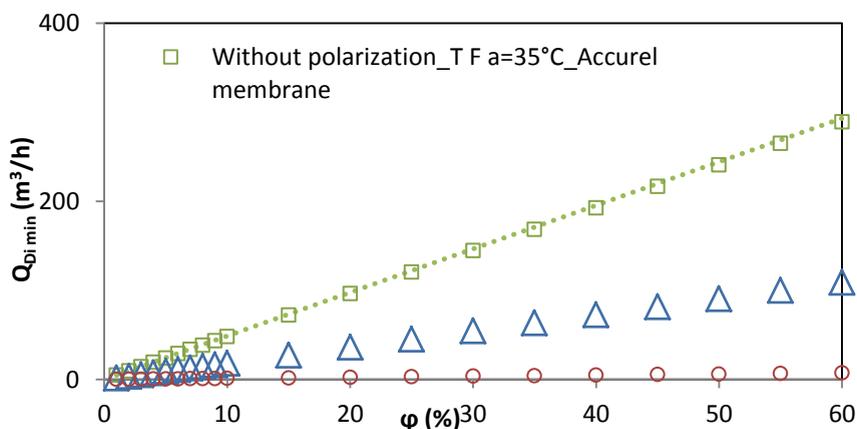


**Figure 5-19:** Specific energy as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no external heat exchanger/with the external heat exchanger used to recover the heat available in the retentate stream and operating with Accurel membrane when the temperature polarization is not considered ( $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ ,  $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T_{D,a} = 20^\circ\text{C}$  and  $65^\circ\text{C}$  for  $T_{F,a} = 35^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$ , respectively)

Overall, the specific energy remains quite high, compared to other water distillation processes; such multi effect distillation ( $70 \text{ kWh/m}^3$ ) or to RO ( $3 \text{ to } 7 \text{ kWh/m}^3$ ). Even when abundant sources of hot feed is available, the implementation of a heat exchanger, especially on the retentate line may prove profitable only to allow an operation at low recovery rates, while keeping the specific energy demand low. This is one important conclusion here that beyond recovery rates in the range 20-30%, the implementation of a heat exchanger would have negligible impact on the energetic demand of the process.

### 3.12 Minimum distillate flow rate

The minimum permeate flow rate ( $Q_{D,i \text{ min}}$ ) which allows maintaining a given average temperature difference between the feed and permeate sides is determined by using [Eq. 5-9](#).



**Figure 5-20:** Minimum distillate flow rate as a function of recovery rate for DCMD systems assuming no thermal polarization/with the presence of thermal polarization and operating with Accurel membrane/PVDF membrane ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

The minimum distillate flow rate (which is an indicator of the amount of energy that would be needed to cool the distillate compartment) increases with the recovery rate because of a

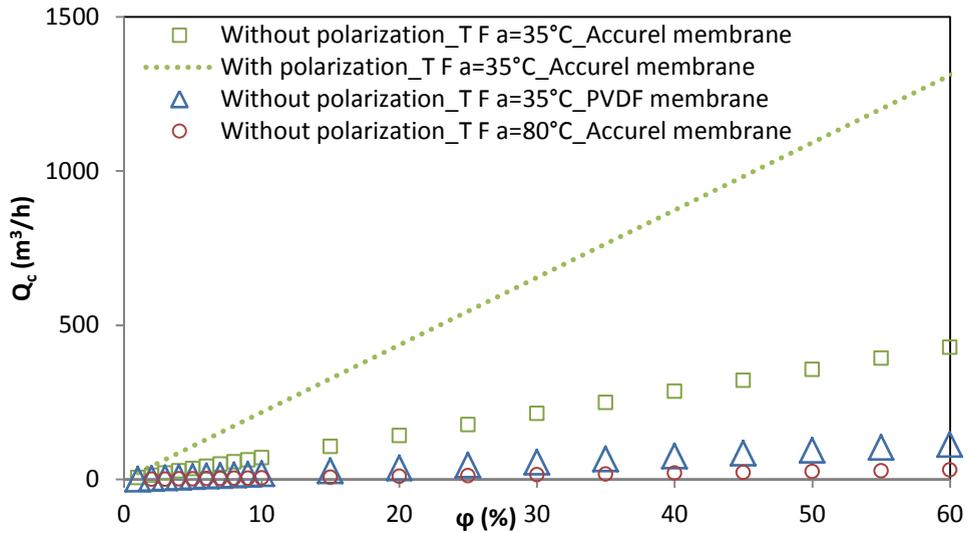
higher heat flux transferred through the membrane pores. It is reduced (97% smaller) while the average feed temperature is increased from 35 to 80 °C and this is directly linked to the smaller surface area needed at high temperature. For a given recovery rate, this reduction is mainly due to the reduction in conductive flux since the membrane area is less at higher feed temperature, when the latent heat only slightly changed. The part played by the temperature polarization is interesting since it appears that the system needs the same distillate flow rate whether the temperature polarization is considered or not. In fact, for a given recovery rate, the transfer of latent heat is almost the same, whether polarization is important or not. As described in [Eq. 5-13](#), the heat transported by conduction depends on the product of the difference in temperature by the membrane area. The effect of the temperature polarization is to decrease the former and increase the latter, both effects compensating each other.

In any case, keeping the distillate compartment at a reasonably low temperature compared to the feed temperature would need unrealistic volumes of cool water (or their equivalent in electric power to operate a heat pump) unless the feed stream is maintained at quite a high temperature and, of course, the membrane used is a high performance one. Therefore, cooling the distillate compartment can be one of the factors limiting the recovery rate when operating a DCMD unit, though this aspect of the process is often overlooked in the literature.

### 3.13 Recycling flow rate

Aamir Ali's model shows that running the system at high Reynolds number of feed, a single average temperature can represent the whole compartment conditions on both sides of membrane. Therefore, a recycling pump is used on feed side in order to increase the feed Reynolds number ( $Re_f$  of 2000 is considered in this paper). Moreover, the circulation of hot retentate stream allows homogenizing the feed compartment, reducing the internal energy requirement and giving a good mass transfer.

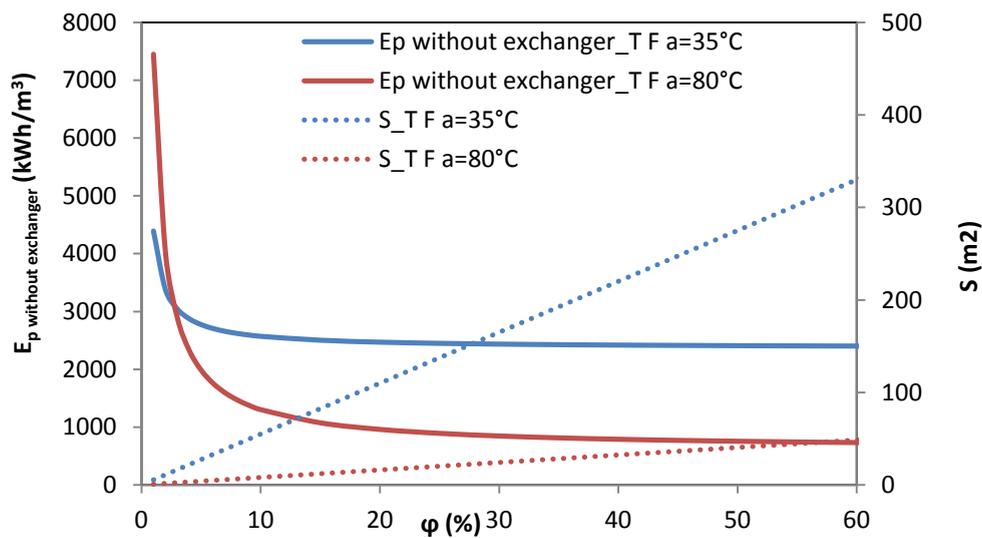
$$Q_c = \frac{N_{fiber} Re_f \mu_r \pi r_1^2}{2 \rho_r r_1} - Q_F \quad \text{Eq. 5-23}$$



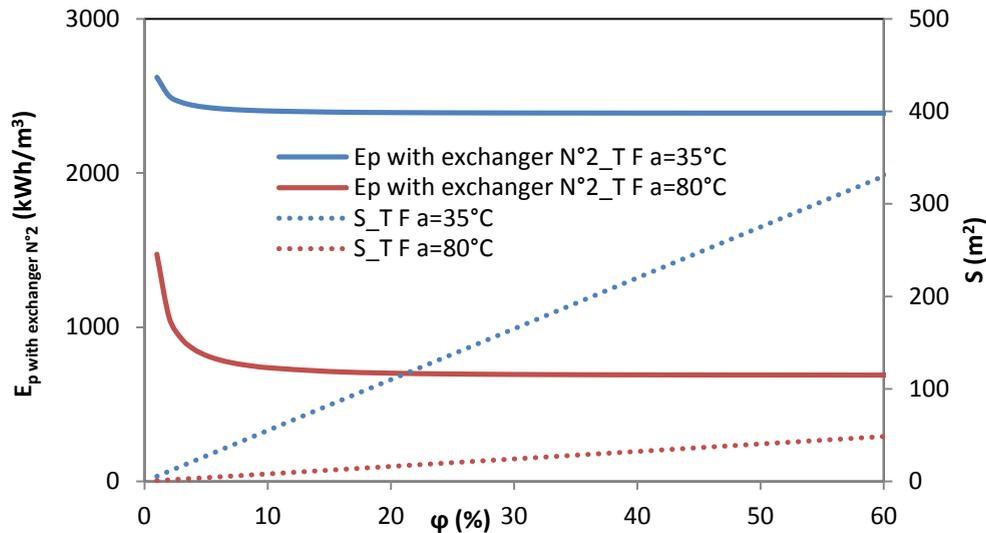
**Figure 5-21:** Recycling flow rate in the feed compartment allowing having a  $Re_f$  of 2000 ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ )

After considering thermal polarization, the recycling flow rate is increased to eliminate this temperature polarization located near membrane surface. This flow rate increases with recovery rate. For a given feed Reynolds number, it is reduced by using the PVDF membrane fabricated by Yang et al. due to a smaller fiber diameter. The recycling flow rate decreases when a higher average feed temperature is applied because the feed viscosity is reduced to maintain the  $Re_f$  of 2000.

#### 4. Discussion



**Figure 5-22:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is not used ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{Di} = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{Fini} = 15^\circ\text{C}$ )



**Figure 5-23:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is used to recover the heat available in the **retentate stream** ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{D_i} = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{F_{ini}} = 15^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ )

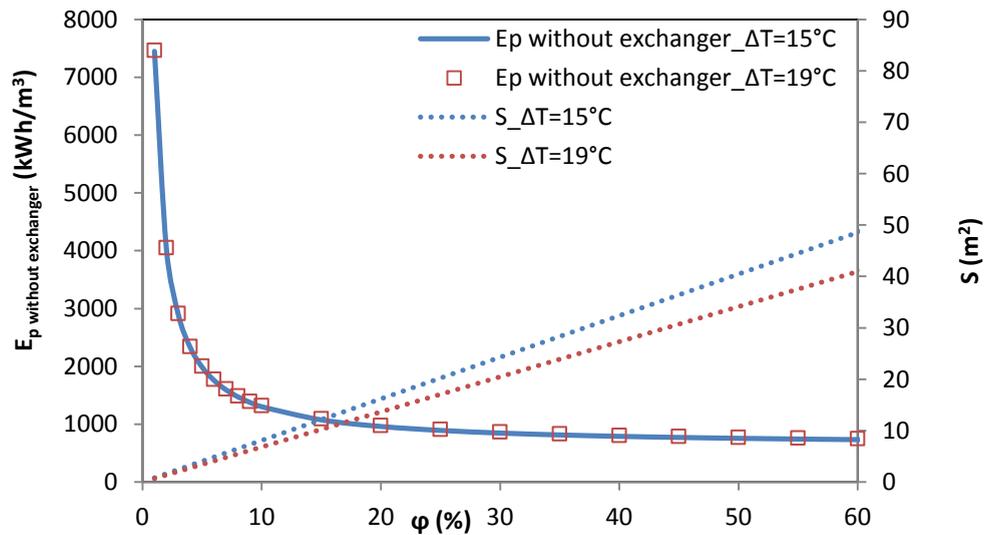
**Figure 5-20** illustrates that the system needs less minimum distillate flow rate and less membrane area (i.e. less investment cost) at low recovery rate. On another hand, the higher the recovery rate, the lower the specific energy requirement. The trade-off obviously would depend on the cost of energy and materials and it is definitely case-specific. It is beyond the scope of the present study to set the exact operating point, as this would require the knowledge of the cost of membrane and of the energy. It is clear on **Figure 5-22** and **Figure 5-23** that this point drifts towards higher recovery rates for warmer feeds. As expected, the best operation condition is running the system at high average feed temperature, but operating at a low recovery would prove very inefficient from an energy point of view.

Since, as mentioned earlier, the specific energy required to preheat a feed from an ambient temperature to a given feed temperature is independent of the recovery rate, the shape of the curves presented in **Figure 5-22** and **Figure 5-23** show that it would not be worth preheating the feed if the recovery rate were to be low (lower than c.a. 20%).

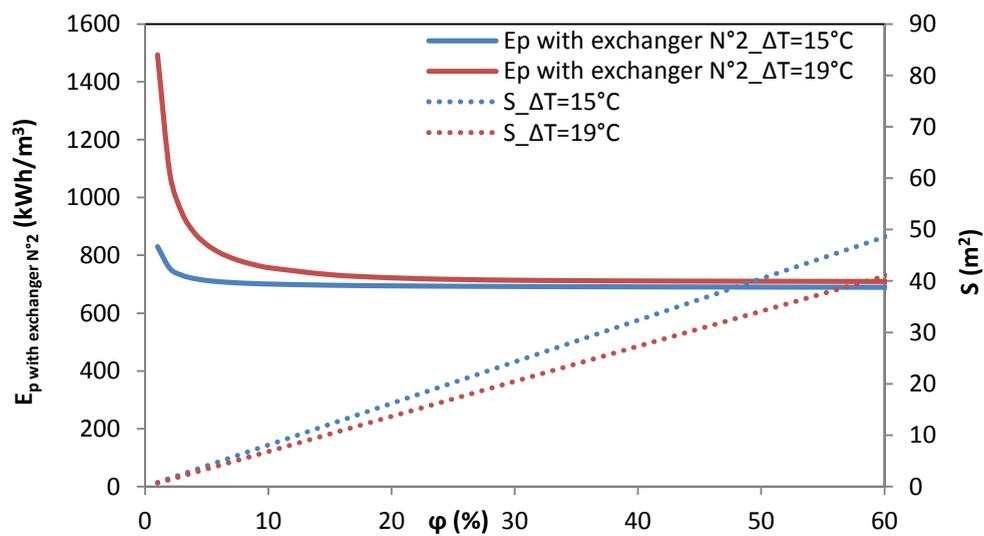
As can be seen in **Figure 5-22** and **Figure 5-23**, operating at an increasing recovery rate influences the specific energy and the membrane surface area (or the distillate flow) in opposite directions. Therefore there must be a trade-off, which depends on the price of membranes unit surface and of the kWh, which in terms depends on the local conditions and market. The conclusion of that particular graph is that using a high performance membrane would necessarily move the optimum operating point to the right hand side of the graph i.e. towards higher recovery rates.

All along this work, we have assumed one temperature difference between the two sides of the membrane ( $\Delta T=15^\circ\text{C}$ ). We took this option just to simplify our calculations and limit the number of explored parameters to those which are usually less investigated. We anticipate

that increasing this  $\Delta T$  would reduce the membrane area and hopefully the distillate cross flow, but from our first simulations we found that the general conclusions of this work would hold true. This can be seen in figures 5-24 and 5-25, where we report the specific energy and required membrane area calculated using either  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$  or  $19^\circ\text{C}$ , all other parameters being kept the same. We can see whereas there are some changes in the values reported, the trends are similar.

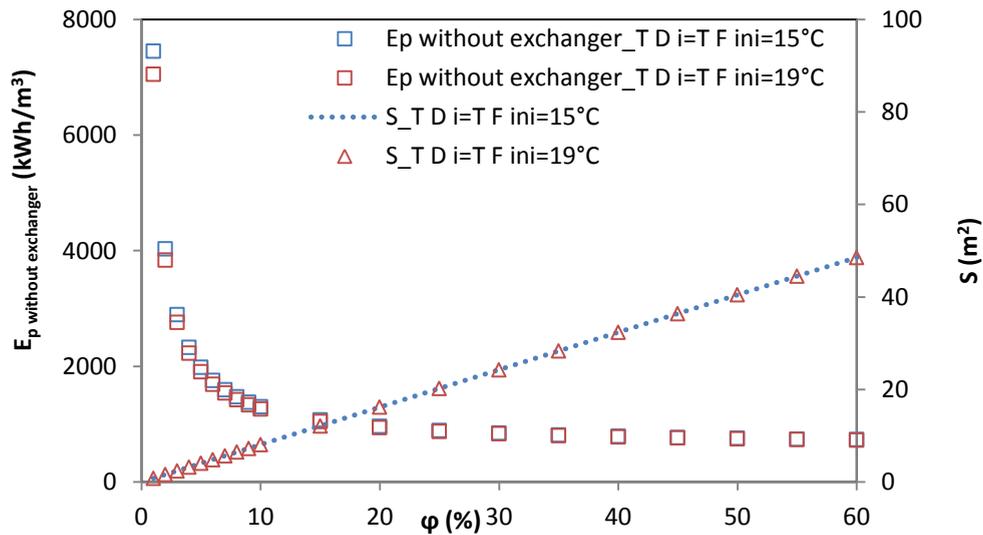


**Figure 5-24:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is not used ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T_{F_a} = 80^\circ\text{C}$ ,  $T_{D_i} = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{F_{ini}} = 15^\circ\text{C}$ )

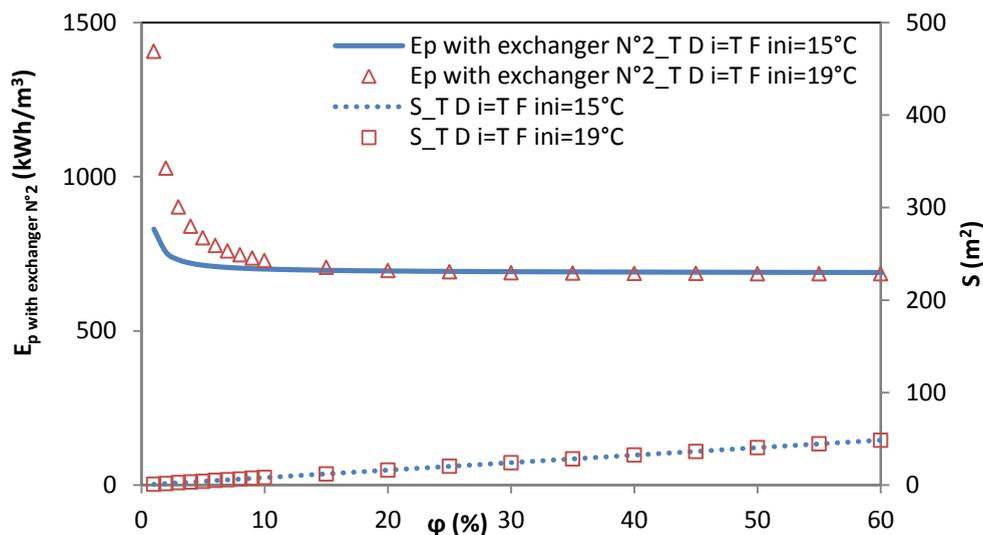


**Figure 5-25:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is used to recovery the heat available in the **retentate stream** ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T_{F_a} = 80^\circ\text{C}$ ,  $T_{D_i} = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{F_{ini}} = 15^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ )

A similar comment can be made about the assumption of an average ambient temperature of 15°C. As for an example, **Figure 5-26** et **5-27** show a comparison of the data computed assuming an ambient temperature either at 15°C (as in the previous sections) or at 19°C, all other parameters being kept the same. We can see that changing this assumption has little impact of the absolute values, neither on the trends observed.



**Figure 5-26:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is not used ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{Fa} = 80^\circ\text{C}$ )



**Figure 5-27:** Specific energy consumption and membrane area as a function of recovery rate for DCMD assuming **no thermal polarization** and operating with **Accurel membrane** when an external heat exchanger is used to recover the heat available in the **retentate stream** ( $Q_F = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_{Fa} = 80^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{exchanger}} = 1 \text{ m}^2$ )

Another important assumption we made is the uniform temperature along the module main axis. Basically, the simulations run by Ali show that these assumptions are valid for a range of feed and distillate flows such that the Reynolds number is larger than 1000 in our system. This assumption makes calculations way much simpler and allows to manipulate a lot of parameters and to offer an overview on this process. Would we run a process at lower cross flows, this temperature would not be constant anymore and a more refined study would be necessary to describe the system. However, for a system operated in a counter current mode, and considering the small variation in partial pressures and evaporation heat with the temperature, the figures would be expected to change only slightly.

## **5. Conclusion**

We have considered DCMD using a hollow fiber module coupled with an external heat exchanger, an external heating system and an internal energy source in the membrane module. This system is simulated in order to evaluate the thermal energy requirement as a function of the recovery rate, i.e. the ratio between the amounts of distilled water produced by the amount of feed processed. The influence of the temperature polarization on the energy consumption is considered.

When considering situations where the feed stream has to be heated, we find that the specific energy required producing a given amount of distilled water decreases sharply when the recovery rate increases from 0 to c.a. 20%. This level of specific energy obviously decreases when the DCMD is operated at high feed temperature and with a high performance membrane, as this has been pointed out in previous studies. We find that, from an energetic point of view, there is clear advantage at heating the feed fluids to a high temperature assuming that the recovery rate is larger than a few percent.

Our results show that for a given recovery rate, the specific energy requirement of DCMD is only slightly dependent on “thermal polarization”. This is explained as TP increases the membrane surface area needed to produce a given amount of distilled water, and at the same time decreases the temperature gradient which is the driving force for heat conduction through the membranes. In our conditions, both phenomena balance each other almost exactly.

We also find that a heat exchanger is more efficient if implemented on the retentate line better than on the distillate. The impact of using a heat exchanger is however limited in the range of recovery rates for which the energy required for pre heating the feed is significant compared to the total energy needed by the process, i.e. in the range between 0 and 20% in our conditions.

One of the issues which are often overlooked in academic studies is the need for keeping the distillate compartment at a low temperature. It may seem awkward to rely on the use of an open stream of cool water. We took this option since operating a heat pump to cool the compartment down is un realistic both technically and financially. However, the simulation leads us to the conclusion that a huge reduction in the need for cooling is obtained as soon as

the feed temperature is high (80°C in our case) while the average temperature difference between feed and distillate compartments is kept at a reasonable 15°C.

A similar conclusion is reached when it comes to consider the membrane area which is requested to produce the expected flow of distilled water: Mild feed temperature, low quality membrane and temperature polarization lead to enormous surface of membranes compared to the amount of distilled water produced.

## Nomenclature

### Abbreviations

AGMD	Air Gap Membrane Distillation
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
DTML	Logarithmic mean temperature difference
GOR	Gained Output Ratio
LEP	Liquid Entry Pressure
MD	Membrane Distillation
NUT	Number of transfer units
PP	Polypropylene
PVDF	PolyVinylidene Fluoride
SGMD	Sweeping Gas Membrane Distillation
TP	Temperature polarization
TSGMD	Thermostatic Sweeping Gas Membrane Distillation
VMD	Vacuum Membrane Distillation

### Latin letters

<i>Symbol</i>	<i>Definition</i>	<i>Unit</i>
B	Channel width	m
B	Membrane characteristic parameter	kg/m <sup>2</sup> .s.Pa
B <sub>k</sub>	Membrane characteristic parameter calculated by Knudsen diffusion model	kg/m <sup>2</sup> .s.Pa
C <sub>pDi</sub>	Distillate specific heat at the module inlet	J/kg. K
C <sub>pDo</sub>	Distillate specific heat at the module outlet	J/kg. K
C <sub>pF</sub>	Feed specific heat	J/kg. K
C <sub>pr</sub>	Retentate specific heat	J/kg. K
D <sub>eq</sub>	Equivalent diameter	m
e	Channel depth	m

E	Efficiency of the external heat exchanger used	
$E_p$	Specific energy consumption per cubic meter distillate	$\text{kWh/m}^3$
GOR	Gained Output Ratio	
$J_w$	Theoretical water flux transferred through membrane pores	$\text{kg/m}^2.\text{s}$
$h_c$	Convection coefficient of the cold fluid	$\text{W/K.m}^2$
$h_h$	Convection coefficient of the hot fluid	$\text{W/K.m}^2$
$H_v$	Water latent heat of vaporization	$\text{J/kg}$
K	Global heat transfer coefficient	$\text{W/m}^2.\text{K}$
$k_g$	Thermal conductivity of the gas filling the membrane pores	$\text{W/m.K}$
$k_p$	Thermal conductivity of the material forming the membrane matrix	$\text{W/m.K}$
L	Hollow fiber length	m
M	Molecular weight of water	$\text{kg/mol}$
$N_{\text{fiber}}$	Number required of hollow fibers	
$n_p$	Number of channel in parallel	
Nu	Nusselt number	
NUT	Number of transfer units	
$P_{c \text{ fiber}}$	Conductive heat flux of one hollow fiber	W
$P_{c \text{ tot}}$	Total conductive heat flux of hollow fibers	W
$P_{D \text{ m}}$	Water vapor pressure at the membrane surface of distillate side	Pa
$P_{D \text{ o}}$	Heat flux available at the distillate compartment outlet	W
$P_e$	Total power exchanged by two fluids in the heat exchanger	W
$P_{\text{external}}$	Preheating energy to be supplied to the feed	W
$P_{F \text{ m}}$	Water vapor pressure at the membrane surface of feed side	Pa
$P_{F \text{ o}}$	Heat flux available at the feed compartment outlet	W
$P_{\text{input}}$	Total input energy to be supplied to the system	W
$P_{\text{internal}}$	Power to be supplied to the membrane module	W

Pr	Number of Prandt	
P <sub>tot</sub>	Total heat flux through the membrane	W
P <sub>v</sub>	Evaporative heat flux	W
Q <sub>c</sub>	Recycling flow rate applied in the feed compartment allowing having a Re <sub>f</sub> of 2000	m <sup>3</sup> /s
Q <sub>D i min</sub>	Minimum distillate flow rate which allows maintaining ΔT of T <sub>F a</sub> – T <sub>D a</sub>	
Q <sub>F</sub>	Feed flow rate applied in the simulation	m <sup>3</sup> /s
R	Nominal pore size	m
R	Universal gas constant	J/mol.K
r <sub>1</sub>	Fiber inner radius	m
r <sub>2</sub>	Fiber outer radius	m
Re <sub>f</sub>	Reynolds number of feed	
S	Required membrane area	m <sup>2</sup>
S <sub>e</sub>	Area of heat exchanger	m <sup>2</sup>
S <sub>fiber</sub>	Membrane area of a fiber	m <sup>2</sup>
T	Average membrane temperature	K
T <sub>c i</sub>	Cold fluid temperature at the external heat exchanger inlet	K
T <sub>c o</sub>	Cold fluid temperature at the outlet of the heat exchanger	K
T <sub>D a</sub>	Distillate temperature in the compartment and at module outlet	K
T <sub>D i</sub>	Permeate temperature at module inlet	K
T <sub>D m</sub>	Distillate temperature at membrane surface	K
T <sub>F a</sub>	Feed temperature in the compartment, at module inlet and outlet	K
T <sub>F ini</sub>	Initial feed temperature	K
T <sub>F m</sub>	Feed temperature at membrane surface	K
T <sub>h i</sub>	Hot fluid temperature at the inlet of the heat exchanger	K
T <sub>h o</sub>	Hot fluid temperature at the outlet of the heat exchanger	K

$v_c$	Cold water velocity	m/s
$v_h$	Hot water velocity	m/s
$W_{c\ tot}$	Total conductive heat flux transferred through membrane pores per cubic meter distillate	kWh/m <sup>3</sup>
$W_{external}$	External energy consumption per cubic meter distillate	kWh/m <sup>3</sup>
$W_{internal}$	Internal energy requirement per m <sup>3</sup> of distillate	kWh/m <sup>3</sup>
$W_{tot}$	Total heat flux transferred per cubic meter distillate	kWh/m <sup>3</sup>
$W_v$	Evaporative heat flux transferred through membrane per cubic meter distillate	kWh/m <sup>3</sup>
X	Ratio of the heat capacity flow	

### Greek letters

<i>Symbol</i>	<i>Definition</i>	<i>Unit</i>
$\delta_m$	Membrane thickness	m
$\Gamma$	Membrane thermal conductivity	W/m.K
E	Porosity	
$\Phi$	Recovery rate	
$\Delta P$	Water vapor pressure difference between feed and permeate sides	Pa
$\Delta T$	Temperature difference between feed and permeate sides	K or °C
$\rho_{D\ i}$	Distillate density at the module inlet	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{D\ o}$	Distillate density at the module outlet	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_F$	Feed density	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_r$	Retentate density	kg/m <sup>3</sup>
T	Tortuosity factor	
$\Lambda$	Mean free path of water vapors	m
$\lambda_p$	Thermal conductivity of the plates	W/m.K
$\mu_r$	Dynamique viscosity of retentate	kg/s.m

## **References**

- [1] Drioli E., Ali A., Macedonio F., Membrane distillation: Recent developments and perspectives, *Desalination*, vol.356, pp.56–84, 2015.
- [2] Summers E. K., Arafat H. A., J. H. L. V, Energy efficiency comparison of single-stage membrane distillation (MD) desalination cycles in different configurations, *Desalination*, vol.290, pp.54–66, 2012.
- [3] Zuo G., Wang R., Field R., Fane A. G., Energy efficiency evaluation and economic analyses of direct contact membrane distillation system using Aspen Plus, *Desalination*, vol.283, pp.237-244, 2011.
- [4] Saffarini R. B., Summers E. K., Arafat H. A., J. H. L. V, Technical evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation system, *Desalination*, vol.286, pp.332-341, 2012.
- [5] Khayet M., Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs ( a review ), *Desalination*, vol.308, pp.89-101, 2013.
- [6] Criscuoli A., Drioli E., Energetic and exergetic analysis of an integrated membrane desalination system, vol.124, pp.243-249, 1999.
- [7] Harasimowicz M., Chmielewski A. G., Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation, *J. Memb. Sci.*, vol.163, pp.257-264, 1999.
- [8] Cabassud C., Wirth D., Membrane distillation for water desalination: how to choose an appropriate membrane?, *Desalination*, vol.157, pp.307-314, 2003.
- [9] Koschikowski J., Wieghaus M., Rommel M., Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation, *Desalination*, vol.156, No.May, pp.295-304, 2003.
- [10] Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A. W., Membrane distillation with laminar flow, *Sep. Purif. Technol.*, vol.11, pp.93-101, 1997.
- [11] Gryta M., Tomaszewska M., Heat transport in the membrane distillation process, *J. Memb. Sci.*, vol.144, No.February, 1998.
- [12] Ali A., Macedonio F., Drioli E., Aljlil S., Alharbi O. A., Experimental and theoretical evaluation of temperature polarization phenomenon in direct contact membrane distillation, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol.91, No.10, pp.1966–1977, Oct. 2013.
- [13] Phattaranawik J., Jiratananon R., Fane A. G., Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation, vol.212, pp.177–193, 2003.
- [14] Tamburini a., Pitò P., Cipollina a., Micale G., Ciofalo M., A Thermo-chromic Liquid Crystals Image Analysis technique to investigate temperature polarization in spacer-

- filled channels for Membrane Distillation, *J. Memb. Sci.*, vol.447, pp.260–273, Nov. 2013.
- [15] Yang X., Wang R., Shi L., Fane A. G., Debowski M., Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process, *J. Membrane Sci.*, vol.369, No.1-2, pp.437-447, Mar. 2011.
- [16] Khayet M., Mengual J. I., Zakrzewska-Trznadel G., Direct contact membrane distillation for nuclear desalination Part I : Review of membranes used in membrane distillation and methods for their characterisation, *Int. J. Nucl. Desalin.*, vol.1, No.4, pp.435-449, 2005.
- [17] Ali A., Quist-Jensen C. A., Macedonio F., Drioli E., On designing of membrane thickness and thermal conductivity for large scale membrane distillation modules, *Journal of Membrane Science & Research*, 2016.
- [18] Ali A., Quist-jensen C. A., Macedonio F., Drioli E., Application of Membrane Crystallization for Minerals' Recovery from Produced Water, *Membranes (Basel)*, vol.5, pp.772–792, 2015.
- [19] Ali A., Jensen C.-A. Q., Macedonio F., Drioli E., On designing of membrane thickness and thermal conductivity for membrane distillation, *J. Membr. Sci. Res.*, vol.2, 2016.
- [20] Khayet M., Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review., *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol.164, No.1-2, pp.56-88, May 2011.
- [21] Khayet M., Desalination by Membrane Distillation, in: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Water and wastewater treatment technologies*, 2010.
- [22] Khayet M., Matsuura T., *Membrane Distillation-Principles and Applications*, Elsevier, 2011.
- [23] Jägerskog K., Clausen A., Holmgren T. J., Lexén T., *Energy and Water: The Vital Link for a Sustainable Future*, Report Nr. 33, SIWI, Stockholm, 2014.
- [24] Dawoud M. A., Al Mulla M. M., Environmental Impacts of Seawater Desalination : Arabian Gulf Case Study, *Int. J. Environ. Sustain.*, vol.1, No.3, pp.22-37, 2012.
- [25] Splegler K. S., E-sayed Y. M., The energetics of desalination processes, *Desalination*, vol.134, No.November 2000, pp.109-128, 2001.
- [26] To G., Evaluating the costs of desalination and water transport, *Water Resour. Res.*, vol.41, No.3, 2005.
- [27] Energy D., Elimelech M., Phillip W. A., *The Future of Seawater and the Environment*, *Science*, vol.333, No.August, pp.712-718, 2011.

- [28] Curcio E., Drioli E., Membrane Distillation and Related Operations-A Review, Sep. Purif. Rev., vol.34, No.1, pp.35-86, Jan. 2005.
- [29] Gryta M., Effectiveness of Water Desalination by Membrane Distillation Process, Membranes, vol.2, pp.415-429, 2012.

## Conclusion générale

Ce travail nous a amenés à poursuivre des travaux menés par d'autres équipes avant nous, un peu plus loin sur la route de l'application, tout en restant dans le cadre d'un laboratoire universitaire.

Pour cela, nous avons utilisé des outils méthodologiques standards, identiques à ceux qui sont utilisés dans la bibliographie, et nous avons utilisé des milieux modèles mais aussi des eaux issues de stations d'épuration pour éprouver la robustesse des conclusions que nous avons trouvées dans la bibliographie.

Dans la chaîne de traitement des eaux en vue de leur réutilisation, nous avons abordé deux étapes importantes, sans couvrir l'ensemble du schéma de procédé :

La première étape est celle du prétraitement en vue d'un polissage de l'eau, qui peut être réalisé par osmose inverse par exemple. Ce pré traitement a pour but d'éviter d'accumuler dans l'étape de polissage une grande quantité de matière restant dans l'eau de sortie de station d'épuration, jusqu'à en bloquer le fonctionnement. L'ultrafiltration ou la microfiltration étant un moyen de choix pour réaliser ce pré traitement, nous avons identifié que parmi les méthodes de lutte contre le colmatage, la plus économique et la plus adaptée technologiques serait celle de développer des surface de membranes auxquelles le colmatage d'adhérerait pas. Nous avons donc décidé d'explorer les différentes voies de modification de surface de membranes proposées dans la bibliographie, sans toutefois considérer la fabrication de nouvelles membranes. Ce travail nous a conduits à comparer la modification de surface par adsorption de différents types de polymères et de copolymères, sur des membranes du commerce d'ultra et de microfiltration

L'étude que nous avons menée nous a montré qu'il était nécessaire d'aller au-delà des solutions modèles pour pouvoir faire une proposition d'application à des milieux complexes tels que les eaux usées.

Les polymères amphiphiles neutres tels que PEG, Poloxamère ou des molécules comme la dopamine, s'ils possèdent des qualités requises pour réaliser des modifications de surface visant à limiter l'adhésion à la surface des membranes ne sont pas optimisées et n'offrent pas une efficacité suffisante notamment lorsqu'ils sont confrontés à des milieux complexes tels que les eaux usées traitées. En revanche des copolymères conçus et synthétisés spécifiquement à partir de polystyrène et de méthacrylate de PEG permettent de donner des propriétés très intéressantes à de membranes du commerce, que ce soit en micro ou en ultrafiltration.

Après avoir exploré les nombreux indicateurs utilisés industriellement ou en recherche pour qualifier le colmatage et le pouvoir colmatant de fluides donnés, nous avons conçu nos propres indicateurs car il nous est apparu que les indicateurs existants sont soit centrés sur le fluide, soit sur la réversibilité du colmatage, mais que l'efficacité finale (le flux en filtration) était presque systématiquement négligée. Nous avons proposé un indice de réversibilité modifié.

Nos expériences ont été menées avec un nombre limité de types d'eaux et sur des durées relativement courtes, ils ne peuvent en conséquence pas être généralisés, mais les résultats obtenus avec les copolymères PS-PEGMA ouvrent des perspectives qu'il faudrait désormais tester sur unité pilote d'ultra ou de microfiltration.

Dans un second temps nous avons pu caractériser expérimentalement une membrane du commerce (Accurel) utilisée en distillation membranaire par contact. Les mesures réalisées sur des solutions modèles ont confirmé les performances que l'on peut attendre de cette technique en termes de flux, relativement faible et de sélectivité pour des électrolytes et la matière organique non volatile (très élevée). Les mesures réalisées sur des eaux de station d'épuration ont révélé, notamment sur du perméat de BRM, une absence de colmatage et de mouillage des pores, tout au moins dans le cadre de nos conditions opération. Le traitement direct d'eau de station d'épuration s'est révélé également efficace mais nous avons détecté un mouillage des pores, ce qui demandera à l'avenir une investigation plus poussée.

Ces résultats sont néanmoins encourageants car ils laissent penser que l'on pourrait utiliser une technologie assez simple à mettre en œuvre et construite à partir de matériaux bon marché pour produire de l'eau de haute qualité directement à partir d'eau usées traitée.

Parvenus à ce point, la question de point de fonctionnement se posait, car dans pratiquement aucune des publications qui traitent de l'analyse de la distillation membranaire, la question du rendement massique, vis-à-vis du rendement en énergie n'est abordée. Nous avons donc abordé une étude théorique de cette question, qui nous a permis de mettre en évidence que le taux de conversion, qui est le rapport entre l'eau produite et l'eau traitée, est une variable importante du procédé si on s'intéresse à son efficacité énergétique dans le cas où les fluides à traiter ont besoin d'être préchauffés. Dans ce cas, l'énergie spécifique de production d'eau distillée décroît considérablement dans la gamme de taux de conversion allant de 0 à 20% environ.

On observe également que le pré chauffage des fluides jusqu'à des températures élevées, qui nécessite une énergie de départ importante, est largement compensée par l'amélioration de l'efficacité générale du procédé, dès lors que le taux de conversion dépasse les 20% environ.

Nous avons également trouvé que le phénomène de polarisation thermique, s'il réduit le flux massique par rapport à ce qu'il serait en son absence, ne change pas l'énergie significativement spécifique car il réduit également l'énergie perdue par conduction à travers la membrane.

La mise en œuvre d'un échangeur de chaleur semble intéressante uniquement pour des taux de récupération inférieurs à 10 à 20% environ. Dans ces cas, l'utilisation du rétentat comme source chaude est plus avantageuse. Néanmoins, faire circuler une eau issue de station d'épuration dans un échangeur de chaleur à relativement haute température pourrait apporter plus de désagréments que d'avantages et cette solution mérite d'être analysée par elle-même.

En menant une analyse complète d'un étage de DM, nous avons également mis en évidence qu'un système industriel de ce type ne pourrait pas fonctionner sans une source froide, qui peut être très importante, comme le montrent nos calculs de débit à assurer dans le

compartiment distillat pour compenser les entrées de chaleur par convection et conduction, couplées avec le transport de masse. Nous avons considéré ce type de refroidissement parce que le plus simple techniquement, mais ce n'est sans doute pas le plus facilement disponible dans des zones où l'eau manque.

La distillation membranaire utilisée comme étape de post traitement des eaux de sortie de station d'épuration nous apparaît donc techniquement envisageable et une investigation à l'échelle d'un petit pilote sur quelques mois serait utile pour valider les orientations que nous avons pu dégager de ce travail.

La disponibilité de la source de chaleur ne semble pas poser le problème le plus difficile, tant l'industrie et les services rejettent des courants (gazeux ou liquides) chauds dans l'atmosphère, à des températures intéressantes pour la DM (70 à 90°C). Le maintien du compartiment distillat à une température suffisamment basse pour que le gradient de température soit suffisant pour obtenir des flux de transfert de masse élevés pourrait être la difficulté technologique la plus difficile à franchir ou la plus onéreuse à solutionner.

## Annexe 1 : Normes d'eau potable selon l'Organisation Mondiale de la santé et l'Union européenne)

Elément / Substance	Limite recommandée par l'UE*	Limite recommandée par l'OMS
<b>1. Paramètres physiques</b>		
Couleur	Acceptable pour les consommateurs sans couleurs anormales	Pas de valeur guide
Turbidité	Acceptable pour les consommateurs et pas de changement anormal	Moins de 5 NTU
Dureté (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Non mentionnée	150 - 500 mg/L
pH [H <sup>+</sup> ]	6,5 – 9,5	Pas de valeur guide mais un optimum entre 6,5 et 8,5
DBO	Non mentionnée	Pas de lignes directrices
Conductivité	2500 µS/cm à 20°C	250 µS/cm
Odeur	Acceptable pour les consommateurs et sans odeurs anormales	
Pouvoir oxydant	5 mg/L O <sub>2</sub>	
Goût	Acceptable pour les consommateurs et sans goûts particuliers	
Matières en suspension	Non mentionnées	Pas de lignes directrices
DCO	Non mentionnées	Pas de lignes directrices
Graisse/huiles	Non mentionnées	Pas de lignes directrices
Oxygène dissous	Non mentionnées	Moins de 75% de la concentration de saturation
Conductivité électrique	Non mentionnées	Pas de lignes directrices
<b><u>2. Constituants inorganiques</u></b>		
Argent (Ag)	Non mentionnée	Pas de valeur guide
Aluminium (Al)	0,2 mg/L	0,2 mg/L
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )		1,5 mg/L
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,5 mg/L	Pas de contraintes
Antimoine (Sb)	0,005 mg/L	0,02 mg/L
Arsenic (As)	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Amiante		Pas de valeur guide
Azote total (N total)	Non mentionnée	50 mg/L
Baryum (Ba)	Non mentionnée	0,3 mg/L
Béryllium (Be)	Non mentionnée	Pas de valeur guide
Bore (B)	0,001 mg/L	0,3 mg/L
Brome (Br)	0,01 mg/L	Pas de lignes directrices
Cadmium (Cd)	0,005 mg/L	0,003 mg/L
Chlore (Cl)	250 mg/L	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/L
Chrome (Cr <sup>+3</sup> , Cr <sup>+6</sup> )	0,05 mg/L	0,05 mg/L
Cuivre (Cu <sup>2+</sup> )	2 mg/L	2 mg/L
Cyanure (CN)	0,05 mg/L	0,07 mg/L
Etain inorganique (Sn)	Non mentionnée	Pas de valeur guide : peu toxique
Oxygène dissous (O <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide

Sulfure d'hydrogène (H <sub>2</sub> S)		0,05 à 1 mg/L
Fer (Fe)	0,2 mg/L	0,3 mg/L
Plomb (Pb)	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Fluorure (F <sup>-</sup> )	1,5 mg/L	1,5 mg/L
Manganèse (Mn)	0,05 mg/L	0,4 mg/L
Mercure (Hg)	0,001 mg/L	0,006 mg/L
Molybdène (Mo)	Non mentionnée	0,07 mg/L
Nickel (Ni)	0,02 mg/L	0,07 mg/L
Nitrate (NO <sub>3</sub> )	50 mg/L	50 mg/L (Exposition à court terme) et 0,2 mg/L (Exposition à long terme)
Nitrite (NO <sub>2</sub> )	0,5 mg/L	3 mg/L (Exposition à court terme) et 0,2 mg/L (Exposition à long terme)
Sodium(Na)	200 mg/L	200 mg/L
Sélénium (Se)	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Sulfate(SO <sub>4</sub> )	250 mg/L	500 mg/L
Tritium (H <sub>3</sub> )	100 Bq/L	Non mentionnée
Zinc(Zn)	Non mentionnée	3 mg/L
Solides dissous totaux		1000 mg/L
Uranium (U)	Non mentionnée	0,015 mg/L
<b>3. Constituants organiques</b>		
Carbone organique total	Pas de changement anormal	
<b>3.1 Alcènes chlorés</b>		
Tétrachlorométhane (CCl <sub>4</sub> )		4 µg/L
Dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		20 µg/L
1,1-Dichloroéthane (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
1,2-Dichloroéthane (ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	0,003 mg/L	30 µg/L
1,1,1-Trichloroéthane (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )		Pas de valeur guide
<b>3.2 Alcènes chlorés</b>		
1,1-Dichloroéthène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
1,2-Dichloroéthène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		50 µg/L
Trichloroéthène (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )	0,01 mg/L	20 µg/L
Tétrachloroéthène (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,01 mg/L	40 µg/L
<b>3.3 Hydrocarbures aromatiques</b>		
Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0,001 mg/L	10 µg/L
Benzo(a)pyrène (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )	0,00001 mg/L	Non mentionnée
Toluène(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )		700 µg/L
Xylènes (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )		500 µg/L
Éthylbenzène (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )		300 µg/L
Styrène (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )		20 µg/L
Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>13</sub> )	0,0001 mg/L	Non mentionnée
<b>3.4 Benzènes chlorés</b>		
Monochlorobenzène (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)		Pas de valeur guide

Dichlorobenzènes (DCBs)		
1,2-Dichlorobenzène (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )		1000 µg/L
1,3-Dichlorobenzène (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
1,4-Dichlorobenzène (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )		300 µg/L
Trichlorobenzènes (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )		Pas de valeur guide
<b>3.5 Constituants organiques micellaires</b>		
Adipate de dioctyle (C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub> )		Pas de valeur guide
Phthalate de Di (2-ethylhexyle) (C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> )		8 µg/L
Acrylamide (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO)	0,0001 mg/L	0,5 µg/L
Epichlorhydrine (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO)	0,0001 mg/L	0,4 µg/L
Hexachlorobutadiène (C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> )		0,6 µg/L
Acide éthylènediaminetétraacétique (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )		600 µg/L
Nitriloacétate (N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> )		200 µg/L
Organoétains		
Dialkylétains (R <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
Oxyde de tributhylétains (C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> OSn <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
<b>4. Pesticides</b>	0,0005 mg/L	
Alachlore (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> )		20 µg/L
Aldicarbe (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S)		10 µg/L
Aldrine (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> ) et dièldrine (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O)		0,03 µg/L
Atrazine (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> )		2 µg/L
Bentazone (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S)		Pas de valeur guide
Carbofuran (C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> )		7 µg/L
Chlordane (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> )		0,2 µg/L
Chlorotoluron (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O)		30 µg/L
DDT (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> )		1 µg/L
1,2-Dibromo-3-chloropropane (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl)		1 µg/L
Acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		30 µg/L
1,2-Dichloropropane (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> )		40 µg/L
1,3-Dichloropropane (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
1,3-Dichloropropène (CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl)		20 µg/L
Dibromure d'éthylène		Non mentionné

(BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br)		
Isoproturon (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O)		9 µg/L
Lindane (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )		2 µg/L
MCPA (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub> )		2 µg/L
Methoxychlore		20 µg/L
((C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCCl <sub>3</sub> )		
Metolachlore		10 µg/L
(C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub> )		
Molinate (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOS)		6 µg/L
Pendimethalin		20 µg/L
(C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> )		
Pentachlorophenol		9 µg/L
(C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O)		
Perméthrine (C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		300 µg/L
Propanil (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO)		Pas de valeur guide
Pyridate (C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S)		Pas de valeur guide
Simazine (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> )		2 µg/L
Trifluraline (C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )		20 µg/L
Chlorophenoxy herbicides		
(sauf 2,4-D et MCPA)		
2,4-DB (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		90 µg/L
Dichlorprop (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		100 µg/L
Fenoprop (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )		9 µg/L
MCPB (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub> )		Pas de valeur guide
Mecoprop (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub> )		10 µg/L
2,4,5-T (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )		9 µg/L
<b>5. Désinfectants</b>		
Chloramines (NH <sub>n</sub> Cl <sup>(3-n)</sup> , où n = 0, 1 ou 2)		Non mentionné
Dichlore (Cl <sub>2</sub> )		5 mg/L
Dioxyde de chlore (ClO <sub>2</sub> )		0,4 mg/L
Diode (I <sub>2</sub> )		Pas de valeur guide
<b>6. Désinfectants par produits</b>		
Bromate (BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		10 µg/L
Chlorate (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		70 µg/L
Chlorite (ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )		70 µg/L
Chlorophénols		
2-chlorophénol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO)		Pas de valeur guide
2,4-chlorophénol		Pas de valeur guide
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O)		
2,4,6-		200 µg/L
trichlorophénol(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O)		
Formaldéhyde (HCHO)		Pas de valeur guide
MX (3-Chloro-4-		Pas de valeur guide
dichlorométhyl-5-hydroxy-		
2(5H)-furanone) (C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )		
Trihalométhanes	0,1 mg/L	Non mentionnée
Bromoforme (CHBr <sub>3</sub> )		100 µg/L
Dibromochlorométhane		100 µg/L
(CHBr <sub>2</sub> Cl)		
Bromodichlorométhane		60 µg/L

(CHBrCl <sub>2</sub> )			
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )			300 µg/L
Acides acétiques chlorés			
Acide			Pas de valeur guide
Monochloroacétique			
(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> )			
Acide Dichloroacétique			50 µg/L
(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			
Acide Trichloroacétique			20 µg/L
(C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )			
Hydrate de chloral			Pas de valeur guide
(trichloroacétaldéhyde)			
(CCl <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub> )			
Chloroacétones (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OCl)			Pas de valeur guide
Halogénés acétonitriles			
Dichloroacétonitrile			20 µg/L
(C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> N)			
Dibromoacétonitrile			70 µg/L
(C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> N)			
Bromochloroacétonitrile			Pas de contraintes
(CHCl <sub>2</sub> CN)			
Trichloroacétonitrile			Pas de valeur guide
(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N)			
Chlorure de cyanogène			70 µg/L
(ClCN)			
Chlorure de vinyle	0,0005 mg/L		Non mentionnée
(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)			
Trichloronitrométhane			Pas de valeur guide
(CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )			
<b>7. Paramètres microbiologiques</b>			
<i>Clostridium perfringens</i>	0 dans 100 mL		Non mentionnée
<i>Escherichia coli (E. coli)</i>	0 dans 250 mL		Non mentionnée
<i>Enterococci</i>	0 dans 250 mL		Non mentionnée
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0 dans 250 mL		Non mentionnée
Nombre de colonies à 22°C	100/mL		Non mentionnée
Nombre de colonies à 37°C	20/mL		Non mentionnée
Bactérie coliforme	0 dans 100 mL		Non mentionnée

**Tableau 1-9** : Normes d'eau potable selon l'OMS (Organisation Mondiale de la santé) et l'UE (Union européenne)

## Annexe 2 : Révision du modèle d' Hermia pour la filtration à flux constant [1]

### Blocage complet

Le taux caractéristique du colmatage de filtration membranaire à flux constant est  $dP/dm_f$  qui décrit le taux auquel la pression transmembranaire augmente par unité de masse de la suspension filtrée. Il est lié à la diminution de la surface ouverte des pores:

$$\frac{dP}{dm_f} = \left( \frac{\sigma}{P_0 A_i} \right) P^2 \quad \text{Eq. 2-20}$$

Où  $P$  [Pa] et  $m_f$  [kg] représentent la pression transmembranaire nécessaire pour entraîner le perméat à travers la membrane et la masse des particules qui se fixent à la surface membranaire et provoquent un colmatage, respectivement.  $\sigma$  [ $m^2/kg$ ] signifie la surface projetée par ces particules et normalisée à une unité de masse des particules. L'Eq. 2-20 peut être encore simplifiée par l'introduction de deux paramètres normalisés,  $P'$  [sans dimension] et  $m_f'$  [ $kg/m^2$ ]:

$$\frac{dP'}{dm_f'} = \sigma P'^2 \quad \text{Eq. 2-21}$$

Où  $P'$  et  $m_f'$  sont définis par:  $P' = P/P_0$  et  $m_f' = m_f/A_i$ .  $P_0$  [Pa] et  $A_i$  [ $m^2$ ] indiquent la pression transmembranaire initiale et l'aire initiale des pores, respectivement.

### Blocage intermédiaire

Le taux du colmatage de filtration membranaire à flux constant est exprimé par :

$$\frac{dP}{dm_f} = \left( \frac{\sigma}{A_i} \right) P \quad \text{Eq. 2-22}$$

### Blocage standard

Le taux du colmatage de filtration à flux constant est défini par:

$$\frac{dP'}{dm_f} = \left( \frac{2}{L \cdot \rho_p} \right) P'^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. 2-23}$$

Où  $\rho_p$  [ $kg/m^3$ ] et  $L$  [m] représentent la densité des particules et la longueur de la membrane, respectivement.

### Filtration sur gâteau

Le taux du colmatage de filtration à flux constant est:

$$\frac{dP'}{dm'_f} = \frac{R_c}{R_m} \quad \text{Eq. 2-24}$$

Où  $R_c$  [m/kg] et  $R_m$  [ $m^{-1}$ ] indiquent la résistance spécifique des dépôts et la résistance hydraulique de la membrane, respectivement.

### Expression du Modèle Unifié

Les **Eq. 2-21, 2-22, 2-23 et 2-24** peuvent être combinées en une seule expression simple :

$$\frac{dP'}{dm'_f} = k_m P'^n \quad \text{Eq. 2-25}$$

Où  $k_m$  et  $n$  sont deux constantes et varient selon le type des mécanismes du colmatage (Blocage complet, Blocage intermédiaire, Blocage standard ou Filtration sur gâteau). Les valeurs de  $n$  sont les mêmes que celles utilisées dans le modèle d'Hermia pour la filtration à pression constante (cf. **Tableau 2-1**). L'**Eq. 2-25** peut être exprimée par:

$$\frac{dP'}{dV_s} = k_v P^n \quad \text{Eq. 2-26}$$

Où  $V_s$  [ $m^3/m^2$  ou  $L/m^2$ ] signifie le débit du perméat défini comme le volume cumulé du perméat par unité de surface membranaire. Des expressions du paramètre de colmatage,  $k_v$  sont représentées dans le **Tableau 2-1**.

### Annexe 3 : Dérivation d'UMFI

L'Eq. 2-26 peut être ensuite convertie en fonction du flux spécifique normalisé,  $J_s'$  [sans dimension], en introduisant la définition du flux spécifique :  $J_s = J/P$  où  $J$  [m/s] est le flux du perméat et égale au débit du perméat par unité de surface membranaire. Alors le flux spécifique normalisé est défini comme :

$$J_s' = \frac{J_s}{J_{s0}} = \frac{1}{P'} \quad \text{Eq. 2-27}$$

Où  $J_{s0}$  représente le  $J_s$  à  $t = 0$ . En introduisant l'Eq. 2-27 dans l'Eq. 2-26, on obtient :

$$-\frac{dJ_s'}{dV_s} = k_v J_s'^{2-n} \quad \text{Eq. 2-28}$$

L'intégration de l'Eq. 2-28 forme un ensemble d'équations linéaires présentées dans le **Tableau 2-1**. UMFI est basé sur l'équation de la filtration sur gâteau et défini par une équation simple:

$$\frac{1}{J_s'} = 1 + V_s \text{UMFI} \quad \text{Eq. 2-29}$$

Le terme **UMFI** est exprimé en  $m^{-1}$ , ou  $m^2/L$  si l'unité de  $V_s$  est  $L/m^2$ .

Mécanisme du colmatage	n	$k_v$	Equation linéaire	Forme intégrée
Formation de couche des dépôts	0	$C_f \hat{R}_c / R_m$	$\frac{1}{j_s'} = 1 + k_v V_s$	$\frac{t}{V} = \frac{K_C}{2u_0 A^2} V + \frac{1}{Q_0}$
Blocage intermédiaire des pores	1	$C_f \sigma$	$\ln j_s' = -k_v V_s$	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{K_A}{A} t$
Blocage standard des pores	$\frac{3}{2}$	$2C_f / L\rho$	$j_s'^{1/2} = 1 + \frac{k_v}{2V_s}$	$\frac{t}{V} = \frac{K_B}{A} t + \frac{1}{Q_0}$
Blocage complet des pores	2	$C_f \sigma$	$J_s' = 1 - k_v V_s$	$Q = Q_0 - K_A u_0 V$

**Tableau 2-1** : n,  $k_v$  et équations liant aux différentes lois de filtration

$K_B [m^{-1}]$	Diminution de la section droite des pores par unité du volume total de filtrat
$K_A [m^{-1}]$	Aire de média bloqué par unité du volume total de filtrat
$1/K_C$	Volume total de filtrat par unité de surface filtrante (qui coïncide avec l'aire du gâteau déposé) ( $K_C$ en $m^{-1}$ )
$u_0 [m.s^{-1}]$	Moyenne de la vitesse initiale du filtrat
$A [m^2]$	Surface filtrante du média

$Q_0$  [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ] Débit volumique initial du filtrat ( $Q_0 = A \cdot u_0$ )  
 $C_f$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] Concentration du colmatant présent dans l'alimentation

## Appendix 4: Design of a heat exchanger

The application of recuperative heat exchanger ensures the energy recovery from distillate and retentate leaving the module.

The goal is to evaluate the fraction of the thermal energy required in a MD system which can be recovered, so as to reduce the net energy demand. Therefore, we design an energy recovery unit. This unit, composed mainly of a plate heat exchanger, should recover the energy contained in the distilled water at the outlet of fibers. This thermal energy is transmitted to feed and preheats it before passing to the heating system (e.g. solar panels).

We choose a plate heat exchanger operated in a counter-current type. Plate heat exchangers are characterized by a remarkably compact due to a high global exchange coefficient, an ease of cleaning and the possibility of surface adjustment on demand. Plate heat exchangers can carry all kinds of fluids. However, the fouling fluids should be used with caution. The tubular exchangers are often used in the industry. Due to their geometry, plate heat exchangers are more efficient than tubular exchangers. The plates are in a shape of chevron to increase the turbulence. Their thinness allows the use of high quality materials with a good corrosion resistance (stainless steel, etc.). For this reason, and as a matter of an example, we have chosen the plate geometry in the rest of this project.

Several types of calculation can be considered. The two main ones are:

- The determination of the exchange area  $S_e$  knowing the exchanged power  $P_e$ , the inlet and outlet temperatures of two fluids (Hot fluid:  $T_{h i}$ ,  $T_{h o}$  and cold fluid:  $T_{c i}$ ,  $T_{c o}$ ). This method is named “DTML”, Logarithmic mean temperature difference.
- The determination of the outlet temperatures of fluids, knowing their inlet temperatures and the heat exchange surface. This is the method of “Efficiency – NUT”.

These two methods can be used simultaneously in particular when we desire to vary certain parameters.

### I.1 Definition and Principle of the Method “Efficiency – NUT”

We want to determine the outlet temperature of a heat exchanger knowing inlet temperatures and exchange surface. The efficiency of the heat exchanger in counter-current configuration can be defined in two ways:

$$E = \frac{1 - \exp[-NUT(1-X)]}{1 - X \exp[-NUT(1-X)]} \quad \text{For } X \neq 1 \quad \text{Eq. 5-24}$$

$$\text{Or} \quad E = \frac{NUT}{NUT+1} \quad \text{For } X = 1 \quad \text{Eq. 5-24-bis}$$

Where X is the ratio of the heat capacity flows:

$$X = \frac{C_{min}}{C_{max}} = \frac{\min(Q_F \rho_F C_{pF}; (\varphi Q_F + Q_{D i min}) \rho_{D o} C_{p D o})}{\max(Q_F \rho_F C_{pF}; (\varphi Q_F + Q_{D i min}) \rho_{D o} C_{p D o})}$$

**Eq. 5-25** when the external heat exchanger N°1 is used

$$X = \frac{C_{min}}{C_{max}} = \frac{\min(Q_F \rho_F C_{pF}; (1-\varphi) Q_F \rho_r C_{pr})}{\max(Q_F \rho_F C_{pF}; (1-\varphi) Q_F \rho_r C_{pr})}$$

**Eq. 5-25-bis** when the external heat exchanger N°2 is used

The number of transfer units is defined by:

$$NUT = \frac{KS_e}{C_{min}}$$

**Eq. 5-26**

Where K and S<sub>e</sub> denote the global exchange coefficient in W/m<sup>2</sup>.K and the heat exchanger area in m<sup>2</sup>, respectively.

### **I.2 Initial conditions**

The exchange area of 1 and 10 m<sup>2</sup> are assumed in the preliminary study. This exchanger surface is estimated from the flow rates and fluid temperatures:

-Feed flow rate is: Q<sub>F</sub> = 1 m<sup>3</sup>/h.

-Hot water temperature at the heat exchanger inlet is: T<sub>hi</sub> = T<sub>Da</sub> = T<sub>Fa</sub> - ΔT (when the external heat exchanger N°1 is used) and T<sub>hi</sub> = T<sub>Fa</sub> (when the external heat exchanger N°2 is used).

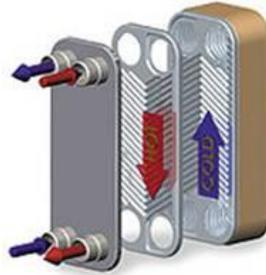
-Hot water temperature at the heat exchanger outlet is: T<sub>ho</sub>.

-Cold water temperature at the heat exchanger inlet is: T<sub>ci</sub> = T<sub>Fini</sub> = 15°C (We assume that, as an average over a year the feed water has a temperature of 15°C).

-Cold water temperature at the heat exchanger outlet is: T<sub>co</sub>.

### I.3 Identification of missing data

To continue the modeling, it is necessary to take account the exchanger characteristics: the dimensions of channels, the type of plates (geometry, plate relief), the thickness of the plates, the plate material and the direction of fluid flow (counter-current, co-current or cross flow heat exchangers).



**Figure 5-28:** Plate heat exchanger operated in counter-current

In the case of plate heat exchanger, it is necessary to calculate the equivalent diameter:

$$D_{eq} = \frac{4 \times \text{fluid passage section}}{\text{wetted perimeter}} \quad \text{Eq. 5-27}$$

In the case of plate heat exchanger (thin rectangular channel), an approximate value of  $D_{eq}$  is:

$$D_{eq} = 2e \quad \text{Eq. 5-28}$$

The water velocities in the exchangers are:

$$v_c = \frac{Q_F}{bn_p e} \quad (\text{For the cold fluid}) \quad \text{Eq. 5-29}$$

$$v_h = \frac{\varphi Q_F + Q_{D i min}}{bn_p e} \quad (\text{For the hot fluid when the heat exchanger N°1 is used}) \quad \text{Eq. 5-30}$$

$$v_h = \frac{(1-\varphi)Q_F}{bn_p e} \quad (\text{For the hot fluid when the heat exchanger N°2 is used}) \quad \text{Eq. 5-30-bis}$$

Where  $e$  = channel depth

$b$  = channel width

$n_p$  = number of channel in parallel

### I.4 Determination of the overall heat transfer coefficient

Heat transfer between two fluids depends on the type of flow regime. In order to establish flow regime, the Reynolds number is normally defined in the following way:

$$Re = \frac{\rho v D_{eq}}{\mu} \quad \text{Eq. 5-31}$$

Where  $\mu$  is the dynamic viscosity of fluid in kg/s.m. The result obtained and the exchanger characteristics allow us to choose a suitable correlation of Nusselt adapted to our case. For this studied plate heat exchanger, the regime is turbulent when  $Re > 150$ .

Whether; 
$$Nu = 0.378Re^{0.61}Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 5-32}$$

Then we need to calculate the number of Prandt:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\gamma} \quad \text{Eq. 5-33}$$

By introducing the numerical values of Prandt and Reynolds numbers, we get a Nusselts number for characterizing the water flow in the heat exchanger.

Then, the expression of Nusselt number is also defined by:

$$Nu = \frac{h \times D_{eq}}{\gamma} \quad \text{Eq. 5-34}$$

It allows us to determine the value of the convection coefficient, h:

$$h = \frac{\gamma Nu}{D_{eq}} \quad \text{Eq. 5-35}$$

We can calculate the overall heat transfer coefficient characterized by the relationship:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_h} + \frac{1}{h_c} + \frac{e}{\gamma_p} \quad \text{Eq. 5-36}$$

Where  $h_h$  and  $h_c$  are the heat coefficient of the hot and cold fluids.  $\gamma_p$  and e is the thermal conductivity of the plates in W/m.K and the Channel depth in meter.

For this test, we use stainless steel plates ( $\gamma_p = 25$  W/K.m). We build a database from the exchanger characteristics.

Channel width (b)	0.054 m
Intraplate thickness	0.00071 m
Length of a plate	0.57 m
Unit area	0.0258 m <sup>2</sup>
Channel depth (e)	0.00203 m

**Table 5-3:** Plate data

### I.5 Determination of the outlet temperatures

Knowing the efficiency of the heat exchanger, the total power exchanged ( $P_e$ ) by two fluids in heat exchanger can be given by the relation:

When the external heat exchanger N°1 is applied:

$$P_e = EC_{min}(T_{D a} - T_{F ini}) \quad \text{Eq. 5-37}$$

When the external heat exchanger N°2 is applied:

$$P_e = EC_{min}(T_{F a} - T_{F ini}) \quad \text{Eq. 5-37-bis}$$

Also, when the external heat exchanger N°1 is applied:

$$P_e = (\varphi Q_F + Q_{D i min})\rho_{D o}C_{p D o}(T_{D a} - T_{h o 1}) = Q_F\rho_F C_{p F}(T_{c o 1} - T_{F ini}) \quad \text{Eq. 5-38}$$

When the external heat exchanger N°2 is applied:

$$P_e = (1 - \varphi)Q_F\rho_r C_{p r}(T_{F a} - T_{h o 2}) = Q_F\rho_F C_{p F}(T_{c o 2} - T_{F ini}) \quad \text{Eq. 5-38-bis}$$

Introducing the known values,  $P_e$ ,  $C_p$  and the inlet temperatures in the [Eq. 5-38](#) or [Eq. 5-38-bis](#), the outlet temperatures ( $T_{co}$  and  $T_{ho}$ ) can be obtained.  $T_{co}$  is then applied in [Eq. 5-21](#).

Thèse de Waritha JANTAPORN

Laboratoire de Génie Chimique – Ecole Doctorale MEGEP

Titre Français : Technologies Innovante pour la réutilisation des eaux

*Titre anglais : Innovative technologies for water reuse*

Résumé Français : L'objectif du travail est d'explorer les potentialités des technologies membranaires dans des schémas de procédés destinés à améliorer la réutilisation des eaux.

En partant de ce point nous avons exploré deux stratégies : Dans un premier schéma de procédé incluant l'ultrafiltration et l'osmose inverse positionnées en série après une station d'épuration, nous avons recherché comment les récentes techniques de modification de surface de membranes pouvaient permettre de limiter le colmatage réversible. Dans des conditions de traitement d'effluents de stations d'épuration, seules des modifications de surface réalisées à partir de copolymères synthétisés spécifiquement pour cet objectif sont efficaces sur des expérimentations de courte durée.

Le deuxième schéma de procédé exploré inclut la distillation membranaire, comme procédé de traitement tertiaire. Ce procédé mis en œuvre avec des membranes du commerce, s'est avéré robuste vis-à-vis du traitement de milieux modèles ou issus de stations d'épuration, ne présentant pas de colmatage marqué dans nos conditions expérimentales. Nous avons réalisé une étude énergétique du procédé, en prenant en compte notamment le taux de conversion. Nos résultats permettent de définir clairement des zones de fonctionnement optimales pour lesquelles tout le potentiel de la distillation membranaire peut être mis à profit

*Abstract : The aim of the work is to explore the potential of membrane technologies in process flow sheets designed to improve the reuse of water.*

*From this point we have explored two strategies: In a first process flow sheet including ultrafiltration and reverse osmosis, we investigated how the recent techniques of surface modification of membranes could mitigate the reversible fouling. We were able to conclude that, for the treatment of effluents from sewage treatment plants, only surface modifications made with copolymers synthesized specifically for this purpose prove effective on short-term experiments.*

*The second scheme explored includes membrane distillation as tertiary treatment processes. This process, implemented with commercially available membranes, proved to be robust with respect to the treatment of model solutions or coming from waste water treatment plants, showing no marked fouling under our experimental conditions. We carried out an energetic assessment of the process, taking into account in particular the conversion rate. Our results make it possible to clearly define optimal operating areas for which the full potential of membrane distillation can be used*

Mot clés : Réutilisation des eaux, colmatage, ultrafiltration, distillation membranaire, consommation énergétique

*Keywords : Water reuse, fouling, ultrafiltration, membrane distillation, energy demand.*