Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)
Spécialité : Chimie-Physique appliquée
Laboratoire : Génie des Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

L A Q B A Q B I M o u r a d

Etude de la distillation membranaire à contact direct et phénomènes de colmatage : cas des colorants de textile

Soutenue le 17 /11 / 2018 devant le jury composé de :

Pr. Mustapha TALEB	***Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz - Fés***	***Président***
Pr. Mohamed OUHAZZA	***Faculté des Sciences - Meknès***	***Rapporteur***
Pr. Abdelaziz CHAOUCH	***Faculté des Sciences - Kenitra***	***Rapporteur***
Pr. Abdelhadi LHASSANI	***Faculté des Sciences Technique - Fès***	***Rapporteur***
Pr. Elhachmi ESSADIQI	***Université internationale de Rabat - Rabat***	***Examinateur***
Pr. Mohamed KHAYET	***Université complutense de Madrid- Madrid***	***Examinateur***
Pr. Mehdi CHAOUCH	***Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz- Fès***	**Directeur de thèse**

Année universitaire : 2017-2018

Résumé

La pénurie d'eau douce est l'un des plus grands défis du monde. Avec une population mondiale qui dépasse les sept milliards d'habitants, la demande en eau douce ne cesse d'augmenter. Le besoin en eau douce dans la région arabe augmente d'au moins 3 % par an. Les réglementations en matière d'environnement et de sécurité sont de plus en plus strictes pour garantir des solutions durables en matière d'eau, tandis que les efforts se sont concentrés sur l'amélioration des technologies de dessalement existantes. Divers procédés sont utilisés pour le dessalement de l'eau de mer et le traitement des eaux usées afin de résoudre le problème de la pénurie d'eau dans le monde entier. Ces technologies de séparation se divisent en procédé membranaire et procédé thermique. En général, les procédés membranaires regroupent l'osmose inverse (RO), la distillation osmotique (OD), la nanofiltration (NF), la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), l'osmose directe (FO), l'électrodialyse (ED), etc. Cependant, les procédés thermiques regroupent la distillation membranaire (MD), la distillation membranaire osmotique (OMD), la distillation à effets multiples (MED), la compression mécanique de vapeur (MVC), Distillation par détentes successives ou multistages flash (MSF), etc.

De toutes les techniques prometteuses mentionnées, MD est considérée comme l'une des technologies de dessalement émergentes les plus prometteuses pour la production d'eau douce. MD est une technologie de transport thermique des molécules d'eau (en phase vapeur) à travers des membranes poreuses et hydrophobes. Un des côtés de la membrane hydrophobe est une alimentation chaude et l'autre côté est un perméat froid.

Dans le cadre de ce travail, le procédé de distillation membranaire à contact direct (DCMD) a été appliqué pour le traitement des solutions de colorants textiles à l'aide d'une membrane en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les colorants cationiques (Maxilon Blue 5G, DrimareneYellow K-2R) et anioniques (Sodium Fluorescein) ont été choisis pour effectuer différents expériences.Pour simuler les rejets réels des industries de textile, une solution modèle contenant des sels et les trois colorants mentionnés a également testé.

Les effets des paramètres de fonctionnement de la DCMD en fonction du flux de perméat et du facteur de séparation ont été étudiés. Le phénomène de colmatage à la surface de la membrane et dans les pores a été étudié au moyen de diverses techniques de caractérisation ainsi que le facteur de réduction du flux de perméat et l'indice de colmatage irréversible ont été calculés. Différents mécanismes de colmatage dans la DCMD pourraient être établis pour chaque type de colorant de textile.

Abstract

The shortage of fresh water is one of the biggest challenges in the world.With over seven billion people in the world, the demand for fresh water is constantly increasing. In the Arabian region, the demand for fresh water is increasing by at least 3% per year.Environmental and safety regulations are therefore becoming increasingly strict to ensure sustainable water solutions, and efforts have focused on improving the existing desalination technologies..Various membrane separation processes are being used for seawater desalination and treatment of wastewaters in order to deal with the worldwide water scarcity problem. These separation technologies divided into membrane process and thermal process. In general membrane process include Reverse Osmosis (RO),Osmtic Distillation (OD), Nanofiltration (NF), Microfiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Forward Osmosis (FO),Electrodialysis (ED) etc.. .However Thermal processinclude Membrane Distillation (MD),Osmotic Membrane Distillation (OMD),Multi-Effect-Distillation (MED) Mechanical Vapour Compression (MVC), Multi-Stage Flash (MSF) etc..

Among the promising techniques mentioned, MD is considered to be one of the most promising emerging desalination technologies for the production of fresh water.MD is a thermal transport technology for water molecules (in vapour phase) through porous and hydrophobic membranes.One side of the hydrophobic membrane is a hot feed and the other side is a cold permeate.

In this work, Direct contact membrane distillation (DCMD) process was applied for the treatment of textile dyes solutions using a flat-sheet polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. Both cationic (Maxilon Blue 5G, Drimarene Yellow K-2R) and anionic (Sodium Fluorescein) dyes have been considered. A model-type of a textile wastewater solution containing salts and the three cited dyes have also been tested to simulate real discharges of textile industries. The effects of DCMD operating parameters on the permeate flux and separation factor have been studied. Fouling phenomenon on both the membrane surface and in its pores was investigated by means of various characterization techniques and the permeate flux reduction factor together with the irreversible

fouling index were determined. Different fouling mechanisms in DCMD could be established for each type of dye.

Keywords: Direct Contact Membrane Distillation, Fouling, textile wastewater; dye; hydrophobic membrane.

Remerciement

Ce mémoire est l'aboutissement d'un parcours que je n'aurais pas pu réaliser seul.

Je voudrais remercier chaleureusement toute personne qui a contribué à l'aboutissement de ce travail, de près ou de loin.

Mais avant tout, je tiens à remercier les deux personnes qui m'ont permis d'accomplir cette thèse, à savoir mes deux encadrants de thèse le professeur Mehdi Chaouch de l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah et le professeur Mohamed Khayet de l'Université Complutence de Madrid. Merci à vous de m'avoir accueilli dans votre équipe et d'avoir mis à disposition vos connaissances et vos conseils précieux. Merci également pour vos remarques, votre disponibilité et votre soutien important qui m'a permis de finir cette thèse dans les délais.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble de l'équipe du professeur Mohamed Khayet avec qui j'ai pu avoir des échanges enrichissant, à la fois sur le plan personnel et scientifique. Je mentionnerais particulièrement Pr. Carmen Garcia Payo et Dr. Mohamed Essalhi avec qui j'avais eu l'occasion de travailler sur le sujet de ma thèse durant ma visite à Madrid et qui m'ont accompagné durant la découverte du monde de la recherche au sein de leurs laboratoires.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail :

Merci également aux invités de mes séminaires de thèse qui ont tous répondu présents et ont su, par leurs remarques et leurs conseils bibliographiques, faire avancer ma réflexion.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis qui m'ont permis de rester toujours concentré sur mon objectif final. Merci à ma mère. Sa présence et ses encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

Merci à ma mère, mes frères et ma sœur pour leur soutien

Une pensée pour terminer ces remerciements pour mon père qui n'est pas la parmi nous mais je sais qu'il aurait été très fier de son fils.

SOMMAIRE

Introduction générale ***1***
Chapitre 1 : Généralités sur les techniques de traitement des eaux et de dessalement ***4***
I- Généralité ***5***
1- Le dessalement : une alternative face au problème des ressources en eau 5
2- Composition et salinité de l'eau de mer 6
Méditerranée 7
II- Schéma général d'une installation de dessalement ***7***
III- Les procédés par distillation ***8***
1- Procédé par distillation à multiples effets (MED) 9
1.1- Principe de la distillation multiples effets 10
1.2- Consommation d'énergie d'une unité de distillation à multiples effets 11
1.3- Différents types d'évaporateur à multiples effets 12
1.4- Thermocompression et multiples effets 13
1.5- Compression mécanique et multiples effets 13
2- Distillation par détentes successives (ou multistages flash MSF) 13
2.1- Principe d'une installation MSF 14
3- Avantage du MED par rapport au MSF 15
4- Avantages des procédés par distillation 15
5- Inconvénients des procédés de distillation 16
6- Solutions aux problèmes d'entartrage 16
IV- Procédés à membranes ***16***
1- Principe du procédé d'osmose inverse 17
2- Les matériaux constituants des membranes 18
3- Les modules d'osmose inverse 18
3.1- Modules à plaques 19
3.2- Modules spiraux 20
3.3- Modules tubulaires 21
3.4- Modules fibres creuses 22
4- Dispositions techniques relatives au procédé d'O.I 23
4.1- Facteurs influençant les performances d'une membrane 23
4.2- Pré-traitements de l'eau de mer 24
4.3- Solutions de nettoyage 25
4.3- Structure d'une unité d'osmose inverse 25
4.4- Post-traitement de l'eau produite 26
5- Coûts du procédé 26
6- Avantages et inconvénients de l'O.I 27
6.1- Avantages 27
6.2- Inconvénients 27
7- Autres procédés membranaires 28
7.1- La Nanofiltration (NF) 28
7.2- La Ultrafiltration (UF) 29
7.3- La Microfiltration (MF) 29
7.3- L'électrodialyse 29
7.4- Osmose direct (OD) ou "forward osmosis" (FO) 30
7.5- Distillation Membranaire (MD) 31
V- Comparaison des procédés ***32***
1- Qualité de l'eau produite 32

1.1- Par distillation 32
1.2- Par osmose inverse 32
2- Consommation d'énergie 32
VII- Conclusion 34
Bibliographie 35
Chapitre2 : Généralités et revue bibliographique sur la Distillation Membranaire 38
I. Introduction 39
1.1 .Les avantages de la distillation membranaire (MD) 40
1.2Les inconvénients de la MD 40
2. Distillation Membranaire (MD) 41
2.1 Membranes pour MD 42
2. 2 Les mécanismes de transfert en MD 47
2. 2.1 Transfert de masse 47
2. 2.2 Transfert de chaleur 47
3. Polarisation de température et de concentration 49
4. Modèles de transfert de masse à travers la membrane de la MD 51
4.1. Modèle de diffusion de Knudsen 52
4.2. Modèle de diffusion moléculaire 53
4.3. Modèle d'écoulement visqueux ou Poiseuille 53
4.4. Modèles de flux combinés 53
4.5. Le modèle de gaz poussiéreux (Dusty gas model) 54
5. Les Différentes configurations de la distillation membranaire MD 58
5.1 La Distillation Membranaire à Contact Direct (Direct Contact Membrane Distillation DCMD) 58
5.2 La Distillation Membranaire à Intervalle Gazeux (Air Gap Membrane Distillation (AGMD)) 59
5.3 Distillation membranaire à Entraînement Gazeux (SweepingGas Membrane Distillation (SGMD)) 60
5.4. Distillation membranaire à Entraînement thermostatique des gaz (Thermostatic sweeping gas membrane distillation (TSGMD)): 61
5.5. Distillation à membrane à intervalle liquide (Liquid gap membrane distillation (LGMD)) : 62
5.6. Distillation Membranaire sous vide (Vacuum Membrane Distillation VMD) 63
6. Configuration des modules MD 65
7. Applications de la distillation membranaire 69
8. Développements dans le futur et conclusions 70
References 74
Chapitre 3: Extrait de l'article : Fouling in Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Osmotic Membrane Distillation 77
1. Introduction 78
2. Membrane Characteristics 81
3. Fouling in MD, OD and OMD 83
3.1. Fouling in MD 83
3.1.1. Organic Fouling 96
3.1.2. Inorganic Fouling 99
3.1.3. Biofouling 103
3.2. Fouling in OD 105
3.3. Fouling in OMD 111
4. Characterization Techniques for Fouling Analysis 112

4.1. Visual Analysis 113
4.2. Microscopy Techniques 113
4.2.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) 113
4.2.2. Transmission Electron Microscopy (TEM) 114
4.2.3. Atomic Force Microscopy (AFM) 115
4.2.4. Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) 116
4.3. Contact Angle 117
4.4. Infrared Thermography Technique (IRT) 118
4.5. Ultrasonic Time Domain Reflectometry (UTDR) 120
4.6. Zeta Potential 121
4.7. X-ray Diffraction (XRD) 123
4.8. X-ray Fluorescence (XRF) 124
4.9. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) 125
4.10. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) 126
4.11. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Analysis 127
4.12. Excitation Emission-Matrix Fluorescence Spectroscopy (EEM) 127
4.13. Field Flow Fractionation (FFF) 128
5. Methodologies for Membrane Fouling Prevention and Reduction 128
5.1. Pretreatment 129
5.2. Use of Antiscalants 136
5.3. Membrane Modification 138
5.4. Membrane Cleaning 140
6. Conclusions and Future Perspectives 142
References 145
Chapitre 4: Extrait de l'article : Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study 160
1 Introduction 161
2. Experimental 162
2.1. Materials 162
2.2. DCMD experiments 163
3. Results and discussions 172
3.1. DCMD performance 172
3.2. Fouling study 175
3.3. Long-term DCMD experiment 188
Conclusion 193
Conclusion générale. ***..... 195***
References ***..... 197***
Annexe ***..... 201***

LISTE DES ABREVIATIONS

MSF : Distillation par détentes successives (ou multistages flash)
NF : La Nanofiltration
UF : L'Ultrafiltration
MF : La Microfiltration
ED : L'électrodialyse
OD : L'Osmose direct
MD : La Distillation Membranaire
DCMD : La distillation membranaire à contact direct
AGMD : Le Air Gap Membrane Distillation
SGMD : La Sweeping Gas Membrane Distillation
VMD : La distillation membranaire sous-vide
TSGMD : Distillation membranaire à Entraînement thermostatique des gaz
LGMD : Distillation à membrane à intervalle liquide
OD : Osmotic distillation osmotique
OMD : Distillation osmotique membranaire
LEP : La pression d'entrée de liquide élevée
PVDF : PolyvinylideneFluoride
PP : Polypropylène
PTFE : Polytetrafluoroethylene
dp : Taille moyenne des pores
SEM : Scanning Electron Microscopy
EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
TEM : Transmission Electron Microscopy
AFM : Atomic Force Microscopy
CLSM : Confocal Laser Scanning Microscopy
CA : Contact Angle
IRT : Infrared Thermography Technique
UTDR : Ultrasonic Time Domain Reflectometry
XRD : X-ray Diffraction
XRF : X-ray Fluorescence

ATR-FTIR：Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ICP-AES　：Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

AAS　　：Atomic Absorption Spectroscopy

EEM　　：Excitation Emission-Matrix Fluorescence Spectroscopy

FFF　　：Field Flow Fractionation

PDMS　　：Polymeric microspheres

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1 :

Figure 1 : Classification des technologies de dessalement
Figure 2 : Schéma général d'une installation de dessalement
Figure 3 : Schéma de principe d'un distillateur à multiples effets
Figure 4 : Schéma de principe d'un distillateur par détente successive
Figure 5 : Principe d'osmose inverse
Figure 6 : Module à plaques
Figure 7 : Module spirale
Figure 8 : Module tubulaire
Figure 9 : Module fibres creuses

Chapitre 2 :

Figure 1 : Transfert de masse et de chaleur à travers la membrane en MD
Figure 2 : Mécanismes de transport de masse à travers une membrane utilisée en MD avec des résistances de surface et d'écoulement visqueux supposées négligeables.
Figure 3 : Schéma de Distillation membranaire à contact direct (DCMD)
Figure 4 : Schéma de Air Gap Membrane Distillation (AGMD)
Figure 5 : Schéma de Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD)
Figure 6 : Distillation membranaire à Entraînement thermostatique des gaz (TSGMD)
Figure 7 : Schéma de Distillation à membrane à intervalle liquide LGMD
Figure 8 : Schéma de Distillation membranaire sous-vide (VMD)
Figure 9 : Schéma du module à membrane spirale pour les configurations AGMD
Figure 10 : Le module à plaques et à cadre
Figure 11 : Module tubulaire pour les fibres creuses

Chapitre 3 :

Figure 1 : Illustration of the adsorption–desorption mechanism for humic acid (HA) migration through a membrane pore.

Figure 2 : Cross sectional SEM images after the 4th week of seawater exposure for (a,b) PTFE-1 and (c,d) PVDF-2 membranes

Figure 3 : SEM micrograph of the micro-organisms in the deposit collected from the distillate tank walls.

Figure 4 : (a) Water droplet on clean flat sheet polypropylene (PP) membrane;(b) Water droplet on flat sheet PP membrane fouled by pig manure.

Figure 5 : 3D plots showing emissivity values of various locations on the fouled membranes.

Figure 6 : Ultrasonic signal responses of the clean NF membrane (blue line) and differential signals (red line) obtained at 300 min of fouling

Figure 7 : Zeta potential of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PP membranes as a function of pH after adsorptive fouling

Figure 8 : X-ray Diffraction (XRD) analysis of the deposit formed on the membrane surface.

Chapitre 4:

Figure 1 : DCMD set-up

Figure 2 : Permeate flux (*J*) and separation factor (*α*) as a function of different DCMD operating parameters for distilled water (DW) and the three studied dyes (MB, DY and SF).

Figure 3: Flux reduction factor (*FRF*) as a function of the DCMD operating parameters for the three used dyes.

Figure 4: Contact angle of water of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

Figure 5 : Cumulative filter flow distribution and differential filter flow of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

Figure 6 : SEM images (X5000) and EDX elemental analysis of the surface of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dyes (MB, DY and SF).

Figure 7 : Cross-section SEM images of the top and middle layers and their corresponding EDX elemental analysis of the pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions

Figure 8 : 3D AFM images of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

Figure 9 : Long-term DCMD experiments performance: (A) permeate flux (J) and separation factor (α), and (B) permeate flux decline (FD), as a function of time for Maxillon Blue 5G (MB), Drimarene yellow K-2R (DY) and Sodium Fluorescein (SF) at ω = 500 rpm, T_f = 343.15K, T_p =293.15 K and C_f = 20 mg/L.

Figure 10 : Long-term DCMD experiments performance, permeate flux (J), mean permeate absorbance at the three wavelengths (A_λ) and permeate electrical conductivity (Ω) as a function of time for the model solution at ω = 500 rpm, T_f = 343.15K and T_p =293.15 K.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 :

Tableau 1 : Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres (Alain Maurel)

Tableau 2 : Mémento technique de l'eau

Tableau 3 : Différents types de solution de nettoyage pour différent types de dépôts

Tableau 4 : Coût d'investissement en fonction de la capacité

Tableau 5 : Coût total d'eau en fonction de la capacité

Tableau 6 : Consommation d'énergie par procédé

Chapitre 2 :

Tableau 1 : Matériaux fréquemment utilisés pour la fabrication des membranes

Tableau 2 : Certaines membranes commerciales utilisées dans la MD

Tableau 3 : Différentes configurations de la technologie de distillation membranaire avec les résistances de transfert de chaleur et de masse

Tableau 4 : Les points forts et faibles des différentes configurations de la MD

Chapitre 3 :

Tableau 1 : Published studies on membrane fouling in direct contact membrane distillation (DCMD) for different membrane materials and types

Tableau 2 : Published studies on membrane fouling in air gap membrane distillation (AGMD) and vacuum MD (VMD) for different membrane materials and types.

Tableau 3 : Published studies on membrane fouling in osmotic distillation (OD) and osmotic membrane distillation(OMD) for different membrane materials and types.

Tableau 4 : Pretreatments considered in MD and OD processes.

Chapitre 4 :

Tableau 1 : Textile dyes used in the present study.

Tableau 2 : Major characteristics of real textile wastewaters.

Tableau 3 : Chemical compounds and their corresponding ions concentrations present in the model textile wastewater solution

Tableau 4: Structural characteristics of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes in DCMD with different dyes.

Tableau 5 : Initial permeate flux (J_0), irreversible fouling index (FI) and final permeate. flux decline (FD_f) obtained for long-term DCMD experiment

Introduction générale

De nombreux pays souffrent encore aujourd'hui de pénuries en eau. La croissance démographique et la dégradation de certaines réserves d'eau douce en raison de l'activité humaine ou du changement climatique ne contribuent pas à résoudre ce problème et tendent même à l'accroître. Dans un rapport récent, l'Organisation mondiale de la Santé et l'UNICEF ont indiqué que 13 % de la population mondiale ne disposait pas d'une source d'eau dont la qualité est satisfaisante. Malgré de grands progrès, le problème de l'eau potable est toujours présent et représente un défi technique, économique et politique du 21ème siècle. Deux solutions parmi celles qui sont en cours d'élaboration pour faire face au problème des ressources en eau sont particulièrement intéressantes : le dessalement de l'eau de mer et la réutilisation des eaux usées.

Dans ce contexte L'industrie textile est l'une des industries qui consomment une grande quantité d'eau et génèrent des effluents hautement contaminés par les produits chimiques. Les eaux usées des textiles contiennent des quantités importantes de déchets chimiques qui sont très nocifs pour l'environnement et dangereux pour la santé humaine. Pour cette raison, le traitement et le recyclage de ces rejets est un besoin urgent.

Les techniques de dessalement et de traitement des eaux sont connu depuis longtemps et constitue une solution fiable utilisée par de nombreux pays. Deux familles principales de procédés sont aujourd'hui utilisées pour le dessalement de l'eau de mer : les procédés de distillation thermique, qui ont connu un grand succès depuis la fin des années 40, et les procédés membranaires, qui ont vu le jour à la fin des années 60. Dans le secteur du dessalement, le principal procédé membranaire qui est largement utilisé est celui de l'osmose inverse (OI), qui représente actuellement plus de 54% de la capacité mondiale d'eau produite.

Une autre technologie membranaire, connue sous le nom de distillation membranaire (MD), a déjà été étudiée et son intérêt potentiel pour le dessalement et le traitement des eaux a été démontré à l'échelle de laboratoire. La distillation membranaire (MD) est un procédé de séparation où une membrane hydrophobe microporeuse sépare deux solutions aqueuses à des

températures différentes. L'hydrophobicité de la membrane empêche le transfert de masse du liquide, ce qui crée une interface gaz-liquide et seulement les molécules de vapeur d'eau sont transportés et se condensés au côté perméat de la membrane.

Il y a quatre configurations principales en fonction de la façon dont le perméat est traité. La configuration qui est largement utilisée parmi les autres configurations de distillation membranaire est la distillation membranaire à contact direct (DCMD), qui présente un intérêt particulier pour le traitement des eaux usées: des flux plus importants de perméat peuvent être obtenus et un faible phénomène de polarisation de température et de concentration est observé.

L'objectif de cette thèse est d'application de la distillation membranaire à contact direct (DCMD) pour le traitement des eaux usées de textile en étudiant différentes forces motrices telles que la température moyenne (Tm), la température d'alimentation (Tf), la différence de température (DT) et l'effet de l'alimentation et du taux d'agitation du perméat (w) sur le flux du perméat (Jw), le facteur de séparation (α), le facteur de réduction de colmatage (FRF) et le facteur de colmatage (FF) . Une étude du phénomène du colmatage des membranes a été accomplie par différents techniques de caractérisation du colmatage.

De ce fait, dans ce travail de recherche, une étude bibliographique sur les différentes techniques de dessalement et de traitements des eaux à savoir les procédés par distillation et les procédés membranaires en particulier l'osmose inverse sera présentée dans le premier chapitre.

Le chapitre 2 se consacrera plus particulièrement à l'état des connaissances, d'une part, sur les avantages et inconvénients de la distillation membranaire (MD), et d'autre part les différentes configurations existent dans la distillation membranaire MD ainsi que les mécanismes de transfert de masse et de chaleur à travers la membrane microporeuse.

Ensuite on va citer les différents types des membranes utilisées dans la distillation membranaire MD, dont la performance est intrinsèquement affectée

par la structure de la membrane en termes d'épaisseur, de porosité, de taille moyenne des pores, de distribution des pores et de géométrie. Ce chapitre sera clôturé par les différents types de modules membranaires qui ont été développés pour chaque variante de MD et testés dans différents systèmes et applications.

Le chapitre 3 traite les phénomènes de colmatage observés dans la distillation membranaire (MD), la distillation osmotique (OD) et la distillation membranaire osmotique (OMD). Il met en évidence les différents types de colmatages détectés (colmatage organique, colmatage inorganique et colmatage biologique), les différentes techniques de caractérisation du colmatage ainsi que les différentes méthodes de réduction de colmatage, dont le prétraitement, la modification des membranes, leurs nettoyages et l'utilisation des agents antitartre.

Dans le dernier chapitre, le procédé de distillation membranaire à contact direct (DCMD) a été appliqué pour le traitement des solutions synthétiques de textile à l'aide d'une membrane hydrophobe plane en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les colorants cationiques (Bleu Maxilon 5G, Jaune Drimarène K-2R) et anioniques (Fluorescéine Sodium) ont été préparés étudiés. Egalement une solution modèle contenant des sels et les trois colorants cités a été préparée et testé pour simuler les rejets réels des industries textiles. Les effets des paramètres de fonctionnement du DCMD sur le flux de perméat et le facteur de séparation ont été étudiés. Le phénomène de colmatage à la surface de la membrane et à l'intérieure des pores a été investigué au moyen de diverses techniques de caractérisation et aussi en suivant l'évolution du facteur de réduction du flux (FRF) de perméat ainsi que l'indice de colmatage irréversible (FF). Différents mécanismes de colmatage dans le DCMD pourraient être établis pour chaque type de colorant.

Chapitre 1 :
Généralités sur les techniques de traitement des eaux et de dessalement

I- Généralité

1- Le dessalement : une alternative face au problème des ressources en eau

Actuellement, 1,4 milliard d'habitants sur terre ne disposent pas d'une eau propre à la consommation. Ce chiffre atteindra 2.3 milliards d'ici 25 ans. Les océans (1,34 milliard de milliards de mètre cubes), qui représentent 97 % de l'eau de la planète, constituent pourtant une réserve inépuisable d'eau potable à condition d'en extraire de l'eau douce.

Face à une telle situation, il était primordial de penser à d'autres sources d'approvisionnement en eau (que ça soit pour l'usage domestique ou industriel) dit non conventionnelles. Parmi ces techniques, on recense le plus attrayant qui est le dessalement de l'eau de mer pour les considérations suivantes :

- L'eau de mer est la plus grande ressource d'eau.
- Une grande partie est non-polluée.
- L'ampleur et la répartition des capacités de dessalement de l'eau de mer indiquent que beaucoup des régions dans le monde ont déjà épuisé d'autres moyens de fourniture d'eau potable.

Dessaler l'eau de mer revient à séparer une masse d'eau salée en deux autres masses, l'une dépourvue de sel, l'autre concentrée en sels. Il existe plusieurs procédés de dessalement d'eau de mer, dont on distingue deux grandes catégories : la distillation et l'osmose inverse.

Le procédé le plus ancien et le plus répandu est la distillation. L'eau s'évapore puis est condensée tandis que le sel, non volatil, reste dans la saumure concentrée. Ce procédé recrée le cycle d'évaporation et de condensation de l'eau dans la nature. Les premiers appareils industriels, apparus i l y a plus de deux siècles, équipent actuellement plus de 60 % des installations terrestres. Les 40 % restant sont assurés principalement par un procédé de séparation membranaire appelé osmose inverse : Sous l'effet d'une pression élevée (plusieurs dizaines de fois la pression atmosphérique), les molécules d'eau contenues dans l'eau de mer traversent une membrane sélective ; les ions constituant les sels dissous, plus gros, ne traversent pas la membrane. Ce procédé découvert en 1950 s'est

développé dans les années soixante. Il a pu bénéficier des progrès accomplis en particulier dans le domaine des polymères pour la fabrication de membranes de plus en plus performantes et en développant des système de récupération d'énergie.

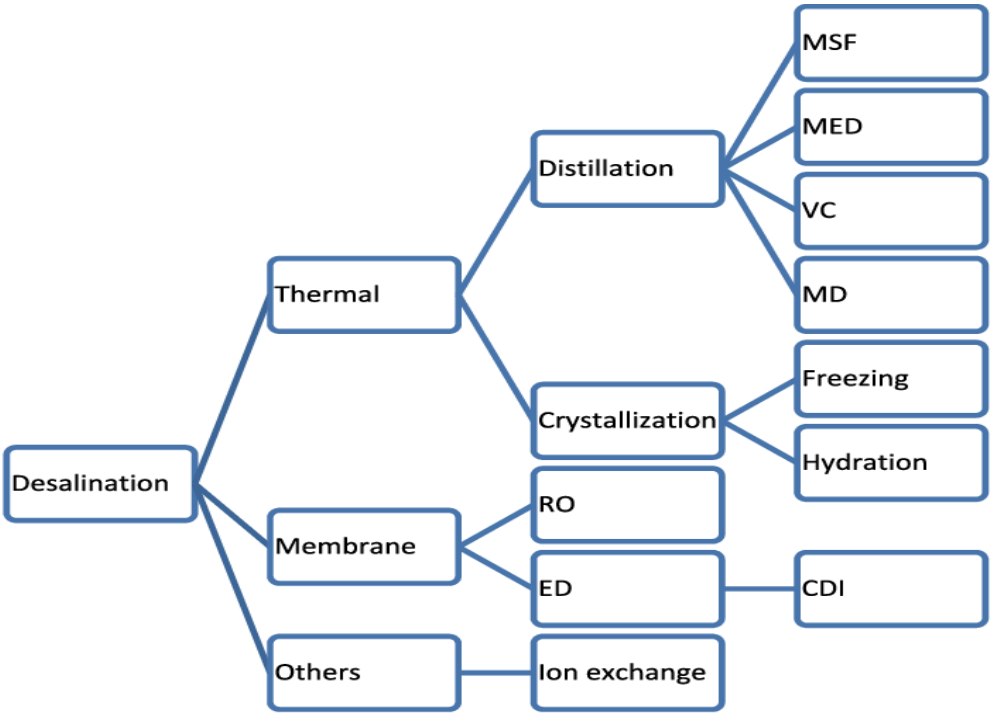


Figure 1: Classification des technologies de dessalement [1]

Le coût de la production d'eau douce par dessalement, jadis très élevé, a fortement baissé puisqu'il peut descendre en dessous de 1 $/m3 pour les unités de grosse capacité.

2- Composition et salinité de l'eau de mer

La salinité des mers ouvertes sur les masses océaniques (Atlantiques, Manche, Mer du Nord, Pacifique) est de l'ordre de 35 g/l et c'est cette valeur qui est considérée comme salinité standard de l'eau de mer. Des variations plus ou moins importantes autour de cette valeur moyenne existent en fonction du bilan précipitation-évaporation. La salinité peut être très différente dans le cas des mers fermées ou peu ouvertes sur les masses océaniques[2] :

- Mer Méditerranée 36 à 39 g/l
- Mer rouge ~ 40 g/l
- Mer Baltique 7 g/l
- Mer Caspienne 13 g/l
- Mer Morte 270 g/l
- Golfe Arabo-Persique 40 à 70 g/l
- Mer Noire 20 g/l

Toutefois, dans le cas des mers ouvertes, la proportion des différents sels en présence est relativement constante comme le montre le tableau suivant :

Tableau 1 : Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres (Alain Maurel) [2]

		Eau de mer standard		Méditerranée		Golf arabique	
		ppm	eq g/m³	ppm	eq g/m³	ppm	eq g/m³
	Salinité totale	35 000	~ 605	39 000	~ 664	45 000	~ 778
CATIONS	Sodium Na	10 760	467,8	11 835	514,6	13 830	601,3
CATIONS	Magnésium Mg	1 294	106,4	1 410	116	1 660	136,5
CATIONS	Calcium Ca	412	20,6	450	22,5	530	26,5
CATIONS	Potassium K	387	9,9	440	11,2	497	12,7
ANIONS	Chlorure Cl	19 353	545,8	21 500	605,6	24 900	701,4
ANIONS	Sulfate SO	2 712	56,5	2 700	56,2	3 500	72,9
ANIONS	Bicarbonate HCO	142	2,3	153	2,5	182	2,9
ANIONS	Bromure	67	0,8	-	-	86	1,1

II- Schéma général d'une installation de dessalement

Une installation de dessalement peut être schématiquement subdivisée en 4 postes (Figure. 2):

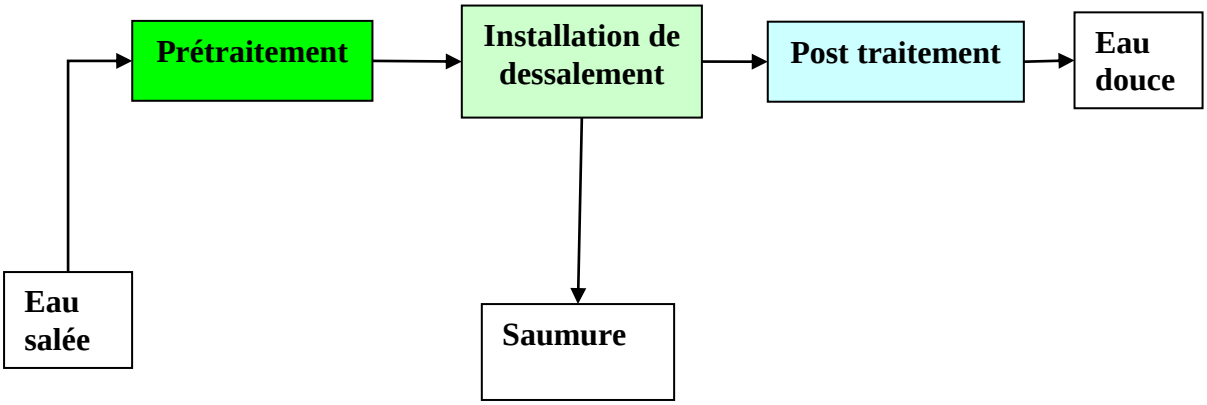


Figure 2: Schéma général d'une installation de dessalement

Les rejets de saumures ne posent pas de gros problèmes bien qu'ils puissent contenir des produits de corrosion (cuivre, nickel...) ainsi que des réactifs utilisés (anti-tartres, produits anticorrosion, composés chlorés...).

III- Les procédés par distillation

La distillation est l'une des principales procédures modernisées, reste la façon la plus courante de dessaler l'eau de mer, car elle fonctionne pour tous les types d'eau et ne nécessite qu'un pré-traitement léger (Filtration et chloration).

Quelle que soit la technique utilisée, le principe de base de distillation reste le même : il s'agit de reproduire le phénomène naturel de la pluie en la concentrant dans l'espace et dans le temps.

Rappelons qu'on milieu fermé, deux phases (ici l'eau et sa vapeur) se trouvant en équilibre sous certaines conditions de pression et de température. A la pression atmosphérique (1bar) par exemple, l'eau à 100°C est en équilibre avec sa vapeur, mais sous une pression de 0.1 bar, la température d'ébullition est plus basse, de l'ordre de 45°C (Cf. schéma suivant). Ainsi, en introduisant de l'eau de mer surchauffée dans une enceinte sous vide, celle-ci se refroidit spontanément en libérant de la vapeur pour se mettre à l'équilibre avec la pression. Puis, au contact d'une surface froide, présente dans l'enceinte, la vapeur d'eau se condense

et produit une eau exempte de tout sel dissout. L'eau restante, plus concentrée en sel est appelée saumure.

Ce procédé implique de faire bouillir de l'eau saline à pression réduite ou atmosphérique et condenser la vapeur afin d'obtenir de l'eau fraîche, laissant un concentré plus chargé en saumure. Bien que les chambres de distillation fonctionnent en série, pour conserver l'énergie (i.e. l'eau à l'alimentation d'une unité est préchauffée en rafraîchissant la vapeur dans une autre unité), la consommation énergétique de ce procédé est encore relativement haute en comparaison avec d'autres méthodes. Le principe d'un utilisateur est le suivant :

- Apport d'énergie thermique ou mécanique.
- Transfert de l'énergie sous forme thermique à l'eau salée.
- Evaporation partielle.
- Transfert de la vapeur par le condenseur.
- Condensation de la vapeur et extrait de la chaleur de l'eau condensée.
- Evacuation ou recyclage de cette chaleur.

Le principal inconvénient de la distillation est la consommation élevée d'énergie nécessaire au chauffage de l'eau. Pour diminuer le coût de fonctionnement de ces installations, l'idéal est donc de les coupler avec un cycle de production d'électricité in situ ou de récupérer l'énergie thermique perdue dans les ateliers de fabrication.

1- Procédé par distillation à multiples effets (MED)

Les premières unités industrielles de distillation d'eau de mer sont apparues à bord des navires en même temps que la traction à vapeur. C'était dans la plupart des cas des bouilleurs simple effet à faisceau noyé: l'eau de mer était réchauffée dans un récipient étanche par la vapeur circulant dans un faisceau tubulaire plongé dans l'eau de mer. La vapeur formée condensée sur un autre faisceau tubulaire placé dans la partie haute de l'enceinte et parcouru par de l'eau de mer froide.

Vu la grande consommation d'énergie de cet évaporateur à simple effet, il est apparu absolument nécessaire de l'améliorer afin de réduire cette énergie. Ceci à été obtenu grâce à la distillation à multiples effets. On peut donc utiliser la chaleur de condensation de la vapeur produite dans une première chambre d'évaporation pour faire fonctionner le faisceau de chauffe d'une seconde chambre à pression et température plus faible, et ainsi de suite[3].

Ce concept de distillation à multiples effets est relativement ancien, puisque des appareils industriels à six effets ont été construits par les Anglais il y a près de 200 ans.

Le nom de multiples effets à été donné à ce type d'appareils parce que la vapeur initiale (vapeur de chaudière) accomplit plusieurs fois son effet.

1.1- Principe de la distillation multiples effets

L'unité de dessalement à multiples effets (Figure.3) est constituée de plusieurs évaporateurs placés en série et fonctionnant à des pressions décroissantes, de l'effets 1 le plus chaud, à l'effet n le plus froid. Le débit d'eau de mer traverse le condenseur final pour condenser la vapeur produite dans le dernier évaporateur n. Le débit dit d'appoint après pré-traitement traverse alors une série de réchauffeurs R alimentés par un prélèvement de vapeur issue de chaque effet, A la sortie de la série de réchauffeurs, l'eau de mer est introduite dans le premier effet. Ce dernier est alimenté par la vapeur provenant d'une chaudière ou de l'échappement d'une turbine. La chaleur de condensation produit une évaporation partielle de l'eau introduite, la chaleur ainsi produite se dirige vers le 2ème effet pour servir de vapeur de chauffage, où en condensant elle produit à nouveau un débit de vapeur allant se condenser à l'effet 3. Le processus se poursuit jusqu'à l'effet n. La vapeur produite dans cet effet va se condenser dans le condenseur final. Dans la bas des effets évaporateurs, l'eau de mer concentrée s'écoule de l'effet 1 à l'effet n où elle est extraite[4].

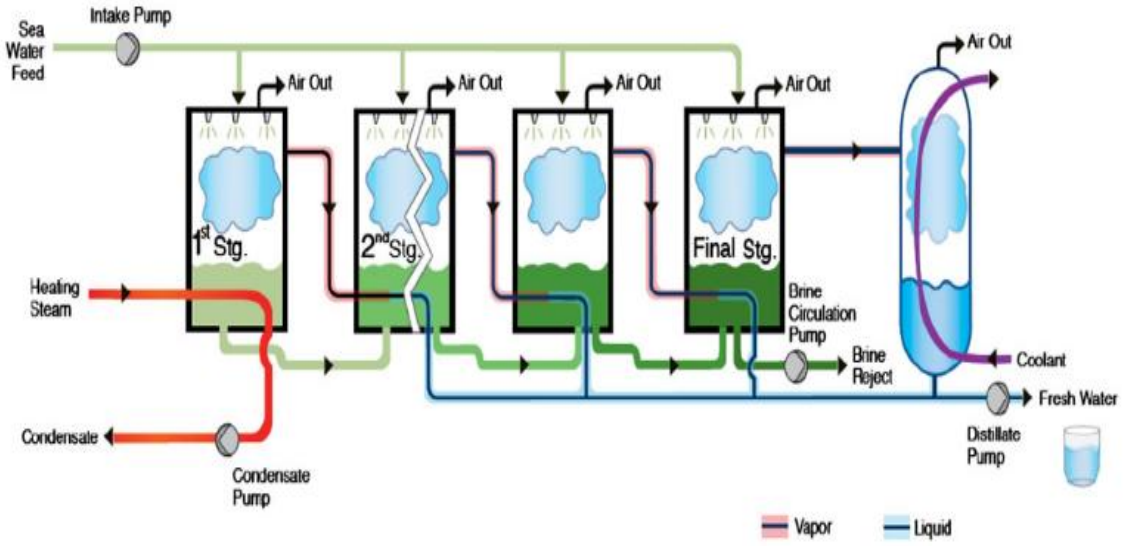


Figure 3 : Schéma de principe d'un distillateur à multiples effets [5]

1.2- Consommation d'énergie d'une unité de distillation à multiples effets

La chaleur à fournir à une unité de distillation à multiples effets est uniquement celle qui est nécessaire pour réchauffer l'appoint d'eau de mer dans le premier effet et pour vaporiser la production de ce seul effet[6].

On exprime le rendement thermique par le rapport R, appelé Ration ou taux de performance et défini par la relation suivante:

$$R = \frac{\text{tonnes d'eau produite}}{\text{tonnes de vapeur utilisée}}$$

On peut également exprimer le rendement thermique par la quantité d'énergie calorifique Q fournie au niveau du réchauffeur pour produire 1 kg d'eau douce.

Q et R sont liés par la relation $Q = \frac{L}{R}$

Avec:

Q: énergie calorifique nécessaire en kJ/kg d'eau douce,

L: chaleur latente de vaporisation en kJ/kf.

Dans le cas d'une unité de distillation à multiples effets, le ratio R se situe entre 0.8n et 0.9n (n représente le nombre d'effets).

1.3- Différents types d'évaporateur à multiples effets

On recense deux principales variantes d'évaporateur à multiples effets: Les évaporateurs multiples effets à longs tubes verticaux et les évaporateurs multiples effets à tubes horizontaux arrosés[7, 8].

1) Les évaporateurs multiples effets à longs tubes verticaux : appelés couramment **VTE** (Vertical Tube Evaporator) ont été brevetés en 1905 par le Français KESTNER. L'eau de mer est amenée au sommet des faisceaux multitubulaires et ruisselle en film mince le long de tubes d'échanges chauffés extérieurement; au bas de l'appareil en recueille de la saumure qui est renvoyée à la partie supérieure d'une seconde cellule et de la vapeur qui sert de fluide chauffant pour le second effets. Toutefois, cette technologie n'a pas réussi à s'imposer sur le marché du dessalement [7, 8]:

- Les installations sont volumineuses,
- Une pompe est nécessaire à chaque étage pour relever l'eau de mer du bas de la colonne n-1 au haut de la colonne n.
- Le système de distribution de la saumure en haut des tubes est relativement complexe.

2) Les évaporateurs multiples effets à tubes horizontaux arrosés : appelés **HTME** (Horizontal Tube Multiple Effect) sont plus récents: leur développement industriel date seulement d'une vingtaine d'année (le premier appareil à été testé dans les années 1960). De tels évaporateurs sont constitués essentiellement de faisceaux tubulaires horizontaux chauffés intérieurement par la vapeur et arrosés extérieurement par l'eau de mer.

Les coefficients d'échange de chaleur se sont révélés très largement supérieurs à tous ceux obtenus par les technologies connues. Depuis lors, ces coefficients n'ont cessé de s'améliorer et sont passés en 30 ans de 1 750-2 3000 W. m^{-2}. °C-1 à 5 800-7 000 W. m^{-2}. $°C^{-1}$.

Le coefficient d'échange de chaleur élevé dans ce type d'évaporateur permet l'utilisation de très faibles différences de température par effet. C'est à dire l'obtention d'un taux de performance élevé tout en maintenant une température maximum de saumure relativement basse (environ 60-70 °C). Cette faible température maximum de saumure a permis de supprimer les problèmes d'entartrage et d'utiliser pour les surfaces d'échange des matériaux peu onéreux (aluminium par exemple). La combinaison d'une surface d'échange de chaleur peu coûteuse avec un taux de performance élevé à basse température rend ce procédé particulièrement intéressant[7, 8].

1.4- Thermocompression et multiples effets

Dans le cas où l'on dispose de vapeur à une pression comprise entre 1.5 et 3 bar, un éjectocompresseur peut être utilisé pour aspirer la vapeur produite par le dernier effet et l'envoyer se condenser dans le premier effet. On peut ainsi obtenir avec une unité de distillation à 4 effets un taux de performance ou Ratio de 7 à 8 tonnes d'eau douce par tonne de vapeur, ce qui diminue d'environ un facteur 2 la consommation énergétique à multiples effets[8].

1.5- Compression mécanique et multiples effets

Dans le cas où l'on ne dispose que de l'énergie électrique. L'éjectocompresseur peut être remplacé par un compresseur mécanique. Cette solution présente l'avantage d'un meilleur rendement énergique mais le coût d'investissement d'un compresseur mécanique est beaucoup plus élevé que celui d'un éjectocompresseur et la taille des compresseurs actuels limite la capacité de production aux environ de 5 000 m3/jour [8].

2- Distillation par détentes successives (ou multistages flash MSF)

Ce procédé s'est développé à partir des années 1960 par suite des difficultés dues à l'entartrage des surfaces d'échange de la distillation à multiples effets en particulier dans les évaporateurs noyés. En effet, dès que, dans l'eau de mer chaude, une bulle de vapeur se forme le long d'un tube d'échange, il y a condensation locale des sels dissous avec risque de précipitation sur les parois des sels peu soluble. Il faut rappeler qu'à l'époque, la technologie des évaporateurs à tubes horizontaux arrosés n'était pas connue[9].

2.1- Principe d'une installation MSF

Dans le procédé de distillation par détente successive, l'eau de mer, après avoir été prétraitée, est introduite à la température T0 dans des condenseurs en série placés dans une succession de chambres. L'eau de mer s'échauffe dans ces condenseurs jusqu'à la température T1. Elle est alors introduite dans un réchauffeur qui élève la température jusqu'à la température Tmax. Le réchauffeur est alimenté par un débit de vapeur MV provenant d'une chaudière ou de l'échappement d'une turbine. L'eau de mer chaude est alors introduite dans le bas de la première chambre où règne une pression inférieure à sa pression de saturation. Il en résulte une vaporisation instantanée par détente appelée "FLASH": la vapeur ainsi produite va se condenser sur la surface du condenseur [9].

Le condensât de cette vapeur, recueilli dans un réceptacle placé sous le condenseur, forme la production d'eau douce de la première chambre. Ce phénomène se produit aux autres chambres, jusqu'à la chambre n. Les températures des chambres vont en décroissant et par conséquent, il en est de même pour les pressions. Ce sont les écarts de pression entre les chambres qui autorisent, sans nécessité de pompes, l'écoulement de l'eau de mer et de l'eau douce produite jusqu'à la dernière chambre [9, 10].

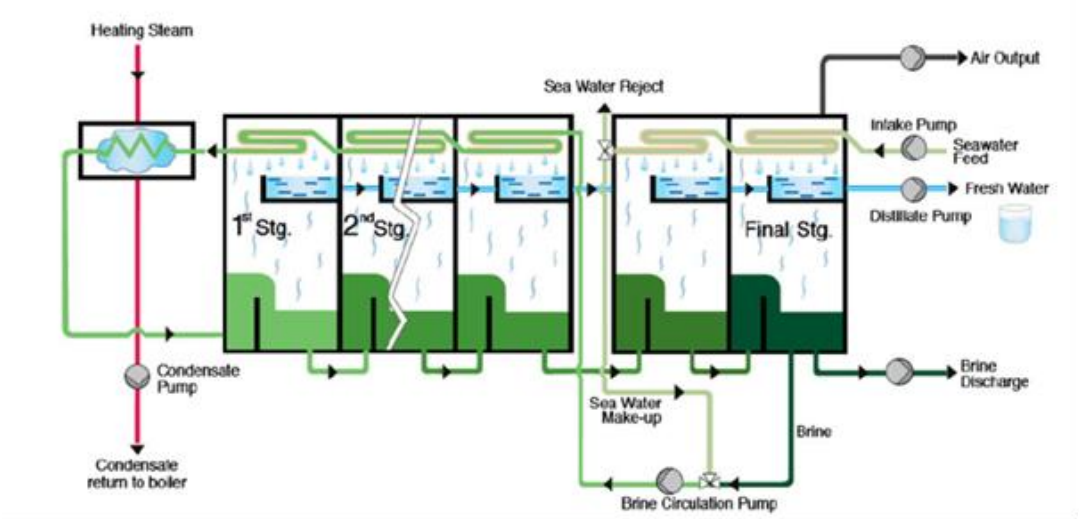


Figure 4 : Schéma de principe d'un distillateur par détente successive

3- Avantage du MED par rapport au MSF

Le procédé MED présent plusieurs avantages par rapport au procédé MSF [11-13]:

- Mise en circulation d'un débit de saumure beaucoup plus faible d'où consommation d'énergie de pompage moins importante (2 à 3 kW/m^3 pour MED et 4 à 5 kW/m^3 pour MSF).
- Sécurité accrue du point de vue de la salinité de l'eau produite; en effet, un perçage de tube dans le cas du procédé à multiples effets se traduit par un passage de vapeur dans l'eau de mer, alors que dans le cas du procédé FLASH c'est l'inverse (passage d'eau de mer dans l'eau douce).
- Concentration de l'eau de mer la plus faible correspondant à la température la plus élevée, ce qui limite l'entartrage.
- Fiabilité égale ou supérieure à celle du procédé FLASH, due à la température maximale de l'eau de mer qui ne dépasse pas 60-70°C.
- Coût d'investissement inférieur de 10 à 20 % de celui du procédé FLASH dû au coefficient d'échange de chaleur très élevé que l'on obtient grâce à la technologie des tubes horizontaux arrosés.
- Consommation d'énergie réduite par suite des faibles quantités de l'eau de mer véhiculées (absence de re-circulation) et des économies apportées par la compression de vapeur.

4- Avantages des procédés par distillation

Les procédés par distillation par distillation présentent les avantages suivant [14] :

- Le procédé MSF est plus convenable pour les installations de très grandes dimensions (50 000 m^3/j).
- Les performances et les coûts de la distillation sont pratiquement indépendants de la salinité de l'eau de mer à traiter: Ceci est particulièrement intéressant dans le cas du Golf où la salinité peut atteindre 55 g/l et plus.

- Les procédés de distillation ne nécessitent pas de pré-traitement sophistiqué de l'eau de mer: une filtration classique et une chloration peuvent éviter la prolifération bactérienne sont généralement suffisantes.
- La salinité de l'eau produite par distillation est très faible (de 5 à 30 mg/l). On peut même atteindre 1 mg/l ou moins si on le souhaite, grâce à l'utilisation de séparateurs performants dans les évaporateurs.
- Une grande partie de l'énergie nécessaire (hors pompage et hors compression mécanique de vapeur) est constituée par de l'énergie à bas niveau (température comprise entre 80 et 110°C) que l'on peut obtenir dans certains cas à des coûts très faibles, voir nuls (valorisation des rejets thermiques par exemple).

5- Inconvénients des procédés de distillation

Les procédés de distillation présentent certains inconvénients [15] :

- Grande consommation d'énergie.
- Problème d'entartrage sur l'extérieur des faisceaux dus à l'eau de ruissellement.
- Problème de corrosion d'origine électrochimique ou thermique.

6- Solutions aux problèmes d'entartrage

- L'utilisation de produits anti-tartre.
- L'optimisation du dimensionnement des installations et la limitation de la température de l'eau à 70 °.
- Détartrage par lessivage acide, tous les 18 à 24 mois.

IV- Procédés à membranes

Au lieu d'extraire par évaporation l'eau douce de l'eau de mer, on peut envisager une séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de membranes sélectives.

De tels procédés sont à priori séduisants puisqu'ils doivent pouvoir fonctionner à la température ambiante et qu'ils n'impliquent pas un changement de phase.

Deux procédés utilisant de telles membranes sont actuellement commercialisés: Ce sont l'électrodialyse et l'osmose inverse. Au départ, ces procédés se sont surtout développés pour le dessalement des eaux saumâtres, c'est à dire d'eaux de salinité inférieure à celle de l'eau de mer et en général comprise entre 1 et 10 g/l.

1- Principe du procédé d'osmose inverse

Si on considère deux compartiments, l'un chargé d'eau salée et l'autre d'eau douce séparés par une membrane semi-perméable, on constate le passage de l'eau à travers cette dernière vers la zone la plus concentré : C'est le phénomène d'osmose[2, 16]. L'équilibre sera atteint quand la différence de hauteur sera équivalente à la pression osmotique, qui correspondra à une égalité des concentrations de part et d'autre de la membrane (cette pression est de 32 bar pour une eau de mer à 40g/l d'éléments minéraux)[16]. La Figure 5 montre le principe d'osmose inverse.

Le principe de l'osmose inverse consiste à forcer l'eau à emprunter le chemin inverse en appliquant à la solution la plus concentré une pression supérieure à la pression osmotique.

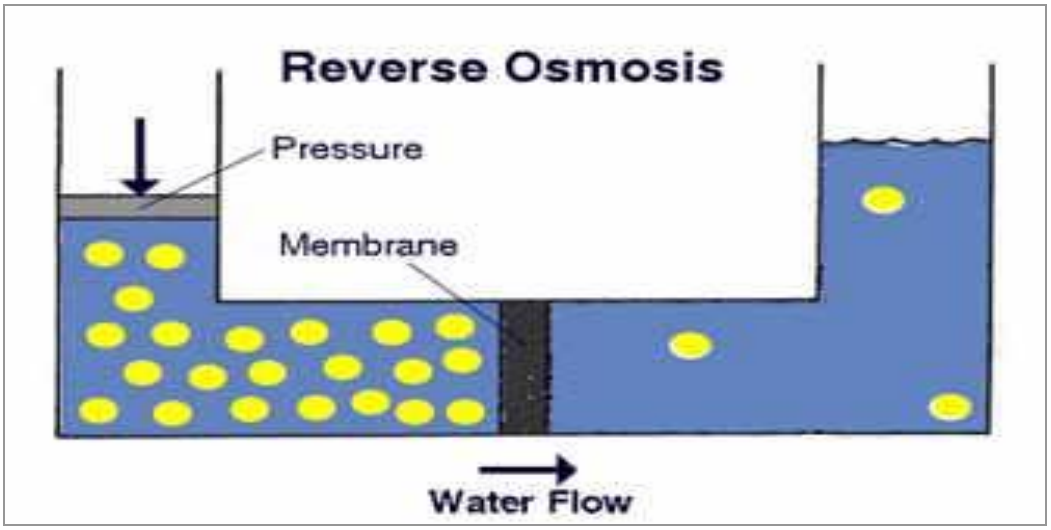


Figure 5 : Principe d'osmose inverse

Cette pression à exercer doit vaincre [2, 16]:

- La force osmotique.
- Les pertes de charges à travers la membrane.
- L'élévation du niveau de restitution.

2- Les matériaux constituants des membranes

On recense deux types de membranes développées industriellement [2, 16]:

Les membranes en acétate de cellulose : Elles sont les plus anciennes et ont de bonnes performances de point de vue sélectivité et perméabilité, leur durée de vie peut atteindre 2 ans suite à une exportation normale. Toutefois, elles présentent les inconvénients suivant[2, 17] :

- Sensibles à l'hydrolyse, d'où elles travaillent dans une gamme de pH restreinte (de 4 à 7).
- Constituent une source de nourriture pour les bactéries.
- Dégradables suite à une température supérieur à 30°C.

Les membranes en polymère non cellulosique : Se sont des membranes en polyamide aromatique qui se présentent sous forme de fibres creuses. Elles sont très stables par suite de leur nature chimique[2, 17] :

- Non hydrolysables, peuvent travailler dans une large gamme de pH (de 1 à 11).
- Non endommagées par les bactéries.
- Sensibles au chlore.

3- Les modules d'osmose inverse

Les appareils unitaires de séparation - appelés "modules" ou "cartouches" - mettant en œuvre des membranes, sont conçus de façon à atteindre deux objectifs essentiels[2, 16, 18] :

- Assurer au niveau de la membrane, une circulation suffisante du liquide à traiter pour limiter les phénomènes de polarisation de concentration et de dépôts de particules.

- Réaliser un module compact, c'est à dire présentant un maximum de surface d'échange par unité de volume.

Ces deux objectifs tendent à diminuer le coût du module pour produire un volume donné de liquide, mais ils tendent aussi à augmenter le coût énergétique de la séparation: vitesse de séparation élevée et faible section de passage ayant pour conséquence une forte perte de charge. Un compromis est donc à trouver, mais le module doit satisfaire à d'autres exigences telles que :

- Faciliter le nettoyage (décolmatage hydraulique ou chimique, stérilisation éventuelle).
- Faciliter le montage/démontage, etc.

Sur le marché, on trouve quatre grands type de modules: à plaques, spiraux, tubulaires, fibres creuses[2, 19]:

3.1- Modules à plaques

Ces modules sont constitués d'un empilement de membranes et de plaques-supports. Leur conception est dérivée de celle des filtres-presse comme montre Figure.6 [2].

Le fluide à traiter circule entre les membranes de deux plaques adjacentes. L'épaisseur de la lame liquide est de 0.5 à 3 mm. Les plaques assurent, en même temps le soutien mécanique et de la membrane et le drainage du perméat. Leur agencement permet de réaliser des circulations en parallèle et/ou en série. Des ensembles unitaires allant jusqu'à 50 m2 de surface peuvent être ainsi constitués.

Moyennement compacts, ces modules présentent l'avantage d'être facilement démontables, permettant ainsi le remplacement des membranes et, au besoin, un nettoyage complet. Du fait de la longueur et de la configuration tortueuse du canal de circulation, les pertes de charge sont relativement élevées[20].

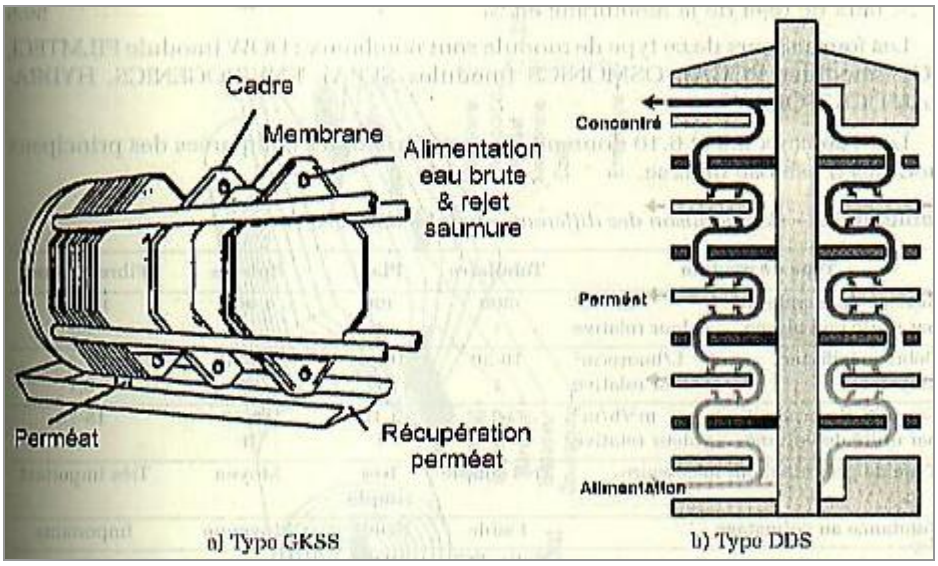


Figure 6 : Module à plaques [2]

3.2- Modules spiraux

Une feuille poreuse souple est placée entre deux membranes planes. Le sandwich ainsi réalisé est scellé sur trois de ses bords. Le côté ouvert est scellé à un tube cylindrique collecteur de part et d'autre d'une génératrice percée de trous. Plusieurs sandwichs sont ainsi fixés, séparés les uns des autres par un espaceur en plastique souple (Figure.7). Le fluide à traiter circule dans l'espaceur; la feuille poreuse assure le drainage du perméat vers le collecteur axial [2].

Le diamètre d'un élément peut aller jusqu'à 30 cm et sa longueur jusqu'à 1.5 m. Plusieurs éléments (2 à 6) peuvent être mis en série dans un même carter cylindrique.

Beaucoup plus compact et offrant moins de perte de charge que le module plaque, il est par contre plus sensible à l'encrassement, l'écoulement dans l'espaceur ne pouvant être réalisé à grande vitesse.

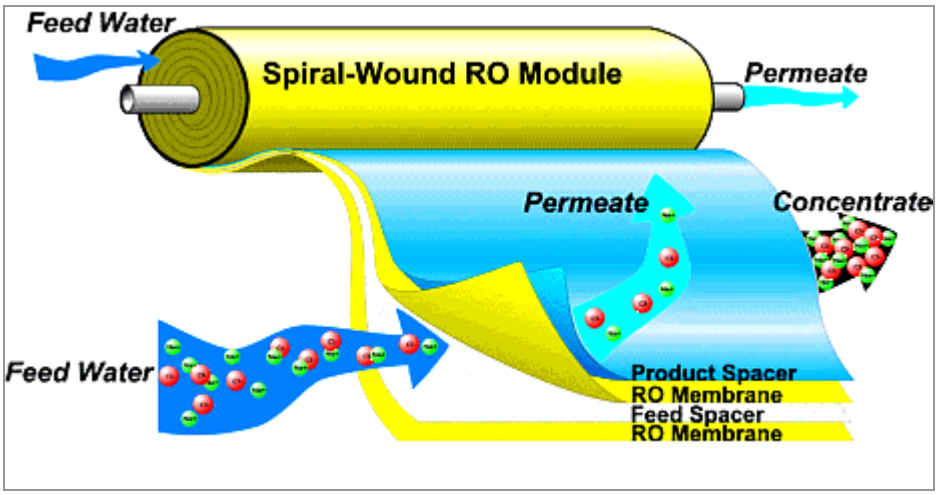


Figure 7: Module spirale

3.3- Modules tubulaires

Les membranes sont placées ou formées à l'intérieur d'un tube support poreux ou percé de trous de drainage, et de diamètre variant de 10 à 40 mm. Ces tubes sont ensuite placés en parallèle ou en série dans une enveloppe cylindrique pour constituer le module unitaire (Figure.8)[2].

L'hydrodynamique de l'écoulement est parfaitement définie et les vitesses de circulation peuvent atteindre 6 m.s-1 sont possibles si un régime de forte turbulence est nécessaire. Ces modules ne nécessitent pas de pré-filtration fine du liquide à traiter et sont faciles à nettoyer.

Ils sont particulièrement bien adaptés au traitement des fluides chargés très visqueux.

Leur inconvénient majeur est leur faible compacité et un prix de revient élevé par m² installé.

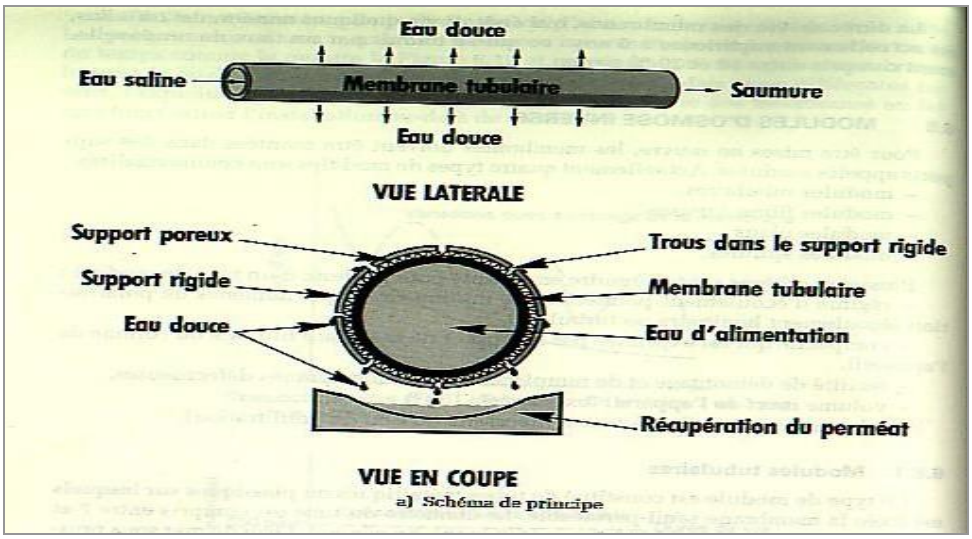


Figure 8: Module tubulaire [2]

3.4- Modules fibres creuses

Les fibres creuses sont produites par extrusion au travers de filières annulaires. D'un diamètre variant entre quelque dizaine de microns et quelques millimètres, elles sont dites "autosupportées" puisqu'elles peuvent résister à des pressions internes ou externes importantes. Ces fibres sont ensuite regroupées en un faisceau de plusieurs milliers, voire millions[2, 16].

L'écoulement du liquide à traiter s'effectue, soit à l'intérieur des fibres (peau interne) soit à l'extérieur (peau externe). Dans le premier cas, l'étanchéité entre les écoulements internes et externes est réalisée par un "empotage" à l'aide de résine. Après durcissement, l'ensemble est sectionné de sorte qu'apparaissent les extrémités ouvertes de toutes les fibres. Dans le second cas, le faisceau est souvent disposé en U (Figure.9) [2, 16].

Le rapport de surface d'échange/volume étant inversement proportionnel au diamètre de, la compacité atteint des valeurs très élevées (plusieurs milliers de m^2 par m3).

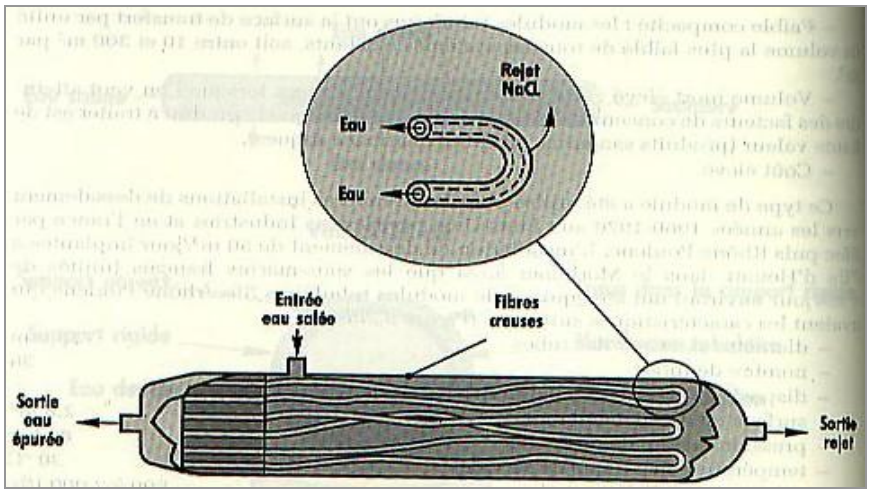


Figure 9: Module fibres creuses [2]

4- Dispositions techniques relatives au procédé d'O.I

4.1- Facteurs influençant les performances d'une membrane

Plusieurs Facteurs influençant les performances d'une membrane d'OI [2, 16] :

Pression d'alimentation: Une augmentation de pression entraîne une augmentation de flux La pression disponible pour forcer l'eau à travers la membrane augmente.

Température de l'eau d'alimentation: Une baisse de température entraîne une baisse de flux. La viscosité de l'eau augmente entraînant plus de pertes de charges à travers la membrane.

Salinité de l'eau d'alimentation: La pression osmotique croît avec la salinité, entraînant une perte de flux. Pour une pression de passage fixe, une plus grande partie de la pression est utilisée pour vaincre la pression osmotique, diminuant la pression disponible à forcer l'eau à travers la membrane.

Age de la membrane: Le flux à travers la membrane décroît avec l'age de celle-ci.

Taux de conversion: Une augmentation du % de conversion entraîne une baisse de flux membranaire. Le tableau suivant présente l'influence de ce facteur sur les performances d'une membrane :

Tableau 2 : Mémento technique de l'eau

Taux de conversion	Concentration rejet	Pression osmotique	Risque de colmatage	Perte d'eau	Energie
Y ↗	↗	↗	↗	↘	↘

Colmatage des membranes: Le colmatage des membranes entraîne une baisse de flux. Le colmatage des membranes crée une perte de charge complémentaire.

4.2- Pré-traitements de l'eau de mer

Les prétraitements ont pour objectif de donner à l'eau de mer des caractéristiques (pH, température, turbidité, etc..) qui soient compatibles avec la nature des membranes afin d'éviter leur colmatage par les matières en suspension et/ou par les dépôts de sels tels que CaCO3, CaSO4, etc…Ainsi, le type de prétraitement dépend de la membrane et de son agencement au sein d'un module, des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer et des conditions de fonctionnement choisies (taux de conversion, pression, etc…)

Les prétraitements préconisés peuvent être[2, 16] :

1) Pour les dépôts de sels :

- Une injection d'acide pour éviter tout dépôt de carbonate de calcium.
- Décantation ou vaccination acide pour réduire la concentration en HCO^{-}_{2} .
- Une injection de poly-phosphate pour éviter tout dépôt de sulfate de calcium au sein des membranes.
- Décarbonatation : adoucissement pour réduire la concentration en alcalino-terreux.
- Une micro-filtration sur des cartouches de porosité 5 µm pour lutter contre la précipitation des oxydes métalliques.

2) Pour les colloïdes et les matières en suspension :

- Coagulation-floculation.
- Un traitement de clarification et filtration.

- La non-prolifération bactérienne (chloration, ozonation, UV).

4.3- Solutions de nettoyage

Le choix des solutions de nettoyage (Tableau 3) dépend de la nature des dépôts qui sont à l'origine du colmatage et d'autre part de la nature des membranes [2, 16] :

Tableau 3 : Différents types de solution de nettoyage pour différent types de dépôts [2]

Types de solution de nettoyage	Type de dépôts
Solutions acides (acide citrique, acide chlorhydrique)	Dépôts carbonatés, Hydroxydes
Solutions basiques (soude caustique)	Dépôts organiques
Solutions de détergents (avec ou sans enzymes)	Dépôts organiques, Protéines
Solutions oxydantes (chlore)	Dépôts biologiques

4.3- Structure d'une unité d'osmose inverse

Une unité d'osmose inverse comporte[2] :

- Un prétraitement des eaux à dessaler.
- Une pompe haute pression pour l'alimentation des modules.
- Un ensemble de modules d'osmose inverse disposés selon une géométrie déterminée. On distingue le schéma de montage dit en parallèle. Chaque module travaille dans les mêmes conditions de pression et de conversion. Dans le cas où on veut augmenter le taux de conversion, il est possible de disposer des modules en série, le rejet du premier étage alimente le module du second étage.
- Un post-traitement éventuel dépendamment de l'utilisation des eaux traitées.

4.4- Post-traitement de l'eau produite

Avant d'être utilisée, l'eau produite par osmose inverse doit subir un post-traitement[2, 16] :

- Les membranes d'osmose inverse ayant un taux de rejet presque nul vis à vis du CO2, la teneur en ce gaz dans l'eau produite est toujours importante, ce qui nécessite un dégazage.
- Le pH de l'eau produite est toujours inférieur à celui de l'eau de mer, ce qui rend nécessaire une neutralisation par la chaux. L'objectif étant de ramener l'eau produite à son équilibre calco-carbonique.
- Compte tenu du seuil d'arrêt des membranes d'osmose inverse, l'eau produite devrait être théoriquement exempte de bactérie. En fait, il arrive assez fréquemment que l'on retrouve après les osmoseurs des colonies bactériennes ou virales. C'est pourquoi il est impératif de procéder à une désinfection finale de l'eau produite avant sa distribution.

5- Coûts du procédé

Le coût d'investissement, ainsi que le coût de l'eau produite dépend de la capacité de la station envisagée, selon les deux tableaux suivant [2, 16]:

Tableau 4 : Coût d'investissement en fonction de la capacité [2]

Capacité	Coût d'investissement
3800 m^3/j	2290 $/$m^3$/J
7600 m^3/j	1594 $/$m^3$/J
19000 m^3/j	1147 $/$m^3$/J
38000 m^3/j	1094 $/$m^3$/J
57000 m^3/j	1063 $/$m^3$/J

Tableau 5 : Coût total d'eau en fonction de la capacité [2]

Capacité	Coût total de l'eau
3800 m^3/j	1.29 $/$m^3$
7600 m^3/j	0.93 $/$m^3$

19000 m^3/j	0.72 $/$m^3$
38000 m^3/j	0.67 $/$m^3$
57000 m^3/j	0.65 $/$m^3$

6- Avantages et inconvénients de l'O.I

6.1- Avantages

L'osmose inverse présente les avantages suivants [2, 16]:

- Haute sélectivité : plus de 95% des ions dans l'eau salée et plus de 99.5% des colloïdes et des bactéries peuvent êtres éliminé par le procédé d'osmose inverse.
- La consommation énergétique est passée de 16 à 4 kWh/m^3.
- Le coût des membranes à diminuer de 70%.
- Un accroissement des surfaces d'échanges (125 m^2 pour un module fibres creuses de 450 mm de diamètre).
- Frais réduits de fonctionnement : L'O.I. est le procédé de séparation qui se caractérise par une consommation d'énergie minimale car il fonctionne à la température ambiante et sans changement de phase.
- La technique de l'opération est simple : ce procédé est simplifié par l'utilisation d'un circuit de contrôle. Cependant, il nécessite des opérateurs qualifiés.
- Gamme de capacité disponible commercialement très vaste, allant de quelques litre par jour pour des appareils individuels de survie à des installations de plus de 100 000 m^3/j.
- Entretien simple : les phénomènes de corrosion d'origine électrochimiques ou thermiques sont relativement moins importants que ceux rencontrés dans les usines de distillation.

6.2- Inconvénients

L'osmose inverse présente les inconvénients suivants [2, 16]

- La salinité de l'eau produite qui se situe aux environs de 300-500 ppm convient bien pour les usages domestiques, mais trop importante pour certains usages industriels.
- Nécessité d'un pré-traitement de l'eau parfois assez poussé (ce qui rend le traitement coûteux pour certaines eaux) afin d'éviter une destruction prématurée des membranes ou leur encrassement.
- Problème de colmatage des membranes du au dépôt de sels ou des matières en suspension.
- La salinité de l'eau de mer, si elle est trop élevée entraîne une hausse non négligeable des coûts.
- Incertitudes sur la durée de vie des membranes : celle-ci représente une part importante dans le coût d'investissement, ainsi que dans le coût d'exploitation. Or, ces membranes sont relativement fragiles et peuvent être rendues inutilisables à la suite d'une erreur d'exploitation toujours possible.

7- Autres procédés membranaires

7.1- La Nanofiltration (NF)

La Nanofiltration est un terme qui désigne une technique de séparation membranaire situant entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse. Elle est conçue pour séparer des composants de faible poids moléculaire comme les sucres, des seles et des minéraux dissous dont la taille proche du nanomètre (soit 10 Å) d'où le nom « Nano». Généralement les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300 g /mol et les sels ionisés monovalents ne sont pas retenus par les membranes nanofiltartion.¨Par contre les composés organiques non ionisés dont la masse molaire est supérieure à environ 300 g /mol et Les sels ionisés multivalents tel que : le magnésium, sulfates, aluminium et le calcium sont retenus par les membranes de nanofiltration [21].

Ce procédé inclut la déminéralisation sélective des eaux (adoucissement) et des produits laitiers, la récupération des protéines hydrolysées, La concentration de composés organiques de faible masse molaire, la concentration des sucres ainsi que la purification des des colorants solubles dans l'eau [22, 23].

7.2- La Ultrafiltration (UF)

Ultrafiltration (UF) est une technique de séparation sélective qui utilise des membranes microporeuse dont la taille des pores est comprise entre 1 et 100 nm. Ce procédé de séparation[24].

Utiliser pour concentrer les composés qui ont une masse molaire élevée (polymères, protéines de lait ou végétales , colloïdes, les glucides et les enzymes) et laisser passer seulement les petites molécules d'eau et de sels. Les applications de UF sont nombreaux [24, 25] :

- La concentration des protéines sériques, polysaccharides et les polymères variés).
- La concentration des macrosolutés présents dans l'eau, des gélatines, protéines, polysaccharides, polymères variés ainsi que la concentration des jus de fruit.

7.3- La Microfiltration (MF)

La microfiltration (MF) est une technique de séparation membranaire des composés a grand poids moléculaire, elle se procède à basse pression en utilisant des membranes dont la taille des pores est comprise entre 0,1 et 10 μm. Cette technique permet la séparation des bactéries, des virus, des particules en suspension et implicitement des colloïdes (La taille de ces matières varie entre 10^4 - 10^2 nm). La microfiltration n'est pas fondamentalement différente de l'ultrafiltration ou de la nanofiltration, mais de point de vue théorique, la microfiltration ayant pour objectif une séparation solide-liquide et par contre l'ultrafiltration fonctionnant en phase liquide homogène [26, 27].

La microfiltration sert habituellement de prétraitement pour d'autres procédés de séparation tels que l'ultrafiltration… etc. Elle est généralement utilisée en combinaison (système hybride) avec divers autres procédés de séparation tels que l'ultrafiltration et l'osmose inverse pour fournir un flux de produit exempt de contaminants indésirables [26, 27].

7.3- L'électrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un procédé membranaire, au cours duquel les ions sont transportés à travers une membrane semi-perméable, sous l'influence d'un potentiel électrique. Les membranes d'électrodialyse sont spéciales et éliminent sélectivement les sels (cations ou d'anions), ce qui signifie essentiellement que les ions positifs ou négatifs vont passer à travers ces membranes. Les ions d'un sel dissous comme NaCl, KCl ou n'importe quelle particule porteuse d'une charge

électrique, se déplacent sous l'action d'un champs électrique créé par deux électrodes trempant dans la solution à traité. Les cations sont attirés par l'électrode négative ou cathode, alors que les anions sont attirés par l'électrode positive ou anode [28].

On distingue deux types de membranes d'ED:

- les membranes anioniques perméables aux anions (chlore, fluor, cyanure...)
- les membranes cationiques perméables aux cations (sodium, métaux,...)

Un électrodialyseur est constitué généralement par la répétition de plusieurs compartiments séparés en alternance par des membranes cationiques et anioniques. Quand un un champ électrique est appliqué les ions ne peuvent migrer que dans une direction imposée par ce dernier. Les anions vont migrer vers l'anode et les cations vont migrer vers la cathode [29].

L'électrodialyse est plus rentable pour les eaux saumâtres peu concentrées (moins de 3g/l) par apport à l'osmose inverse.

7.4- Osmose direct (OD) ou "forward osmosis" (FO)

L'osmose directe (OD) est un procédé de sepatation membranaire qui utilise une membrane semi-perméable pour séparer l'eau des solutés dissous. La force motrice dans cette téchnique est le gradient de pression osmotique entre une solution à haute concentration, souvent appelée " draw solution ou solution d'extraction " et une solution à plus faible concentration, appelée " alimentation ".

Le gradient de pression osmotique est utilisé pour induire un flux net d'eau à travers la membrane vers solution d'extraction, ce qui permet de concentrer efficacement l'alimentation [30].

Les types de solution d'extraction couramment disponibles sont les sels inorganiques (NaCl, MgCl2...), les composés organiques (saccharose, fructose...) et les sels organiques (Zwitterions, hydoacides complexes) etc [31].

Les principales applications des OI vont de la dilution osmotique avant le dessalement, la récupération de l'eau des eaux usées, et le traitement des saumures à forte salinité.

FO est généralement plus efficace dans les situations suivantes [30, 31] :

1) saumures à haut degré de colmatage et d'entartrage.
2) des solutions hautement salines lorsque d'autres méthodes de récupération de l'eau deviennent impropres à l'exploitation.
3) les situations où la solution d'extraction peut être utilisée directement à des fins bénéfiques.
4) la dilution d'une solution d'alimentation à salinité élevée

7.5- Distillation Membranaire (MD)

La distillation membranaire (MD) est un procédé de séparation dans lequel une membrane hydrophobe microporeuse sépare deux solutions aqueuses à des températures différentes. L'hydrophobie de la membrane empêche le transfert de du liquide, ce qui crée une interface gaz-liquide [32].

La force motrice dans la MD est le gradient de température sur la membrane qui entraîne une différence de pression de vapeur, les composants volatils dans la solution d'alimentation s'évaporent en traversant les pores de la membrane et se condensés dans le côté perméat[33].

Plusieurs configurations de distillations membranaires existent, les différences concernent uniquement le côté du perméat et vont conditionner la force motrice de la séparation.

on cite parmi ces configuration [32, 33] :

- La distillation membranaire à contact direct (DCMD)
- La Air Gap Membrane Distillation (AGMD)
- La Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD)
- La distillation membranaire sous-vide (VMD)

On va détailler davantage cette technologie dans le chapitre 2.

V- Comparaison des procédés

1- Qualité de l'eau produite

1.1- Par distillation

L'eau obtenue par distillation est très pure (de 5 à 30 mg/l). Elle est utilisée dans les process industriels ou destinée à la consommation domestique. Dans ce dernier cas, elle doit être reminéralisée (salinité trop faible, trop grande instabilité) en augmentant sa salinité aux environs de 300 mg/l. Cet apport peut être fait en mélangeant l'eau distillée avec des eaux saumâtres (si elles existent évidemment) ce qui permet :

- De valoriser les eaux saumâtres existantes.
- De diminuer les coûts de dessalement par une augmentation de la production.

L'eau destinée à la consommation domestique doit être légèrement chlorée afin de conserver sa qualité jusqu'au consommateur lors du transport dans le réseau de distribution.

1.2- Par osmose inverse

La salinité de l'eau produite dépend essentiellement de la sélectivité des membranes utilisées. Dans le cas de l'eau de mer, on utilise des membranes ayant une sélectivité de l'ordre de 99 % ce qui permet d'obtenir une eau aux environs de 400 mg/l à partir d'une eau de mer à 40 g/l [2].

2- Consommation d'énergie

La consommation d'énergie dépend généralement de plusieurs paramètres comme la salinité et les types du membrane, la technologie utilisée…etc. le tableau suivant montre l'énergie nécessaire par m^3 d'eau douce pour différents procédés de dessalement.

Tableau 6 : Consommation d'énergie par procédé [2]

	Procédés de dessalement	Energie nécessaire par m^3 d'eau douce		Quantité de fuel
		10^3 kcal	kWh	kg/m^3
Procédés de distillation	MULTI FLASH Ratio 8	70	4	9.2
	MULTI FLASH Ratio 8	55	5	7.7
	MULTIPLES EFFETS-7	90	2	10.4
	effets	50	3	6.25
	MULTIPLES EFFETS-12			
	effets			
Procédés à membranes	OI eau de mer sans	0	12	3
	récupération	0	4	1
	OI eau de mer avec			
	récupération			

VII- Conclusion

Que ça soit par des procédés membranaires ou par des procédés de changement de phase, le traitement des eaux et le dessalement de l'eau de mer restent de nos jour la solution la mieux adapté pour faire face au problème d'approvisionnement en eau potable, surtout dans les zones souffrant de stress hydrique et bénéficiant d'un grand étendu de côtes.

Les techniques de traitement des eaux et de dessalement sont en progrès permanent. Il faut juste signaler que le choix d'un procédé reste lié à des considérations techniques et économiques qui diffèrent d'une région à une autre.

Bibliographie

1. Zaib, Q. and H. Fath, *Application of carbon nano-materials in desalination processes.* Desalination and Water Treatment, 2013. **51**(1-3): p. 627-636.
2. Maurel, A., *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce*. 2006: Éditions Tec & Doc.
3. Mabrouk, A.N. and H.E. Fath, *Technoeconomic study of a novel integrated thermal MSF–MED desalination technology.* Desalination, 2015. **371**: p. 115-125.
4. Ng, K.C., et al., *Recent developments in thermally-driven seawater desalination: Energy efficiency improvement by hybridization of the MED and AD cycles.* Desalination, 2015. **356**: p. 255-270.
5. Ghalavand, Y., M.S. Hatamipour, and A. Rahimi, *A review on energy consumption of desalination processes.* Desalination and Water Treatment, 2015. **54**(6): p. 1526-1541.
6. Kafi, F., et al., *New MED plate desalination process: thermal performances.* Desalination, 2004. **166**: p. 53-62.
7. El-Nashar, A.M., *Predicting part load performance of small MED evaporators-a simple simulation program and its experimental verification.* Desalination, 2000. **130**(3): p. 217-234.
8. Al-Radif, A., *Review of various combinations of a multiple effect desalination plant (MED) and a thermal vapour compression unit.* Desalination, 1993. **93**(1-3): p. 119-125.
9. Borsani, R. and S. Rebagliati, *Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies.* Desalination, 2005. **182**(1-3): p. 29-37.
10. Husain, A., et al., *Modelling and simulation of a multistage flash (MSF) desalination plant.* Desalination, 1994. **97**(1-3): p. 555-586.
11. Al-Shammiri, M. and M. Safar, *Multi-effect distillation plants: state of the art.* Desalination, 1999. **126**(1): p. 45-59.
12. Khawaji, A.D., I.K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, *Advances in seawater desalination technologies.* Desalination, 2008. **221**(1-3): p. 47-69.

13. Dahdah, T.H. and A. Mitsos, *Structural optimization of seawater desalination: I. A flexible superstructure and novel MED–MSF configurations.* Desalination, 2014. **344**: p. 252-265.
14. Maraver, D., J. Uche, and J. Royo, *Assessment of high temperature organic Rankine cycle engine for polygeneration with MED desalination: A preliminary approach.* Energy Conversion and Management, 2012. **53**(1): p. 108-117.
15. Koroneos, C. and G. Roumbas, *Geothermal waters heat integration for the desalination of sea water.* Desalination and Water Treatment, 2012. **37**(1-3): p. 69-76.
16. Kucera, J., *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*. 2010: Wiley.
17. Lee, K.P., T.C. Arnot, and D. Mattia, *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential.* Journal of Membrane Science, 2011. **370**(1-2): p. 1-22.
18. Manjikian, S. and W. Windle, *Reverse osmosis module*. 1973, Google Patents.
19. Pérez-González, A., et al., *State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates.* Water research, 2012. **46**(2): p. 267-283.
20. Ellenburg, G., *Reverse osmosis module*. 1973, Google Patents.
21. Schäfer, A., A. Fane, and T. Waite, *Nanofiltration: principles and applications* 2005, Oxford: Elsevier.
22. Mohammad, A.W., et al., *Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects.* Desalination, 2015. **356**: p. 226-254.
23. Hilal, N., et al., *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy.* Desalination, 2004. **170**(3): p. 281-308.
24. Fane, A. and C. Fell, *A review of fouling and fouling control in ultrafiltration.* Desalination, 1987. **62**: p. 117-136.

25. Mohammad, A.W., et al., *Ultrafiltration in food processing industry: review on application, membrane fouling, and fouling control.* Food and bioprocess technology, 2012. **5**(4): p. 1143-1156.
26. Wyatt, G., *Micro-filtration—a review.* Analyst, 1946. **71**(840): p. 122-129.
27. Marshall, A., P. Munro, and G. Trägårdh, *The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: a literature review.* Desalination, 1993. **91**(1): p. 65-108.
28. Xu, T. and C. Huang, *Electrodialysis-based separation technologies: a critical review.* AIChE journal, 2008. **54**(12): p. 3147-3159.
29. Lopez Leiva, M., *The use of electrodialysis in food processing. Part 2: Review of practical applications.* Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie, 1988. **21**(4): p. 177-182.
30. Lutchmiah, K., et al., *Forward osmosis for application in wastewater treatment: a review.* Water research, 2014. **58**: p. 179-197.
31. Cath, T.Y., A.E. Childress, and M. Elimelech, *Forward osmosis: principles, applications, and recent developments.* Journal of membrane science, 2006. **281**(1-2): p. 70-87.
32. Khayet, M. and T. Matsuura, *Membrane distillation: Principles and aplication*. 2011, Netherlands.
33. Curcio, E. and E. Drioli, *Membrane distillation and related Operations- A Review.* separation and Purification Reviews, 2005. **34**: p. 35-86.

Chapitre2 :
Généralités et revue bibliographique sur la Distillation Membranaire

I. Introduction

La pénurie d'eau douce est apparue comme un grand défi de l'ère actuelle : la croissance démographique, l'amélioration du niveau de vie, la prospérité du secteur agricole et l'industrialisation ont joué un rôle majeur dans l'aggravation du problème. On estime que plus d'un milliard de personnes sur terre n'ont pas accès à de l'eau douce propre.

D'autre part, les sources d'énergie conventionnelles et les réservoirs d'eau douce se raréfient rapidement. Par conséquent, il est devenu impératif de mettre au point des techniques de purification de l'eau moins consommatrices d'énergie et respectueuses de l'environnement. Le volume global des réservoirs d'eau douce pourrait suffire à satisfaire la demande actuelle, mais malheureusement la répartition de ces réservoirs ne correspond pas à la répartition de la population mondiale. L'océan représente ~97% des réserves mondiales d'eau alors que seulement ~3% sont disponibles en eau douce dont la plus grande partie sous forme de glaciers et de calottes glaciaires (2,06%), et une petite partie sous forme d'eau souterraine (0,90%) et de surface/autres ressources en eau douce (0,03%).

Par conséquent, les techniques de traitement des eaux usées, d'eau de mer et de dessalement des eaux saumâtres ont gagné en popularité pour répondre à la demande. Comme alternative aux techniques de dessalement thermique de 1ère génération, les technologies de dessalement de 2ème génération basées sur des opérations membranaires (principalement l'osmose inverse (OI)) ont gagné plus d'importance au cours des deux dernières décennies[1].

Actuellement, l'OI représente 60% des installations de dessalement dans le monde, grâce à son ordre de grandeur qui nécessite moins d'énergie que les procédées thermiques. Cependant, les nouveaux technologies de dessalement doivent résoudre le problème de l'élimination de la saumure produite et de la diminution de la consommation d'énergie pour assurer leur croissance durable. Parmi ces techniques on trouve principalement la distillation membranaire (MD), l'osmose directe et la capacité déionisation qui sont devenues des techniques prometteuses.

La MD a gagné un intérêt spécial en raison de certains avantages uniques associés à ce procédé.

1.1 .Les avantages de la distillation membranaire (MD)

- Des températures de fonctionnement plus basses que les températures généralement appliquées dans les procédés de distillation conventionnels. Le procédé MD peut se réaliser à des températures d'alimentation bien inférieures au point d'ébullition de l'eau (c.-à-d. des températures aussi basses que 30 °C). Cela permet d'utiliser de manière efficace les flux de chaleur résiduelle ainsi que les sources d'énergie alternatives (solaire, éolienne ou géothermique).
- Une pression hydrostatique de fonctionnement plus faible que celle des autres procédés comme l'osmose inverse OI. Le procédé MD peut être effectué à des pressions de fonctionnement généralement proches de la pression atmosphérique.
- Des facteurs de rejet élevés sont obtenus lorsque les solutions contenant des solutés non volatiles (sels, colloïdes, etc.) sont pris en compte. Cela rend la MD plus attractif que d'autres procédés de dessalement classiques tels que l'osmose inverse et surtout dans l'industrie nucléaire. MD peut également être utilisée dans les domaines médicaux, pharmaceutiques et des semi-conducteurs car le perméat d'eau est très finement pur.
- Les propriétés mécaniques de membrane moins exigeantes.
- La possibilité d'utiliser des équipements en matière plastique réduisant ou évitant les problèmes d'érosion.
- Le colmatage des membranes en MD est moins gênant que dans les procédés basés sur la pression comme en OI
- La possibilité d'utiliser la chaleur résiduelle et les sources d'énergie renouvelable, ce qui permet à la technique de MD de se combiner avec d'autres procédés de dessalement à l'échelle industrielle. Grâce à sa grande flexibilité et sa compatibilité, MD peut être intégrée dans différents cycles de production industrielle importants, ce qui augmente l'efficacité de l'ensemble du processus.

***1.2Les inconvénients de la MD* :**

- Manque de membranes et de modules développés spécifiquement pour la MD. Par rapport à d'autres procédés de séparation membranaire, y compris l'osmose inverse, seulement quelques groupes de recherche ont étudié la possibilité de développer et de préparer de nouvelles membranes pour la MD.
- Risque de mouillage des pores de la membrane. Les pores de la membrane hydrophobe doivent être maintenus toujours secs. Seuls les gaz et la vapeur d'eau doivent être trouvés à l'intérieur des pores.
- Faible productivité (c.-à-d. faible flux de perméat). Dernièrement, pour les besoins du dessalement, les flux de perméat de certaines membranes développées pour la MD sont "similaires" à ceux du procédé d'OI. Des flux de perméat supérieurs à 100 kg/m^{2}h ont été obtenus pour le dessalement par MD avec un rejet de sel de près de 100%, ce qui est compétitif par rapport aux flux typiques observés dans l'osmose inverse.
- Diminution du flux de perméat avec le temps en raison de colmatage, dégradation et endommagement de la membrane, etc.
- Coûts énergétiques et économiques imprévisibles et "élevés". De plus une consommation d'énergie plus élevée par rapport l'osmose inverse.
- Les modules membranaires commerciaux sont encore coûteux.

2. Distillation Membranaire (MD)

La distillation membranaire (MD) est un procédé de séparation thermique basé sur la technologie membranaire. La force motrice du procédé de distillation à membrane est très différente des autres procédés membranaires.

De façon conventionnelle, la MD est basée sur un gradient thermique crééà travers une membrane hydrophobe microporeuse et possède le potentiel de concentrer les solutions jusqu' à leur point de saturation sans perte de flux importante. En même temps, le procédé peut être alimenté par la chaleur résiduelle, y compris l'énergie solaire, l'énergie géothermique et l'énergie résiduelle associée aux flux industriels à basse température. La membrane utilisée dans le procédé MD permet uniquement le passage des vapeurs et retient toutes les substances non volatiles du côté retentât, de sorte que le produit obtenu est théoriquement pur à 100 % [2, 3].

La distillation membranaire a été introduite à la fin des années 1960. Cependant, elle n'était pas commercialisé à cette époque pour des usages de dessalement. Il y avait deux grands facteurs qui empêchaient l'industrialisation de cette technique [4-6]:

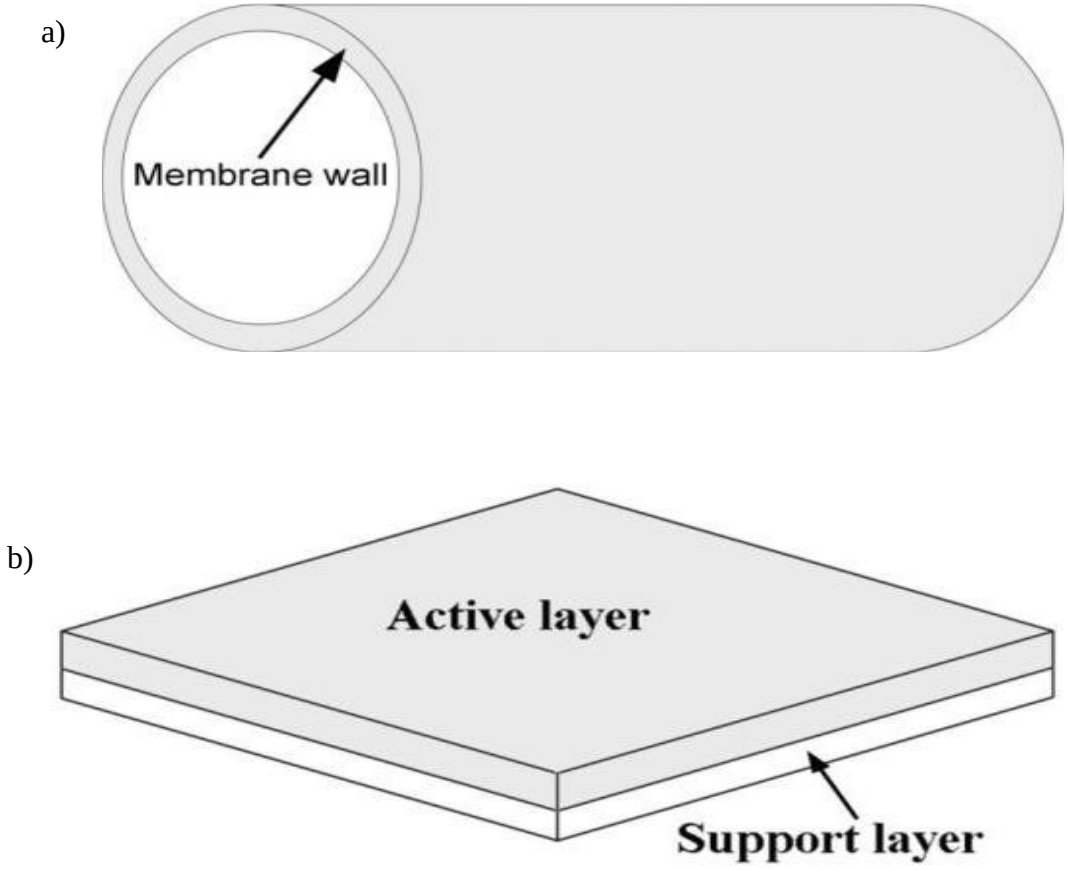
- Les membranes dont les caractéristiques sont adéquates et à un coût raisonnable ne sont pas disponibles.
- Le coût du procédé n'était pas avantageux par rapport à l'osmose inverse (RO)[7].

2.1 Membranes pour MD

L'un des aspects les plus cruciaux de la distillation membranaire est celui qui consiste à avoir des membranes aux propriétés bien contrôlées. De plus, la performance finale d'un procédé MD est une conséquence des caractéristiques physico-chimiques et structurelles des membranes utilisées.

Il existe deux types courants de configurations de membranes illustrés à la figure1 :

- Membranes à fibres creuses
- Membranes planes



Schémas de (a) membranes en fibres creuses et (b) membranes en feuilles plates

En comparaison avec les membranes planes, les membranes à fibres creuses ont des surfaces spécifiques relativement larges mais le principal inconvénient de la configuration à fibres creuses est son faible flux de perméat qui est généralement lié à son faible écoulement dynamique et au degré élevé de polarisation de température qui lui est associé.

La performance de la distillation membranaire est directement influencée par la structure de la membrane en termes d'épaisseur, de porosité, de taille moyenne des pores, de distribution des poreset de géométrie.

On peut donc raisonnablement s'attendre à ce que le succès du procédé de MD dépende de la capacité de la membrane à interfacer deux milieux sans disperser une phase dans une autre et à combiner un transfert de masse volumétrique élevé avec une résistance élevée à l'intrusion de liquide dans les pores.

Les membranes utilisées dans distillation membranaire doivent être généralement poreuses, hydrophobes, avec une bonne stabilité thermique et une excellente résistance chimique aux solutions d'alimentation. En particulier, les caractéristiques requises pour les membranes sont les suivantes :

- **Faible problème de colmatage :** Le colmatage est un des principaux problèmes dans la mise en service des membranes poreuses.
- **Excellente stabilité chimique :** La stabilité chimique du matériau membranaire a un effet important sur sa résistance pour le long terme. Toute réaction entre le liquide d'alimentation et le matériau membranaire peut affecter la matrice de la membrane et sa structure superficielle.
- **Forte stabilité thermique :** Sous des températures élevées, le matériau membranaire peut ne pas résister à la dégradation ou à la décomposition. Les modifications de la nature de la membrane dépendent de la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes ou du point de fusion pour les polymères cristallins.
- **La pression d'entrée de liquide élevée (LEP)** est la pression hydrostatique minimale qui doit être appliquée sur la solution d'alimentation avant qu'elle ne dépasse pas les forces hydrophobes de la membrane et ne traverse pas les pores. Le LEP est une caractéristique de chaque membrane, elle permet d'éviter le mouillage des pores de la membrane. Une LEP élevé peut être obtenu à l'aide d'un matériau membranaire à haute hydrophobie et d'une taille de pore maximale réduite.
- **Perméabilité élevée :** le flux augmentera généralement avec l'augmentation de la taille des pores et de la porosité de la membrane, et aussi avec une diminution de l'épaisseur de la membrane et de la tortuosité des pores.

En ce qui concerne le matériau membranaire, il doit être hydrophobe pour assurer la rétention du liquide et permettre seulement le passage de la vapeur d'eau à travers les pores de la membrane. Les PVDF(PolyvinylideneFluoride), PP (Polypropylène) et PTFE (Polytetrafluoroethylene) sont les matériaux polymériques les plus fréquemment utilisés pour la préparation des membranes

utilisées dans les installations de distillation membranaire. Parmi ceux-ci, le PTFE présente les meilleures caractéristiques hydrophobes, mais la plus grande partie de la recherche dans la distillation membranaire a été réalisée grâce à l'utilisation de membranes PVDF en raison de sa facilité de mise en œuvre [8].

Tableau 1: Matériaux fréquemment utilisés pour la fabrication des membranes MD

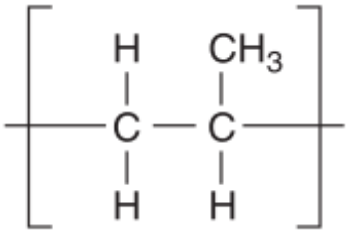
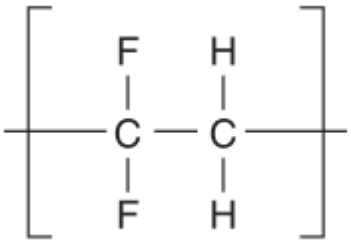
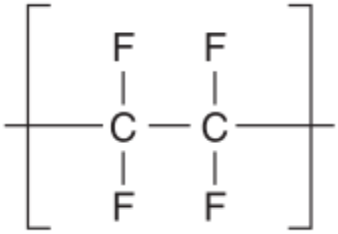
polymère	**Structure chimique**	**Caractéristiquesprincipales**
Polypropylene (PP)		Chimiquement résistant ; hydrophobe.
Polyvinylidenefluoride (PVDF)		Résistant aux hautes températures ; naturellement hydrophobe.
Polytetrafluoroethylene (PTFE)		Résistant aux hautes températures et aux produits chimiques (acides) ; naturellement hydrophobe.

Tableau 2 : Certaines membranes commerciales utilisées dans MD (épaisseur de membrane, δ ; taille moyenne des pores, *dp* ; porosité, *ε* ; pression d'entrée liquide de l'eau dans les pores de la membrane, *LEPw*) (Réimprimé de[9] Khayet2011, copyright (2011), avec la permission d'Elsevier).

Type de membrane	**Nom de la Membrane**	**Fabricant**	**Matériaux membranaire**	***δ* (µm)**	***dp* (µm)**	***ε* (%)**	***LEPw* (kPa)**
Membranes planes	TF200	Gelman	PTFE/PP [a]	178	0.20	80	282
	TF450				0.45		138
	TF1000				1.00		48
	GVHP	Millipore	PVDF [b]	110	0.22	75	204
	HVHP			140	0.45		105
	Gore		PTFE	64	0.2	90	368
				77	0.45	89	288
			PTFE/PP [a]	184	0.2	44	463
	Enka		PP	100	0.1	75	--
	3MA	3M Corporation		91	0.29[c]	66	--
	3MB			81	0.40 [c]	76	
Membranes capillaires	Accurel R S6/2 MD020CP2 N [d]	AkzoNobel Microdyn		450	0.2	70	140
	MD020TP2 N	Enka Microdyn		1550	0.2	75	--
	Accurel R BFMF 06-30-33 [e]	Enka A.G. Euro-Sep		200	0.2	70	

[a]Membranes planes en polytétrafluoroéthylène, PTFE, membranes supportées par du polypropylène, PP, ou polyéthylène, PE

.[b]Membranes plates en polyfluorure de vinylidène, PVDF.

[c]Taille maximale des pores..

Module membranaire capillaire (Shell-and-tube) : Zone de filtration : 0,1 m^2, diamètre capillaire interne : 1,8 mm ; longueur des capillaires : 470 mm.
Module membranaire capillaire (Shell-and-tube) : Surface de filtration : 0,3 m^2, diamètre capillaire interne : 0,33 mm, longueur des capillaires : 200 mm..

2. 2 Les mécanismes de transfert en MD

2. 2.1 Transfert de masse

La MD est un processus combiné de transfert de chaleur et de masse[3]. Il existe trois mécanismes de base qui contrôlent le transfert de masse à travers les membranes MD: le modèle d'écoulement Knudsen, le modèle d'écoulement visqueux, le modèle de diffusion moléculaire ordinaire et/ou la combinaison de ces trois mécanismes[3, 9].
Ceci donne lieu à plusieurs types de résistance au transfert de masse résultant du transfert de l'élan vers la membrane supportée (visqueuse), de la collision des molécules avec d'autres molécules (résistance moléculaire) ou avec la membrane elle-même - (résistance de Knudsen)[10].

Dans MD, le flux transmembranaire pour le transfert de masse peut être exprimé comme suit:

$$J= C_m (P_{fm} - P_{pm})$$

Où J est le flux de transfert de masse, C_m est le coefficient global de transfert de masse, et P_{fm} et P_{pm} se réfèrent aux pressions partielles de vapeur aux interfaces vapeur-liquide d'alimentation et de perméat[11].

2. 2.2 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur à l'intérieur de la membrane est dû à la chaleur latente qui accompagne le flux de vapeur ou de gaz et à la chaleur transférée par conduction à travers le matériau membranaire et les pores de la membrane remplis de gaz[9].

Il y a trois étapes qui peuvent décrire le transport de chaleur: i) transport de chaleur à travers la couche limite d'alimentation, ii) transport de chaleur à travers la membrane et iii) - transport de chaleur à travers la couche limite du perméat [3]. Le flux thermique total à travers une membrane, Qm, est dû à deux mécanismes: i) - la conduction à travers la membrane et ses pores remplis de gaz (Qc), et ii) - la chaleur latente associée aux molécules vaporisées (Qv). Par conséquent, le bilan énergétique différentiel est exprimé en [3, 9] :

$$Qm = Qc + Qv = -Km\,\frac{dT}{dx} + \sum_{i} Ji\Delta Hv,i$$

Où $\Delta H_{v,i}$ est l'enthalpie d'évaporation de l'espèce i à la température absolue T du flux transmembranaire J_i, Km est la conductivité thermique de la membrane et x est la distance à franchir pour traverser la membrane.

Le coefficient de transfert thermique de vapeur dans la membrane est donné par[9]:

$$hv = \frac{\Sigma_i Ji\Delta Hv,i}{Tm,f - Tm,p}$$

Où T_m ,$_f$et $T_{m,p}$ sont respectivement les températures à l'interface d'alimentation/membrane et à l'interface membrane / perméat.

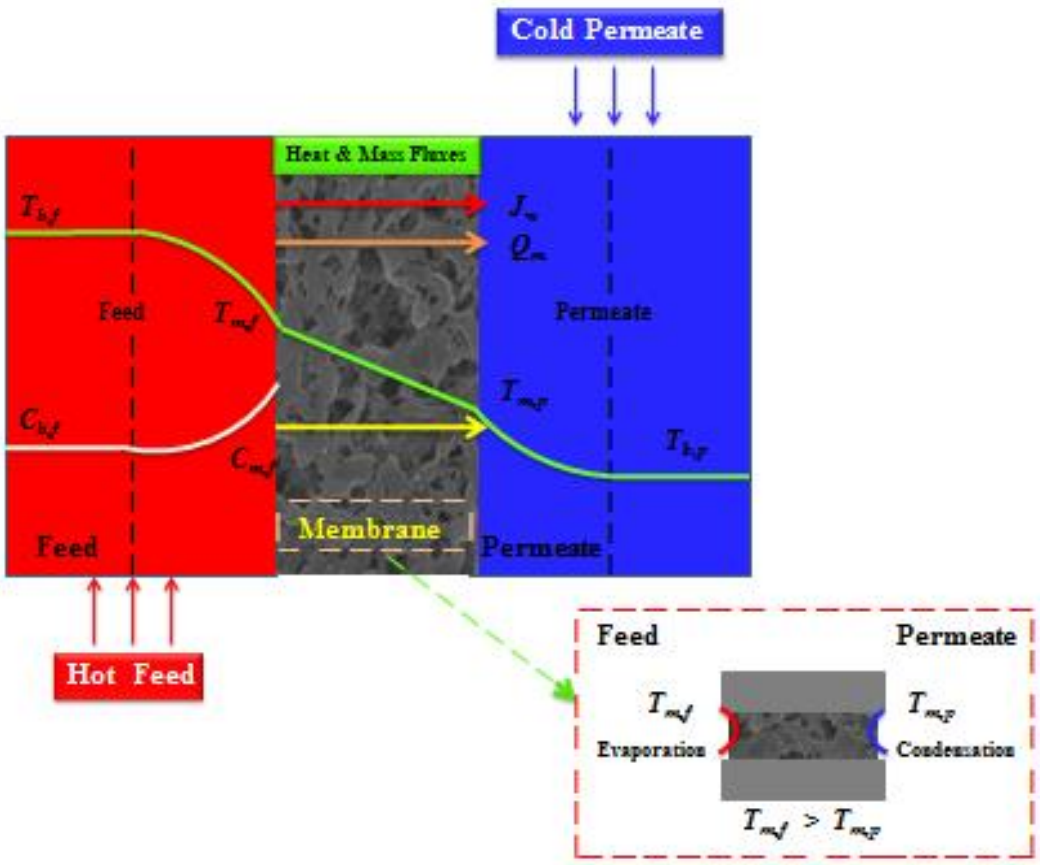


Figure 1 : Transfert de masse et de chaleur à travers la membrane en MD

3. Polarisation de température et de concentration

En MD, la polarisation de température et la polarisation de concentration affectent le transfert de chaleur et de masse à travers la membrane. Étant donné que le phénomène de vaporisation se produit à la surface chaude de la membrane et que la condensation se produit de l'autre côté de la membrane, des couches limites thermiques sont établies des deux côtés de la membrane avec une différence de température par rapport aux solutions d'alimentation. La différence de température entre les couches limites et la solution d'alimentation est appelée polarisation de température, ψ qui est défini comme[10] :

$$\psi = \frac{Tm,f - Tmp}{Tf - Tp}$$

En fait, le transfert de chaleur de la couche limite est reconnu comme le facteur limitant de l'efficacité de transport et du coefficient de polarisation de la température (TPC) qui est généralement utilisé comme coefficient indirect pour quantifier l'amplitude des résistances de la couche limite par rapport à la résistance totale de transfert thermique[3].

Lorsque les résistances thermiques de la couche limite sont réduites, la température à l'interface liquide-vapeur et la température de la solution d'alimentation devient proche l'une de l'autre et par conséquent, la polarisation de température s'approche de 1, ce qui signifie que le système typique. De l'autre côté, zéro polarisation de température signifie qu'il y a une forte polarisation de concentration et que le système est contrôlé par une grande résistance de la couche limite[3].

La polarisation de concentration Φ est définie comme étant l'augmentation de la concentration en soluté au niveau de la surface de la membrane (C_m) de telle sorte que la concentration en soluté devient plus importante au niveau de la membrane que dans la solution d'alimentation (C_f) :

$$\Phi = \frac{Cm}{Cf}$$

Afin d'estimer la concentration du soluté à la surface de la membrane, Martinez et al.[11]ont suggéré la relation suivante:

$$Cm = Cf exp(\frac{j}{\rho K})$$

Où ρ est la densité du liquide et K est le coefficient de transfert de masse.

Le flux diminue lorsque l'agitation est réduite, ce qui indique que la polarisation de concentration joue un rôle important dans la réduction du flux ainsi que le dépôt de saletés sur la surface de la membrane lorsque la solution d'alimentation contient des ions divalents et de l'acide humique.

Il est intéressant de noter que les propriétés de la couche limite à la surface de la membrane varient par rapport à la solution d'alimentation. Dans le processus de distillation membranaire, la polarisation de concentration et la polarisation de température peuvent avoir une influence majeure sur le colmatage de la membrane pour un sel dont la solubilité diminue avec l'augmentation de la température. De l'autre côté, pour un sel dont la solubilité augmente avec l'augmentation de la température, les phénomènes de polarisation des températures favorisent la formation de cristaux à la surface de la membrane[9].

4. Modèles de transfert de masse à travers la membrane de la MD

Différents modèles théoriques ont été développés en se basant sur la théorie cinétique des gaz en milieu poreux pour chacune des configurations MD afin de prédire le flux de perméat des différents types de membranes[3, 9, 10, 12, 13]. En général, comme schématisé dans la Figure 2 avec un circuit électrique analogique, les différents types de mécanismes de transport /transfert de masse à travers les membranes de la MD sont le modèle d'écoulement de Knudsen, le modèle d'écoulement visqueux, le modèle de diffusion moléculaire ordinaire et/ou leurs combinaisons en fonction de la configuration MD utilisée et les conditions de fonctionnement.

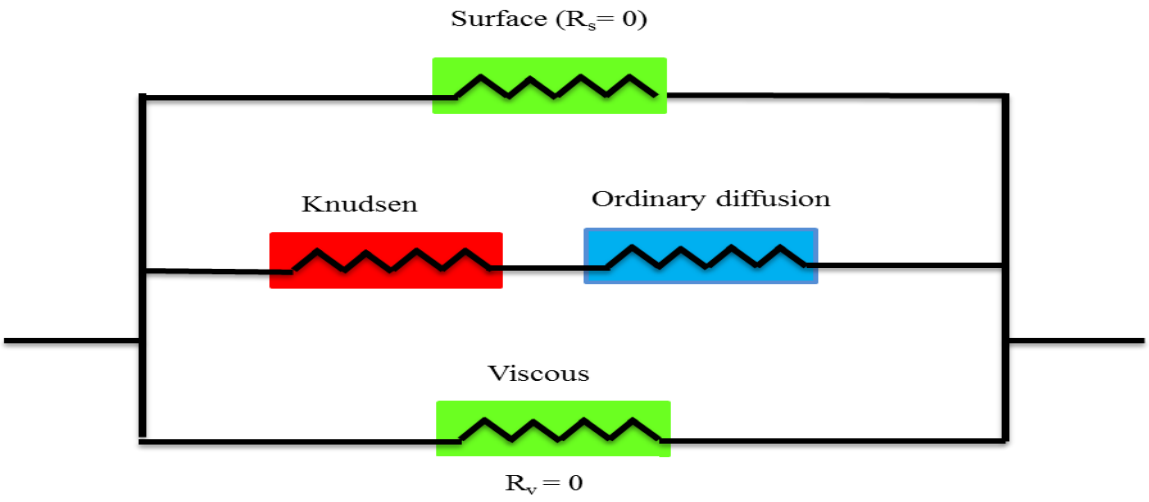


Figure 2. Mécanismes de transport de masse à travers une membrane utilisée en MD avec des résistances de surface et d'écoulement visqueux supposées négligeables.

Il faut souligner qu'en MD, on néglige la diffusion en surface. Le transport des molécules à travers la matrice membranaire est négligeable car la surface de diffusion de la matrice membranaire est trop réduite par rapport à la surface des pores[12]. Comme il est mentionné dans [9], la porosité de la membrane de la MD doit être élevée. De plus, pour les membranes hydrophobes de la MD, l'affinité entre l'eau et le matériau membranaire est très faible et, par conséquent, la contribution au transport de matière à travers la matrice membranaire est négligeable.

Le paramètre clé utilisé pour déterminer le mécanisme de transport de masse à travers les pores d'une membrane maintenue dans des conditions expérimentales données est le nombre de Knudsen (Kn) défini comme suit :

$$Kn = \frac{\lambda i}{dp}$$

oùλi est le parcours libre moyen des molécules de vapeur transportées à travers le pore de la membrane dont la taille est d_p

4.1. Modèle de diffusion de Knudsen

Lorsque la taille des pores de la membrane est plus petite que le parcours libre moyen (c.-à-d. $Kn > 1$ ou $dp < \lambda i$), la probabilité de collisions molécule-paroi du pore est dominante par rapport à celle des collisions molécule-molecule et dans ce cas le modèle de diffusion de Knudsen est utilisé pour décrire le transport de masse à travers le pore de la membrane.

4.2. Modèle de diffusion moléculaire

Lorsque le nombre de Knudsen est inférieur à 0,01 (c'est-à-dire $Kn < 0,01$ ou $dp > 100$ λi), la membrane est considérée comme un espace rempli d'air stagnant, ce qui, dans le cas de toutes les configurations MD sauf VMD. La probabilité de collisions des molécules de gaz de diffusions entre elles est dominante par rapport à celle des collisions molécule-paroi du pore dans ce cas le modèle de la diffusion moléculaire est utilisé pour décrire le transport de masse à travers les pores de la membrane.

4.3. Modèle d'écoulement visqueux ou Poiseuille

Pour les membranes dont la taille des pores est plus grande que le trajet libre moyen des molécules de vapeur transportées à travers les pores de la membrane (c.-à-d. $dp > 100\ \lambda i$), la probabilité de collision molécule-molécule est dominante par rapport à celle des collisions molécule-paroi des pores. Dans ce cas, le transport de masse s'effectue via un flux de type Poiseuille, également connu sous le nom de flux visqueux.

4.4. Modèles de flux combinés

Quand le nombre de Knudsen se trouve dans la région de transition (0,01 <Kn< 1), le transport de masse à travers les pores de la membrane a lieu par plus d'un mécanisme et les modèles de flux combinés sont alors pris en compte en fonction de la configuration MD, le type de la membrane et les conditions de fonctionnement du MD.

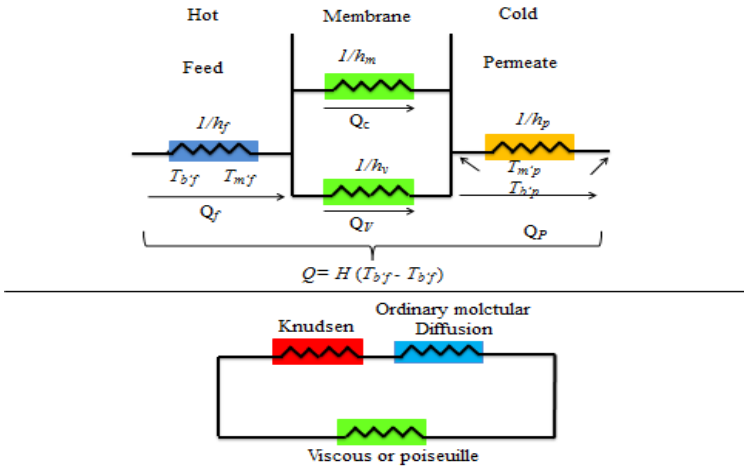
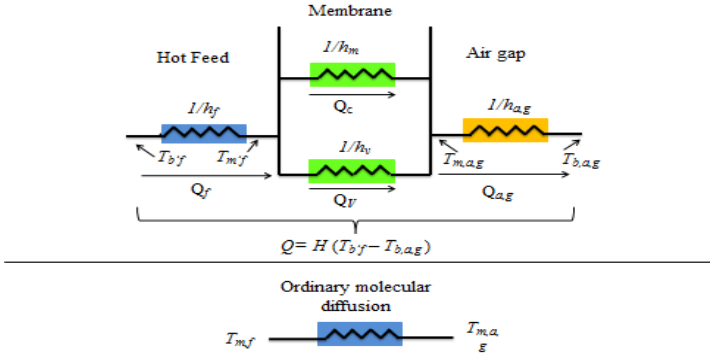
Quand l'air est présent dans les pores de la membrane, aucune pression hydrostatique transmembranaire est appliquée, par exemple pour la configuration DCMD, le nombre de Knudsen est dans la marge,01 <Kn< 1 (i.e. λi

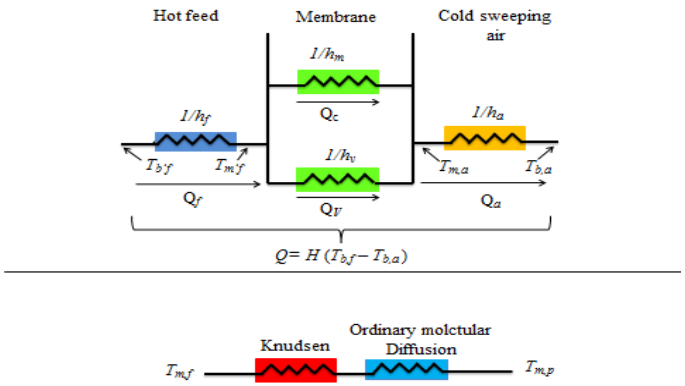
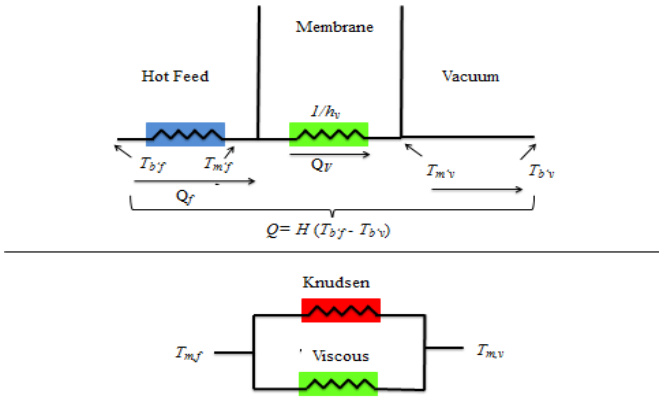
<dp< 100λi), le modèle Knudsen et le modèle de diffusion ordinaire ont lieu à la fois à travers les pores de la membrane et le transport de masse peut être décrit par un mécanisme de diffusion Knudsen/ordinaire combiné à travers un seul pore.

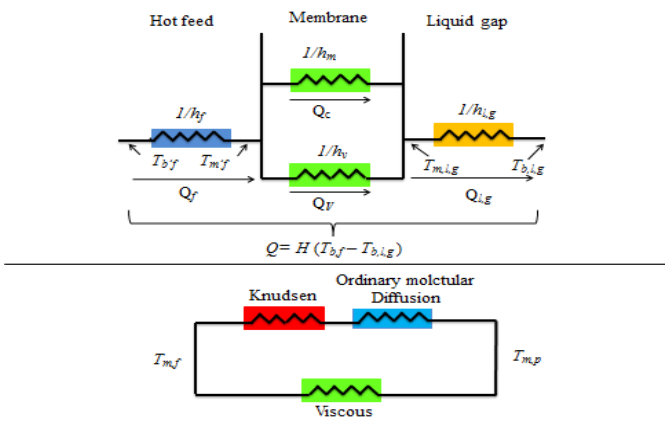
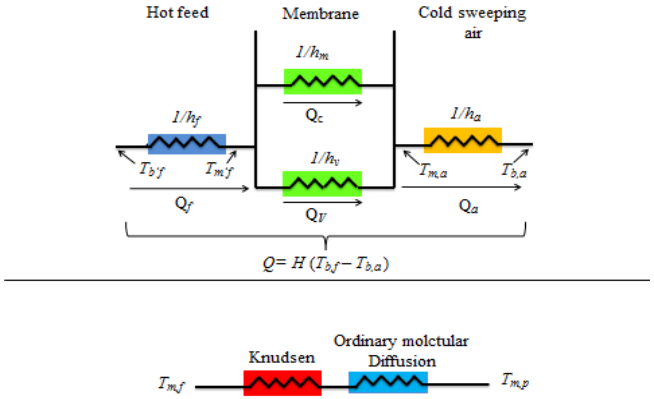
4.5. Le modèle de gaz poussiéreux (Dusty gas model)

Le modèle de gaz poussiéreux (DGM) est un modèle pour toutes les configurations MD[12, 14]. Il peut être appliqué pour des mélanges multi-composants de gaz et de vapeurs à travers des milieux poreux, où les pores sont représentés comme des pseudo molécules de gaz stationnaires de grande taille (c'est-à-dire de la poussière). Le modèle tient compte de l'effet de la diffusion en surface, bien qu'il soit généralement considéré comme négligeable dans le procédé MD. Ce modèle combine tous les mécanismes de transport précédemment citées: Diffusion Knudsen, diffusion moléculaire, flux visqueux et diffusion de surface. Le tableau 3 montre les différentes configurations de la technologie de distillation membranaire avec les résistances de transfert de chaleur et de masse.

Tableau.3 : Différentes configurations de la technologie de distillation membranaire avec les résistances de transfert de chaleur et de masse[15].

Configurations MD	Résistances de transfert de chaleur et de masse.	Remarques
DCMD		• Le plus souvent utilisé en MD à l'échelle du laboratoire. • Variante MD la plus simple • Considéré à l'échelle commerciale/industrielle. • Knudsen ou Knudsen combiné / diffusion moléculaire ordinaire. • Résistance visqueusenégligeable. Perte de chaleur élevée par conduction à travers la membrane.
AGMD		• Le plus considéré à l'échelle commerciale/industrielle. • AGMD multi-effet industriel (module plaque et cadre) • Faible perte de chaleur par conduction à travers la membrane. • La taille des pores de la membrane doit être prise en compte dans les modèles théoriques. • Module à plaque et cadre, module à spirale, module tubulaire • Très pratique pour les composés organiques volatiles (COVs) contenus dans l'eau.

Configurations MD	Résistances de transfert de chaleur et de masse.	Remarques
SGMD		• Pas encore considéré à l'échelle commerciale/industrielle. • Effet de polarisation à haute température • Knudsen combiné / diffusion moléculaire ordinaire. • Résistance visqueusenégligeable. • Pratique pour les composés organiques volatils présents dans l'eau.
VMD		• Pris en considération au niveau commercial/industriel. • Risque élevé de mouillage des pores de la membrane.

Configurations MD	Résistances de transfert de chaleur et de masse.	Remarques
LGMD		• Peu étudié à l'échelle du laboratoire • Considéré à l'échellecommerciale • Perte de chaleur élevée par conduction à travers la membrane.
TSGMD		• Moins utilisé en MD à l'échelle du laboratoire. • Pas encore pris en compte à l'échelle commerciale/industrielle. • Knudsen combiné / diffusion moléculaire ordinaire. • Flux de perméat plus élevé que le SGMD • Effet de polarisation de température inférieur à celui de la SGMD • Utile pour les composés organiques volatils présents dans l'eau..

5. Les Différentes configurations de la distillation membranaire MD

L'un des aspects les plus importants de la distillation membranaire est de disposer de membranes aux caractéristiques bien contrôlées. De plus, la performance finale d'un procédé de traitement des eaux usées ou de dessalement de l'eau de mer est une conséquence directe des paramètres structuraux et physico-chimiques des membranes utilisées. La performance de la distillation membranaire est intrinsèquement affectée par la structure de la membrane en termes d'épaisseur, de porosité, de taille moyenne des pores, de distribution des pores et de géométrie.

5.1 La Distillation Membranaire à Contact Direct (Direct Contact Membrane Distillation DCMD)

La DCMD est la configuration la plus étudiée et utilisée dans la distillation membranaire. Dans cette configuration (Figure.3) la solution chaude (l'alimentation) est en contact direct avec la surface de la membrane. L'évaporation a lieu donc à l'interface liquide chaud-membrane et les molécules volatiles s'évaporent et sont transportées sous forme gazeuse par la différence de pression vers le côté du perméat et se condensent à l'intérieur du module de membrane. En raison de la caractéristique hydrophobe de la membrane, la solution d'alimentation ne peut pas pénétrer dans la membrane (seule la phase gazeuse existe à l'intérieur des pores de la membrane). DCMD est la configuration MD la plus simple. Il est largement utilisé dans les procédés de dessalement et la concentration de solutions aqueuses dans les industries alimentaires[16, 17] ou la fabrication des acides[18].

Les flux de perméat dans la DCMD sont plus faibles par rapport aux autres configurations de la distillation membranaire. De plus il faut noter les importantes pertes de chaleur en DMCD par conduction dans la membrane et l'importance des phénomènes de polarisation de concentration et de température.

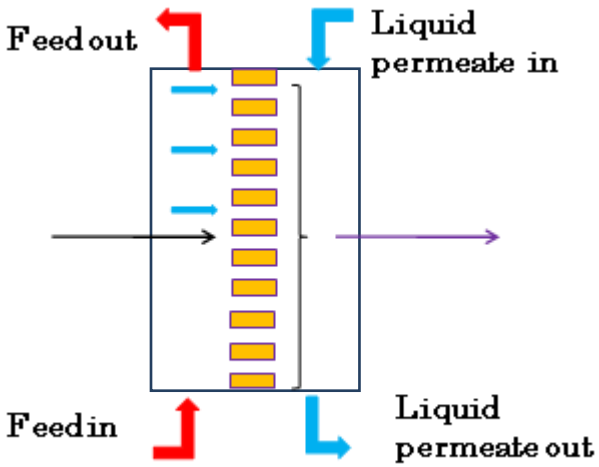


Figure 3 : Schéma de DCMD

5.2 La Distillation Membranaire à Intervalle Gazeux (Air Gap Membrane Distillation (AGMD))

Dans cette configuration la solution d'alimentation est en contact direct avec le côté chaud de la membrane seulement (figure.4). Un gaz inerte et stagnant est introduit entre la membrane et la surface de condensation. La vapeur traverse l'intervalle gazeux pour se condenser au contact de la surface froide à l'intérieur du module membranaire. L'AGMD se caractérise par les faibles pertes de chaleur par conduction et les faibles flux de perméat par rapport aux autres configurations de la distillation membranaire.

Cependant, une résistance supplémentaire au transfert de masse et de chaleur est créée due aufilm gazeux (transfert par diffusion moléculaire dans le film gazeux), ce qui est considéré comme un inconvénient dans L'AGMD. Cette

configuration convient au dessalement[19, 20] et à l'élimination des composés volatils présents dans les solutions aqueuses.

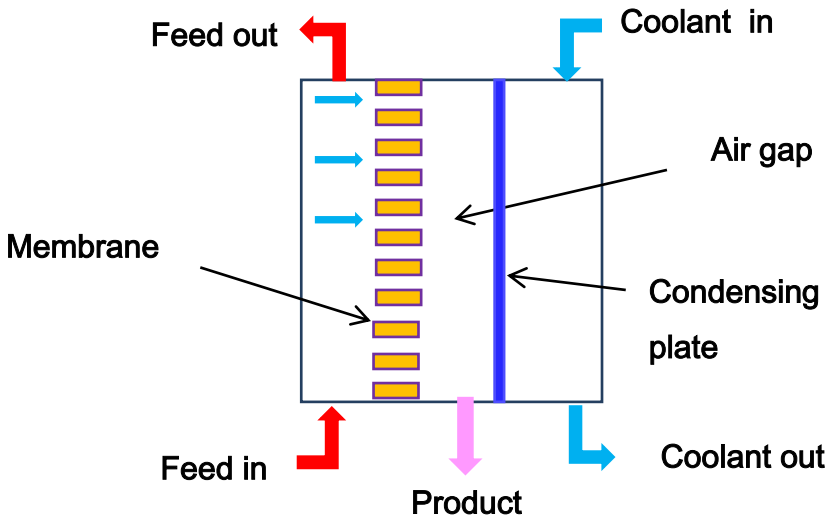


Figure 4 : Schéma de AGMD

5.3 Distillation membranaire à Entraînement Gazeux (SweepingGas Membrane Distillation (SGMD))

Dans la distillation membranaire à entraînement gazeux SGMD, un gaz inerte est utilisé pour transporter la vapeur du côté perméat de la membrane afin de la condenser à l'extérieur du module de membrane (figure.5). Il y a une barrière de gaz, comme dans l'AGMD pour réduire la perte de chaleur, mais ce n'est pas stationnaire, ce qui augmente le coefficient de transfert de masse.
Cette configuration est avantageuse pour éliminer les composés volatiles contenus dans les solutions aqueuses [20]. Le principal inconvénient de la SGMD est qu'un petit volume de perméat se diffuse dans un grand volume de gaz vecteur, ce qui nécessite un grand condenseur.

Il vaut la peine de préciser que l'AGMD et le SGMD peuvent être combinés dans une seule configuration appelée distillation membranaire thermostatique à entraînement gazeux (thermo static sweepin ggas membrane distillation TSGMD). Dans ce cas, le gaz inerte traverse le passage entre la membrane et la surface de condensation. Une partie de vapeur est condensée sur la surface de

condensation (AGMD) et le reste de vapeur est condensé à l'extérieur de lamodule membranaire par un condenseur externe (SGMD).[3, 21].

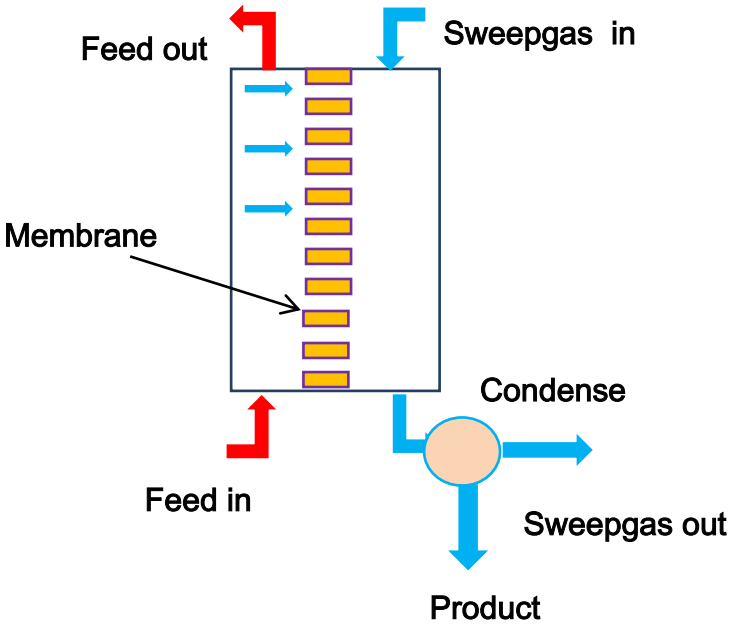


Figure 5 : Schéma de SGMD

5.4. Distillation membranaire à Entraînement thermostatique des gaz (Thermostatic sweeping gas membrane distillation (TSGMD)):

Cette configuration MD combine SGMD et AGMD pour minimiser la température du gaz d'entraînement, qui s'accroît considérablement le long du module membranaire en raison de la chaleur transférée du côté alimentation via la membrane vers le côté perméat (figure.6). Dans le SGMD, la température du gaz, le transfert de chaleur et le transport de masse à travers la membrane changent au cours de l'entraînement gazeux le long du module membranaire.

La présence de la paroi froide dans le côté perméat réduit l'augmentation de la température du gaz vecteur (l'entraînement gazeux), ce qui augmente la force motrice et par conséquence, augmente le flux de perméat. TSGMD peut également être utilisé pour la production d'eau distillée / potable, la concentration de solutés non volatils dans les solutions aqueuses et la

concentration de les composés organiques volatils (COV) dans les solutions aqueuses.

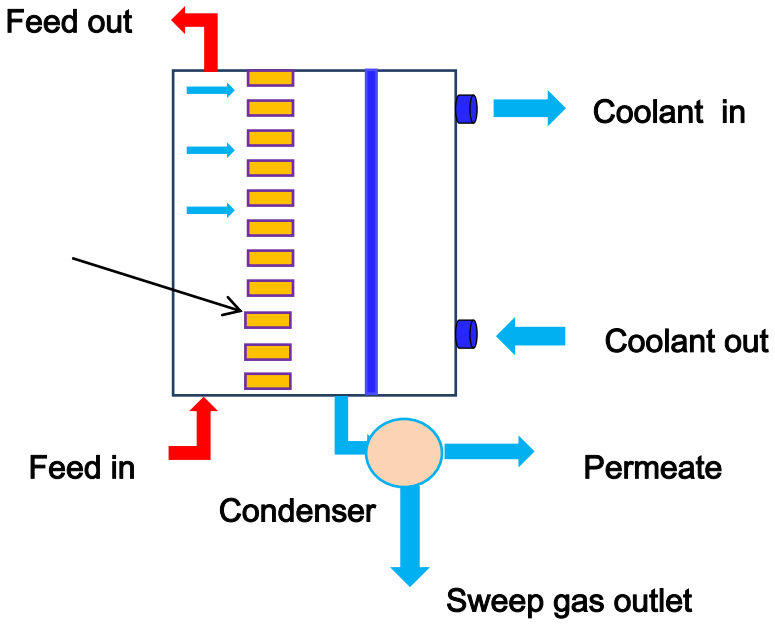


Figure 6 : Schéma de TSGMD

5.5. Distillation à membrane à intervalle liquide (Liquid gap membrane distillation (LGMD)) :

Il s'agit d'une autre configuration de MD combinant les configurations DCMD et AGMD. Dans ce cas, l'espace d'air entre la membrane et la surface froide est rempli par une solution liquide froide stagnante, souvent l'eau distillée produite (figure.7). Le module d'AGMD est utilisé mais l'espace vide entre la membrane et la surface de condensation est remplie avec l'eau produite. L'eau de perméat sort de la partie supérieure du module membranaire. Cette configuration a également reçu le nom de la distillation membranaire à intervalle perméat (PGMD).Comme le DCMD, LGMD s'applique généralement à la production d'eau et à la concentration de solutés non volatils présents dans le côté alimentation du module membranaire. Si l'espace d'air entre la membrane et la surface froide est rempli par un matériau solide comme un support poreux, du sable ou un matériau spongieux, le procédé est appelé distillation membranaire à intervalle de matériau (MGMD) [22].

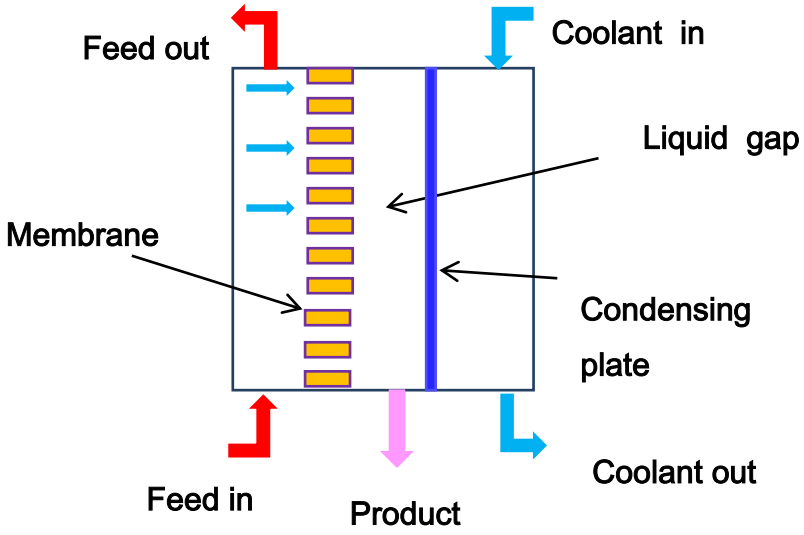


Figure 7: Schéma de LGMD

5.6. Distillation Membranaire sous vide (Vacuum Membrane Distillation VMD)

Dans la configuration VMD, Les molécules volatiles s'évaporent à l'interface liquide chaud/vapeur et passent à travers la membrane sous forme gazeuse (Figure. 8). Une pompe est utilisée pour créer un vide du côté de perméat. La condensation se produit en dehors du module à membrane. La perte de chaleur par conduction est négligeable, ce qui est considéré comme un grand avantage.

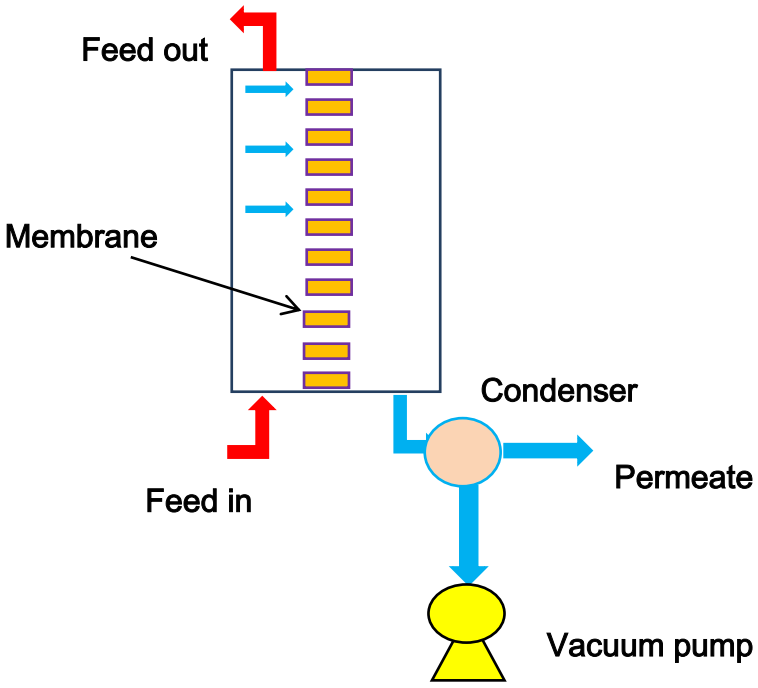


Figure. 8 : Schéma de VMD

Tableau 4 : Les points forts et les points faibles des différentes configurations de la MD [8]

Configurations	avantages	Inconvénients
DCMD	La configuration la plus simple et la plus facile à réaliser en pratique, le flux est plus stable que le VMD pour les solutions d'alimentationavec risque de colmatage[8, 23]. C'est peut-être la configuration la plus appropriée pour l'élimination des composés volatils[24].	Le flux obtenu est relativement plus faible que les configurations sous vide dans des conditions de fonctionnement identiques, la polarisation de la température est la plus élevée par rapport à toutes les configurations MD, le flux est relativement plus sensible à la concentration de la solution d'alimentation, la qualité du perméat est sensible au mouillage de la membrane[8].
VMD	Flux élevé. Utilisable pour la récupération des composés aromatiques et leurs substances dérivées, la qualité du perméat est stable même en présence de certain mouillage, aucune possibilité de mouillage du côté distillat, la polarisation de la température est très faible[8].	Une plus grande probabilité de mouillage des pores, un colmatage plus intense, une sélectivité minimale des composants volatils[8, 24].Nécessitent une pompe à vide et un condenseur externe[8].
AGMD	Flux de perméat relativement élevé, faibles pertes thermiques, pas de mouillage du côté perméat, moins de colmatage.[8]	Air gap fournit une résistance supplémentaire aux vapeurs, design difficile des modules, difficile à modéliser en raison de l'implication d'un trop grand nombre de variables, rendement obtenu plus faible[23].
SGMD	La polarisation de température est plus faible, pas de mouillage du côté perméat, qualité du perméat indépendante du mouillage de la membrane[8].	Plus de complexité en raison de l'équipement supplémentaire impliqué, la récupération de chaleur est difficile, faible flux, un prétraitement du gaz de balayage peut être nécessaire[8].

6. Configuration des modules MD

Différents types de modules membranaires ont été développés pour chaque variante de MD et testés dans différents systèmes et applications. Il existe trois configurations principales de modules membranaires en MD [9, 25], qui sont le module tubulaire et le module à plaques et à cadre et le module à membrane spiralée. Les figure 9,10 et 11 montrent les schémas de ces modules. Différents types de membranes ont été emballés dans une grande variété de configurations de modules et testés dans des systèmes MD[9].

Le flux de perméat obtenu dans le procédé de distillation membranaire MD est également influencé de manière considérable par le design du module, la configuration du MD et ses conditions opératoires. En plus de ces exigences mentionnées précédemment, un bon module à utiliser en MD doit :

- Présenter une densité d'emballage élevée (c'est-à-dire une grande surface de membrane) avec une taille optimisée et une performance élevée du module (c'est-à-dire une perméabilité élevée et un facteur de séparation élevé),
- Utiliser des boîtiers à haute résistance aux produits chimiques, aux pressions et aux températures (haute stabilité thermique),
- Bien emboîter la membrane dans des résines d'enrobage, sans fissures et avec une bonne adhérence,
- Permettre son séchage en cas de mouillage de la membrane ainsi qu'une facilité de contrôle et de réparation des pannes,
- Permettre des débits d'alimentation et de perméat élevés tangentiellement à la membrane ou en mode d'écoulement transversal, et réduire les effets de la polarisation de température (c'est-à-dire l'épaisseur de la couche limite thermique) et de la polarisation de concentration (c'est-à-dire l'épaisseur de la couche limite de concentration) et d'augmenter l'efficacité thermique,
- Permettre d'obtenir des taux élevés de transfert de masse et de chaleur entre les solutions d'alimentation (Bulk) et la surface de la membrane,
- Satisfaire aux faibles chutes de pression sur toute la longueur du module de membrane pour éviter les pressions hydrostatiques transmembranaires

excessivement élevées qui peuvent causer le mouillage des pores de la membrane,

- Garantir des flux uniformes sur l'ensemble du module de membrane en évitant les coins morts et la formation de conduites,
- Garantir de faibles pertes de chaleur dans l'environnement et si possible un bon système de récupération de chaleur,
- Éviter les problèmes d'érosion en utilisant par exemple des matériaux plastiques,
- Doivent contenir un support de membrane si nécessaire, qui doit être choisi de manière à être suffisamment solide pour éviter la déflexion ou la déchirure de la membrane,
- Être bien dimensionné pour faciliter le nettoyage et le remplacement de la membrane, avec peu de colmatage, etc.

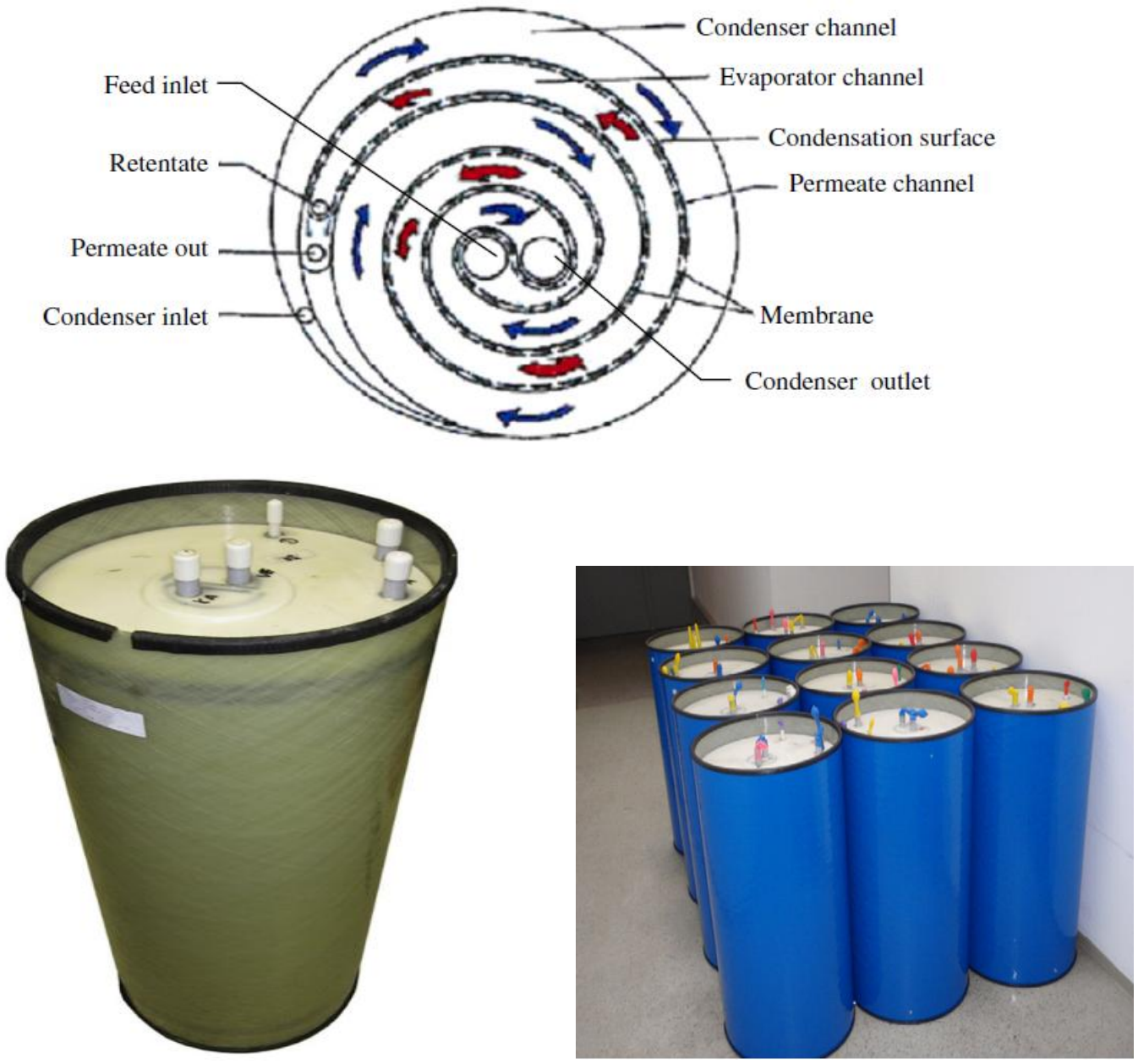


Figure 9. Schéma du module à membrane spiralée pour les configurations AGMD ou LGMD (Reproduit de [26, 27] Winter et al., 2011, Winter et al., 2012 copyright (2011,2012), with permission from Elsevier)

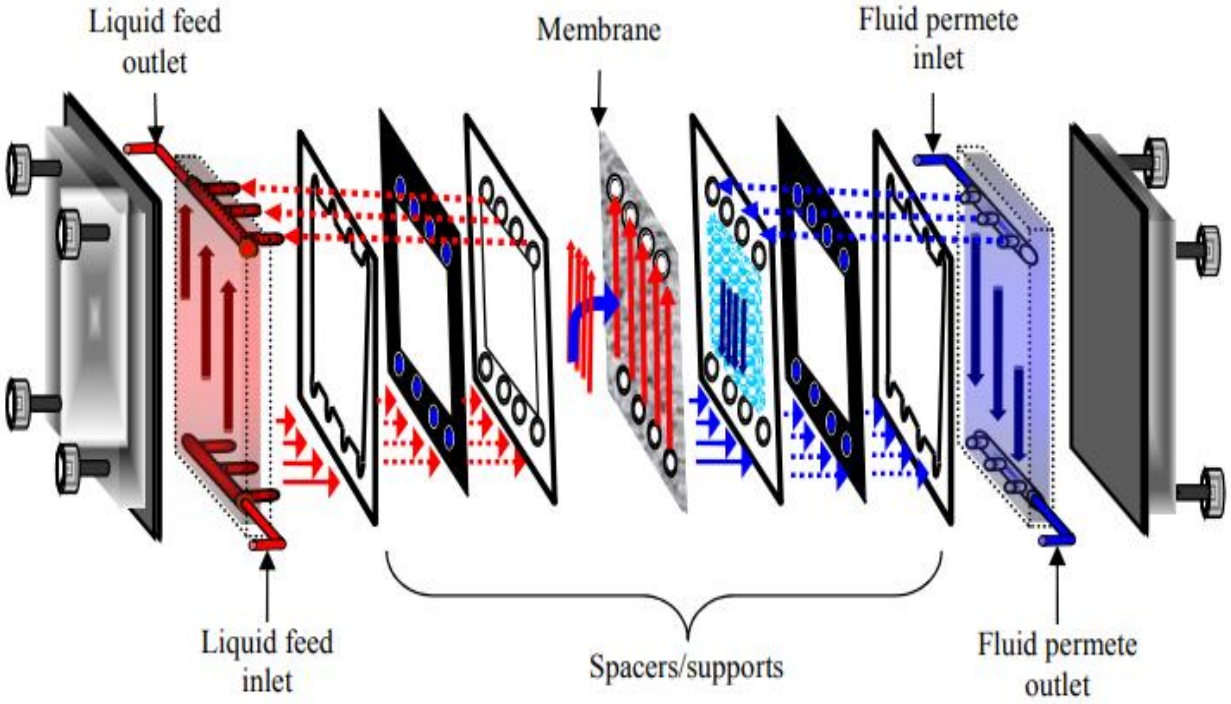


Figure 10. le module à plaques et à cadre (reproduit de [15])

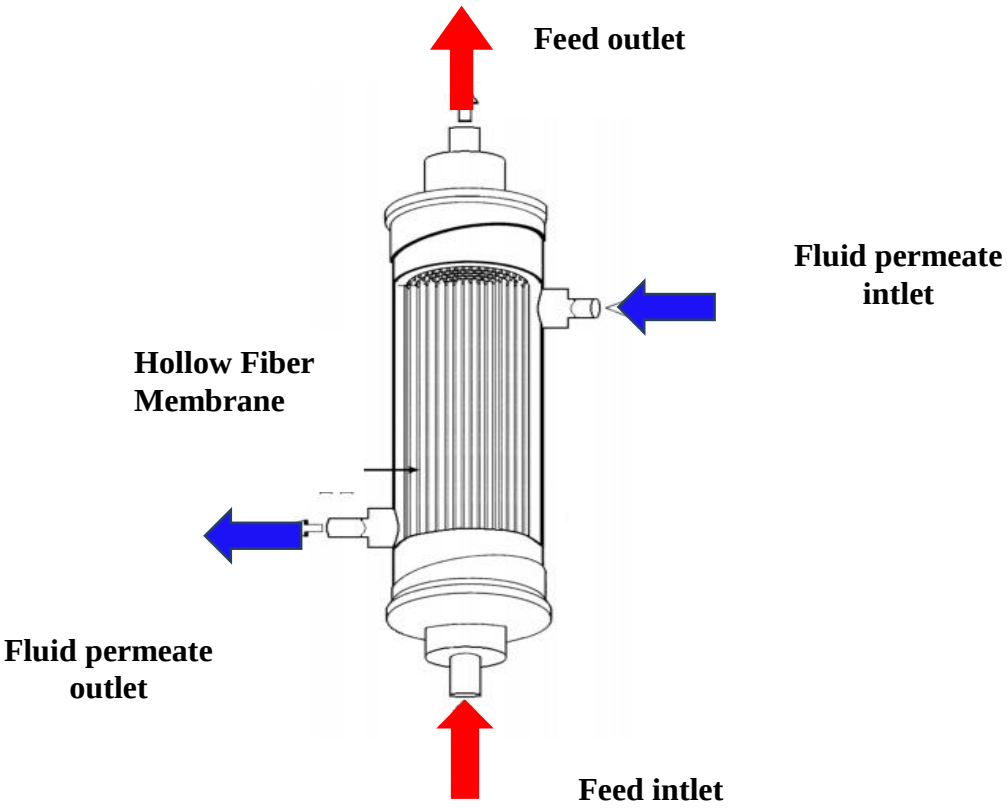


Figure ;11. Module tubulaire pour les fibres creuses

7. Applications de la distillation membranaire

La technologie MD est étudiée pour différents types d'applications dans lesquelles l'eau est le principal composant présent dans la solution d'alimentation. Il est appliqué seul ou intégré à d'autres technologies dans les domaines suivants[9, 15]:

- Dessalement des eaux saumâtres, des eaux de mer, des eaux géothermiques, des saumures provenant d'autres procédés de séparation tels que les installations pilotes d'osmose inverse (OI) et les solutions aqueuses à très haute salinité dont la saturation est proche, ainsi que le dessalement nucléaire des eaux usées radioactives.
- Concentration des eaux usées pour la récupération simultanée de composés précieux et la production d'eau. Différents types d'eaux usées ont été traités

par MD, y compris les eaux usées de textiles, pétrochimiques, métallurgiques, alimentaires, pharmaceutiques et radioactives.

- Production d'eau distillée, d'eau pure et d'eau ultra-pure pour les industries des semi-conducteurs, médicales, pharmaceutiques et alimentaires.
- Élimination des composés organiques volatils (COV) des eaux usées comme les alcools, les COV halogénés et le benzène et récupération des composés aromatiques, qui ont des intérêts dans différents domaines : environnement, chimie, pétrochimie, biotechnologie, alimentation, etc.
- Extraction des gaz dissous dans l'eau tels que l'oxygène et l'ammoniac.

Il est intéressant de noter que l'application principale de MD est le dessalement des eaux de haute salinité en vue d'un zéro rejet de saumure dans l'environnement et pour la production d'eau potable, d'eau distillée, d'eau pure et d'eau ultra-pure en utilisant des membranes avec une distribution de taille de pores étroite.

Un rejet de 100% peut être atteint lors du traitement d'une solution aqueuse contenant des solutés d'élyctrolytes non volatils (chlorure de sodium, chlorure de potassium, bromure de lithium, etc.) et des solutés sans élyctrolytes (glucose, saccharose, fructose, etc.). L'eau produite par MD présente une conductivité électrique aussi faible que 0,8 μS/cm avec 0,6 ppm de particules solides totales dissoutes (TDS)[28].

La plupart des applications MD citées ci-dessus sont complètement décrites pour chaque configuration MD dans le livre publié récemment par KhayetetMatsuura[9].

8. Développements dans le futur et conclusions

MD a été étudié depuis le début des années 1960, mais ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que l'intérêt s'est considérablement accru, de sorte que les systèmes commerciaux sont facilement disponibles, avec le soutien de systèmes pilotes.

Divers fournisseurs de MD offrent des solutions qui sont principalement axées sur la réduction de la demande d'énergie thermique, mais il existe également des possibilités de réduire la demande d'énergie électrique.

MD a été utilisé principalement pour enlever le sel pour l'eau de mer et l'eau saumâtre. Il s'est également avéré être une technologie appropriée pour l'élimination d'autres contaminants, tels que les métaux lourds, les radionucléides et les matières organiques des eaux saumâtres, produites, industrielles et autres eaux dégradées.Bien qu'elle soit capable de traiter de nombreux types d'eau, sa capacité à faire concurrence aux technologies existantes telles que OI, ED, MSF et MED est actuellement limitée en raison de sa forte consommation d'énergie. Par conséquent, il est susceptible de trouver des applications là où les technologies établies actuelles ne peuvent pas bien fonctionner ou dans des applications qui favorisent considérablement son utilisation.

Par exemple, le traitement de la saumure que l'osmose inverse trouvedifficile, à traiter peut être une application possible de la MD, et son intégration avec l'osmose inverse pour traiter la saumure peut être une application appropriée lorsque l'élimination de la saumure est unproblématique.

Le traitement de la saumure est l'une des applications potentielles de la MD, où la réduction de la superficie des bassins de saumure présente des avantages importants en termes de coûts d'investissement. De même, la MD peut être appliquer dans les industries qui ont des sources importantes de chaleur résiduelle, comme les centrales électriques et les industries de textiles etc.,

Actuellement, trouver des applications appropriées pour le MD semble être le principal obstacle à son exploitation commerciale plus large.Les faibles flux et le mouillage ont également été des contraintes pour l'industrialisation du MD. Le fait d'avoir des membranes hautement perméables et des modules appropriés permettra d'augmenter le flux de perméat et la performance globale du procédé MD. L'hydrophobie de la membrane et la géométrie des pores sont des paramètres critiques pour la réduire du mouillage de la membrane, et les revêtements de surface permettent d'obtenir un mouillage réduit. Par exemple, les revêtements oléophobes (Qui n'aime pas l'huile, ou les graisses en général.) peuvent réduire le mouillage et le colmatage causé par les matières huileuses. Une grande variété de matériaux a été testée et étudiée en tant que membranes pour la MD,il apparaît clairement que les caractéristiques morphologiques de la

membrane sont essentielles pour obtenir un flux élevé, alors que l'amélioration des performances de la membrane reste une question complexe qui fait appel à un certain nombre de paramètres.

Le contrôle des transferts thermiques à travers les différentes couches de la membrane est également très important et il convient de concentrer davantage d'efforts sur l'amélioration des interfaces entre la couche active et la couche de support afin de réduire les effets de polarisation de la température.

Même si quelques études ont étudié : la performance de la membrane sur le long terme, il est intéressant d'étudier aussi la stabilité du flux et du rejet sur le long terme de ces nouvelles membranes, car très peu de chercheurs ont étudié l'impact des contaminants, comme le chlore ou la dégradation chimique et thermique sur le procédé MD.La distillation membranaire MD induit de forts gradients de température à travers les membranes, et la dégradation thermique de la membrane peut se produire au fil du temps en fonction de la composition de la solution d'alimentation.De plus, la compressibilité de la membrane lorsqu'elle est mise sous contrainte dans le module sous la différence de pression est susceptible d'affecter le flux et l'efficacité énergétique, notamment pour le DCMD.

Jusqu'à présent, les membranes commerciales en PTFE avec de grande taille de pores présentent toujours une perméabilité plus élevée que les membranes fabriquées en laboratoire lorsqu'elles sont testées dans des conditions similaires. Plusieurs voies sont ouvertes aux chercheurs afin d'améliorer la performance des membranes pour la MD. Ces voies comprennent la fabrication des membranes avec des pores plus petits, mais avec des couches de membranes actives plus fine et avec plus de matériaux hydrophiles.

Le réglage de l'énergie de surface de la membrane est aussi essentiel, nombreuses approches combinant des matériaux hydrophiles et hydrophobes ont donné des résultats très encourageants.

D'autres voies incluent le contrôle de la morphologie du support en introduisant de grandes macro cavités pour maximiser le transport d'eau ou de vapeur liquide et réduire les effets possibles de polarisation de chaleur et de concentration.

Les membranes de céramique peuvent remplacer les membranes de polymère dans les applications MD en raison de leur résistance thermique, leur résistance mécanique et leur stabilité chimique.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour trouver une nouvelle génération de membranes ainsi que des procédures optimales pour transformer les membranes inorganiques hydrophiles en membranes hydrophobes sans compromettre la performance et le flux de perméat du procédé MD. Les nanoparticules sont d'importants candidats pour la fabrication de membranes pour MD. Ils permettent de contrôler le mouillage et le colmatage des membranes. Les nanotubes de graphène et de carbone sont les candidats les plus intéressants en raison de leurs propriétés physico-chimiques, qui facilitent la réalisation des structures souhaitées.

MD semble être prête pour une application commerciale. L'identification des opportunités qui maximisent les avantages de la MD par rapport aux autres technologies concurrentes est en train de se développer. En développant ces opportunités, la consommation d'énergie et le coût de dessalement diminueront.Par conséquent, il est possible d'atteindre des valeurs compétitives avec celles d'autres procédés de dessalement

References

1. Greenlee, L.F., et al., *Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges.* Water Res., 2009. **43 (9)**: p. 2317–2348.
2. Camacho, L., et al., *Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications.* Water 2013. **5 (1)**: p. 94–196.
3. Khayet, M., *Membranes and theoretical modeling of membrane distillation, a review.* Advances in Colloid and Interface Science, 2011. **164**: p. 56-88.
4. Weyl, P.K., *Recovery of Demineralized Water from Saline Waters. U.S. Patent 3, 340,186, 9 May 1967.*
5. Findley, M.E., *Vaporization through porous membranes.* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev, 1967. **6**: p. 226–230.
6. Alklaibi, A.M. and N. Lior, *Membrane-distillation desalination: Status and potential.* Desalination, 2005. **171**(2): p. 111-131.
7. Hanbury, W.T. and T. Hodgkiess, *Membrane distillation—An assessment.* Desalination, 1985. **56**: p. 287–297.
8. Drioli, E., A. Ali, and F. Macedonio, *Membrane distillation: Recent developments and perspectives.* Desalination, 2015. **356**(0): p. 56-84.
9. Khayet, M. and T. Matsuura, *Membrane distillation: Principles and aplication*. 2011, Netherlands.
10. Alkhudhiri, A., N. Darwish, and N. Hilal, *Membrane distillation: A comprehensive review.* Desalination, 2012. **287**(0): p. 2-18.
11. Martínez, L. and J.M. Rodríguez-Maroto, *On transport resistances in direct contact membrane distillation.* Journal of Membrane Science, 2007. **295**: p. 28–39.
12. Lawson, K.W. and D.R. Lloyd, *Membrane distillation_A Review.* journal of Membrane Science, 1997. **124**: p. 1-25.
13. Curcio, E. and E. Drioli, *Membrane distillation and related Operations- A Review.* separation and Purification Reviews, 2005. **34**: p. 35-86.
14. Mason, E.A. and A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model*. 1983, Amsterdam Elsevier.
15. Essalhi, M., *PhD thesis : Development of polymer nono-fiber, micro-fiber and hollow-fiber membranes for desalination by membrane distillation*, in *the department of Applied Physics I*. 2014, University Complutense of Madrid.

16. Alves, V.D. and I.M. Coelhoso, *Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study.* Journal of Food Engineering, 2006. **74**(1): p. 125-133.
17. Calabro, V., B.L. Jiao, and E. Drioli, *Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice.* Ind. Eng. Chem. Res, 1994. **33 (7)** p. 1803–1808.
18. Tomaszewska, M., M. Gryta, and A.W. Morawski, *Study on the concentration of acids by membrane distillation.* Journal of Membrane science, 1995). **102**: p. 113–122.
19. Banat, F.A. and J. Simandl, *Desalination by membrane distillation: a parametric study.* Separation Science & Technology, 1998. **33 (2)**: p. 201–226.
20. Walton, J., et al., *Solar and waste heat desalination by membrane distillation.* College of Engineering University of Texas at El Paso El Paso, TX 79968, 2004.
21. M.C.Garcıa-Payo, et al., *Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: II.Experimental results with aqueous formic acid solutions.* journal of Membrane science, 2002. **198**: p. 197-210.
22. Francis, L., et al., *Material gap membrane distillation: A new design for water vapor flux enhancement.* journal of Membrane Science, 2013. **448**: p. 240-247.
23. Summers, E.K., H.A. Arafat, and J.H. Lienhard V, *Energy efficiency comparison of single-stage membrane distillation (MD) desalination cycles in different configurations.* Desalination, 2012. **290**: p. 54-66.
24. Ding, Z., et al., *Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): the comparison of three configurations.* journal of Membrane science, 2006. **286 (1–2)** p. 93–103.
25. Lei, Z., B. Chen, and Z. Ding, *Membrane distillation. In Special Distillation Processes.* Elsevier Science: Amsterdam the Netherlands, 2005: p. 241–319.
26. Winter, D., J. Koschikowski, and M. Wieghaus, *Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules.* journal of Membrane Science, 2011. **375**: p. 104-112.
27. Winter, D., J. Koschikowski, and S. Ripperger, *Desalination using membrane distillation: Flux enhancement by feed water deaeration on spiral-wound modules.* journal of Membrane Science, 2012. **423-424**: p. 215-224.

28. Karakulski, K., M. Gryta, and A. Morawski, *Membrane processes used for potable water quality improvement.* Desalination, 2002. **145**: p. 315–319.

Chapitre 3: Extrait de l'article : Fouling in Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Osmotic Membrane Distillation

1. Introduction

The lack of potable water is one of the continuous problems in many parts of the word. Seawater desalination using isothermal membrane separation processes such as reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) are a convincing solution. Pressure-driven membrane processes are limited in recovery factor due to the osmotic pressure, which increases with salinity, enhancing therefore water cost and environmental perturbations when the brines are not recycled and discharged directly in the feed water source (e.g., seas and rivers).

Membrane distillation (MD), osmotic distillation (OD) and osmotic membrane distillation (OMD) processes are used not only in desalination for water production and concentration of brines but also for the treatment of wastewaters (e.g., textile, radioactive, pharmaceutical, metallurgical, petrochemical, etc.) and concentration of heat-sensitive solutions such as fruit juices, liquid foods, natural colors and biological fluids since these processes operate at moderate temperatures and under atmospheric pressure.

MD is a thermally-driven separation process, in which only vapor molecules are transported through a microporous hydrophobic membrane. The MD driving force is the transmembrane vapor pressure difference [1–3]. Various MD configurations have been considered to apply this driving force. In direct contact membrane distillation (DCMD) both the hot feed solution and the cold liquid permeate are maintained in direct contact with both sides of the membrane. This is the widely employed MD variant because of its simple design [1]. In this case volatile molecules evaporate at the hot liquid/vapor interface, cross the membrane pores in vapor phase and condense in the cold liquid/vapor interface inside the membrane module [2]. Liquid gap MD (LGMD) is another DCMD variant in which a stagnant cold liquid, frequently distilled water, is maintained in the permeate side between the membrane and a cold surface [2]. The main disadvantage of DCMD and LGMD is the heat lost by conduction through the membrane [1]. If in LGMD the liquid is evacuated from the permeate side leaving a stagnant air gap between the membrane and the cold surface for the condensation of the volatile molecules, the configuration is termed air gap MD (AGMD) [2]. One of the advantages of this MD variant is the low heat transfer by

conduction through the membrane from the feed to the permeate side [1]. However, in this case an additional resistance to mass transfer is built reducing the permeate flux. If in AGMD, a cold inert gas is circulated through the permeate side to carry out the produced vapor at the permeate membrane surface for condensation outside the membrane module in an external condenser(s), the configuration is called thermostatic sweeping gas MD (TSGMD) [2]. If the condensing surface is removed from the permeate side, the process is termed simply sweeping gas MD (SGMD). Therefore, TSGMD is a combination of AGMD and SGMD and it was proposed to reduce the increase of the gas temperature along the membrane module length [1]. Another way to establish the necessary driving force in MD is by means of a vacuum pump connected to the permeate side of the membrane module. This configuration is called vacuum MD (VMD) [2]. In this case the applied vacuum pressure must be lower than the saturation pressure of the volatile molecules to be separated from the feed solution and the condensation takes place outside the membrane module. It is necessary to point out that MD was applied principally in desalination for the production of high purity water. Other fields of applications have also been considered at laboratory scale such as the treatment of textile wastewater, olive mill wastewater, humic acid (HA) and radioactive aqueous solutions, etc. [2].

Contrary to DCMD, osmotic distillation (OD) is an isothermal technology used to remove water from aqueous solutions [4] (i.e., concentration of wastewaters and recovery of valuable components) [5] using a porous and hydrophobic membrane that separates the feed solution to be treated and an osmotic solution (i.e., a draw solution having high osmotic pressure and low water chemical potential) [6]. Generally NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2HPO_4 $KH_2PO_4$and some organic liquids like glycerol or polyglycols were considered to prepared the osmotic solution [7]. One of the advantages of the OD process is the less energy required compared to MD [8]. It was generally applied for concentrating liquid foods, such as milk, fruit and vegetable juices [5].

OMD is a combination of DCMD and OD being the driving force both the transmembrane temperature and concentration or which is the same water

chemical potential. It is a non-isothermal process in which the membrane is brought into contact with the hot feed aqueous solution to be treated and a cold osmotic solution [9]. OMD is also able to concentrate liquid foods (i.e., fruit and vegetable juices), sucrose aqueous solutions [10].

The three separation processes MD, OD and OMD require the use of porous and hydrophobic membranes and,like other membrane technologies, they also suffer from different fouling phenomena that reduce not only the permeability and separation performance of the membrane but its lifetime as a consequence. The foulants (e.g., natural organic matter, NOM [11]; inorganic and biological solutes or microbial contaminants) contribute to the permeate flux decline, modify the membrane surface properties and change the product water quality. Analysis of fouling process and identification of foulants by means of characterization techniques are important to determine suitable treatment methods for fouling control. It is worth noting that very few studies have been published so faron fouling mechanisms in MD, OD and OMD and investigations on the kinetics behind fouling phenomena and fouling mitigation remain very scarce [12,13]. Two review papers have been published on fouling and scaling in MD but not on OD and OMD [14,15]. Moreover, when fouling is studied, the considered characterization techniques focused only on the average physico-chemical properties of the surface deposits but not on the underlying deposit layers [12].

One of the causes of porous and hydrophobic membrane fouling is pore blockage due to the deposit of foulant(s) such as organics, inorganic or minerals, colloids, microbial contaminants and particles not only on the membrane surface but also inside the membrane pores affecting the hydrophobic character of the membrane and its wettability [16,17]. Fouling in MD, OD and OMD is a complex phenomenon influenced by various parameters such as the membrane characteristics, especially the pore size and the material of the membrane surface, operation conditions and nature of feed aqueous solutions.

To control fouling phenomena, researchers have tried various strategies such as the consideration of feed pretreatment(s), increase of feed flow rate creating turbulent flow regime, application of periodic hydraulic and/or chemical

cleanings, reduction of membrane surface roughness and/or change of its surface charge [16,18].

It must be mentioned that MD, OD and OMD membrane technologies suffer from temperature and/or concentration polarization, or, equivalently, vapor pressure polarization. Various strategies have been adopted in order to reduce the vapor pressure polarization (i.e., the water vapor pressure at the membrane surface become closer to that of the bulk solution) including the increase of the flow rate of both the feed and permeate solutions, turbulent promoters, etc. It must be noted that concentration and temperature polarization can also have a major influence on fouling.

This review deals with the observed fouling phenomena in MD, OD and OMD. It highlights different detected fouling types (organic fouling, inorganic fouling and biofouling), fouling characterization techniques as well as various methods of fouling reduction including pretreatment, membrane modification, membrane cleaning and antiscalants application. Updated research studies and interesting observations on fouling and pretreatments are summarized in tables for different MD configurations, OD and OMD. Not only the characterization techniques that have been used so far in MD are cited in the present review, but other useful techniques for fouling analysis and detection considered in other processes are included. These will improve the understanding of fouling in MD, OD and OMD, to prevent it properly.

2. Membrane Characteristics

The membranes used in MD, OD and OMD must be hydrophobic and porous with pore sizes ranging from some nanometers to few micrometers [2,19]. Their characteristics such as the thickness, tortuosity, pore size and porosity dictate the resistance to mass transfer in these three processes [20]. Their pore size distributions should be as narrow as possible and the maximum pore size should be small enough to prevent liquid penetration in such pores[2,19,21]. The liquid entry pressure (*LEP*), which is the minimum transmembrane pressure required for a liquid or a given feed solution to enter into the pore, is a significant membrane characteristic for MD, OD and OMD. *LEP* is high for small maximum pore sizes and more hydrophobic membranes [1]. The membrane thickness is

inversely proportional to the rate of mass and heat transfer through the membrane. In the case of multi-layered membranes, the hydrophobic layer should be as thin as possible [2,19]. In order to achieve a high thermal efficiency in MD and OMD, the thermal conductivity of the membrane material should be as low as possible [19].

More details on the properties needed for a membrane to be used in MD are summarized elsewhere [15,18,19,22,23]. Eykens, et al. [23] gave a comprehensive overview of the optimal membrane properties, specifically for MD process. The wetting resistance is the key factor considered in the optimization study. The recommended optimal membrane properties were summarized as a pore diameter of 0.3 µm to balance between a high *LEP* (preferably >2.5 bar) and a high permeate flux, an optimal membrane thickness between 10 and 700 µm depending on the process conditions in order to take into account the compensation between mass transport and energy loss, a membrane porosity that should preferably be as high as possible (>75%) in order to improve both the mass transfer and energy efficiency, a pore tortuosity factor that should be as low as possible (1.1–1.2) and a membrane thermal conductivity that should be also as low as possible (>0.06 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) in order to reduce the heat loss due to the heat transfer by conduction through the membrane matrix. Additionally, it was stated that thinner membranes with a thickness below 60 µm exhibited low mechanical properties. As it is well known, a way to improve the mechanical properties of a membrane without scarifying its other characteristics is the design of supported membranes using baking materials with a high porosity, a low thickness and a high thermal conductivity.

In addition, the feed side of the membrane must be formed by a material of high fouling resistance properties. Different membrane surface modification techniques have been considered such as coating, interfacial polymerization, plasma treatment, etc. [2,19,24]. For instance, to avoid wetting and membrane fouling the porous hydrophobic membrane surface needs to be modified by coating a thin layer of a hydrophilic polymer [24–26]. This was necessary for concentration of oily feeds, because the uncoated membranes were promptly

wetted even for low concentrations of oil in water solutions [25]. Recently, the effects of surface energy and its morphology on membrane surface omniphobicity (i.e., membranes resistant to wetting to both water and low surface tension liquids, e.g., oil and alcohols) have been systematically studied by means of wetting resistance evaluation using low surface tension liquids [27,28]. It was found that the negatively charged nanofibrous membrane fabricated by a blend of poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene), PVDF-HFP, and the cationic surfactant benzyltriethylammonium, and then grafted by a negatively charged silica nanoparticles, exhibited excellent wetting resistance against low surface tension aqueous solutions and organic solvents (i.e., mineral oil, decane and ethanol). An et al. [29,30] demonstrated that the MD membranes having negative charge such as PTFE at pH values in the range 5.2–9.1 were resistant to dye adsorption. The strong negative charge and chemical structure of the membrane resulted in a low adsorption affinity to negatively charged dyes causing a flake-like (loose) dye-dye structure to form on the membrane surface rather than in the membrane pores or even repulsed from the membrane forming aggregates away from the membrane interface. In addition, the loose fouling structure that may be formed on the surface of the negatively charged membranes can be easily washed out by simple intermittent water flushing. It is to be noted that the membrane must be cleaned ifany fouling is detected and therefore it should exhibit an excellent chemical resistance to acid and base components that are generally used in membrane cleaning [19].

3. Fouling in MD, OD and OMD

The performance of the membrane can be affected by the deposition of a fouling layer on the membrane surface or in the membrane pores [31]. The decline of water permeate flux is attributed to both temperature and concentration polarization effects as well as fouling phenomena [32].

3.1. Fouling in MD

Compared to fouling in other membrane separation processes such as the pressure-driven membrane processes (MF, NF, RO, etc.) fouling in MD is still relatively less studied and poorly understood [33–35]. In MD, fouling can be divided into three types: organic fouling, inorganic fouling and biological fouling.

In general, the foulants interact with each other and/or with the membrane surface to form deposits. This results in permeate flux decline by two phenomena, a partial or total blockage of the pores, which decreases the available evaporation area; or the formation of a fouling layer on the membrane surface leading to the appearance of a new resistance to mass transfer. As a consequence, the membrane becomes more prone to wetting, especially for long term MD operations. It is worth noting that most of the published studies on fouling phenomena in MD are for DCMD configuration. Table 1summarizes thepublished papers on fouling in DCMD when using different membrane materials (polytetrafluoroethylene, PTFE, polyvinylidene fluoride, PVDF, and polypropylene, PP, polymers) and membrane type (flat-sheet, hollow fiber or capillary membranes). Very few studies have been published on fouling in other MD configurations. Table 2 listed the published papers on fouling in AGMD and VMD configurations. In order to compare the effects of the foulants, membranes, MD configurations, etc. the normalized flux decline, FD_n, defined in the following equation was used:

$$FD_n(\%) = \left(1 - \frac{J_f}{J_0}\right) \times 100 \qquad (1)$$

where and correspond to the initial and final permeate fluxes, respectively. As it can be seen in Tables 1 and 2, the FD_n values varied between 0% and 95%. These values are strongly dependent on the foulant nature. In general, organic foulants induced greater normalized flux decline than the inorganic foulants.

Table 1. Published studies on membrane fouling in direct contact membrane distillation (DCMD) for different membrane materials and types (d_p: pore size; ε: porosity; δ: thickness; T_f: Feed temperature; T_p: Permeate temperature; v: velocity; A: Effective membrane area; J_p: Permeate flux). References Table 1: [12,35–50].

Membrane Material and Type	**d_p(μm)**	**ε(%)**	**δ (μm)**	**Foulant(s)**	**T_f/T_p (°C)**	**v (m·s^{-1})**	**J_p(kg·m^{-2}·h^{-1})**	**FD_n (%)**	**Observations**	**Ref.**
PTFEFlat-sheet	0.1	-	30	Organic fouling:sludge and brown spots	40–70/10	0.005–0.014	1.41–9.22	70% at 12g/L 50% at 6 g/L	The feed was from a thermophilic anaerobic membrane bioreactor. After cleaning using deionized (DI) water 15 mg/L of NaOH, the membrane could recover 96% of initial J_p.	[36]

0.5	-	20	Skim milk, Whey proteins	54/5	0.047	3	Skim milk: 85% Whey: 20%	Membrane wetting was not observed even after 20 h operation.	[37]
0.2	80	60	Traditional Chinese medicine (mostly inorganic salt, such as $CaCO_3$)	60/25	0.07–0.13	32.78	30% at 1.5 g/L	Fouling layer can be effectively limited by increasing either the feed temperature or feed flow velocity.	[38]
0.2	70–80	179	Humid Acid (HA)	70/25	1.1	35.7	60%	Seawater organic fouling was irreversible in DCMD. $CaSO_4$ reduced the disaggregation of humic substances due to the binding effect.	[39]

	0.5	-	20	Skim milk Whey proteins	54/5	0.047	22	Skim milk: 79% Whey: 11%	Whey proteins had weaker attractive interaction with the membrane and adhesion depended more on the presence of phosphorus near the membrane surface.	[12]
	0.2	70-80	179	HA, alginate acid (AA) and bovine serum albumin (BSA)	50, 70/24	1.1	35	HA: 56.2% AA: 44.1% BSA 64.5%	Feed concentration: 10 mg·C·L^{-1}.	[40]
	0.2	65	41	NaCl, $MgSiO_3$, $MgCO_3CaCO_3$	30–50/24	0.32	~28, at ΔT=15° C	28%	The PTFE membrane surfaces showed some salt scaling and a larger population of crystals.	[41]
PVDFFlat-sheet	0.2	80	197				~5, at ΔT=15° C	32%	PVDF membranes showed a smaller population of salt crystals on their surface.	

	0.45	60	127				~32, at ΔT=15° C	20%	The salt crystals formed were larger than the pore size of the membranes.	
	0.22	0.75	125	HA	50, 70°C/20	0.23	30.6 to 35.1	5%	The addition of divalent cations (Ca^{2+}) affected to permeate flux by forming complexes with HA.	[42]
PVDF Hollow fiber	0.16	90.8	200	$CaSO_4$ (RO brine)	55–77°C/35°C	0.011	2.5–5.8	30%	Membrane wetting was more significant at high feed temperatures. Salts promoted membrane pore wetting.	[43]
	0.088	83.7	126	Rubber wastewater	55.5/20.0	-	7.19	79%	Permeate flux decline was due to the presence of complex components (e.g., latex and protein in the rubber effluent).	[44]

PP Flat-sheet	0.1	65–70	100	$CaCO_3$, $CaSO_4$, silica	60/20	ϕ:0.6/0.5 L·min^{-1}	30	Feed A: 93% Feed B: 27%	Membrane scaling caused a drop of permeate flux and a decrease in salt rejection. Feed A: $NaHCO_3$ + Na_2SO_4, + $CaCl_2$; Feed B: Na_2SiO_3·$9H_2O$.	[45]
PP Hollow fiber	0.22	73	400	$CaCO_3$	85, 90/20	*F*: 0.15–0.63 *P*: 0.12	25 – 38.7	40% without antiscalant 20% with antiscalant 0% Rising withHCl	The application of antiscalant minimized the penetration of salts into the pores. A high permeate flux was maintained over 260 h of operation using periodical rinsing with HCl solution	[46]
	0.1 0.2 0.6	50 60–80	150 50 52.5	$CaCO_3$ and $CaCO_3$–$CaSO_4$	70–75–80/20	ϕ:0.084––0.688––1.438 L·min^{-1}	Uncoated: 14.3–4.8 Coated: 5.5	11%	Fluorosilicone coating was proven to be helpful to eliminate membrane scaling. The scaling problem was successfully solved by HCl acidification prior to MD	[35]

	0.22	73	400	$CaCO_3$	60–80/50	*F*: 0.42–0.96 *P*:0.29	27.9–22.9	10%	Reduction of the number and dimensions of the pores on the membranes surfaces. Large pores were wetted because of $CaCO_3$ depostion inside the pores. Flow rate of distillate was constant.	[47]
PP Capillary	0.22	73	400	Protein and NaCl (50 g/L)	85/20	ϕ:0.84 $L \cdot min^{-1}$	12.5	25% NaCl up to saturation 0% Boiling feed	The feed solution was NaCl solution containing natural organic matter. Pre-treatment method of the feed does not result in the complete removal of the foulants.	[48]
	0.22	73	400	Mainly $CaCO_3$	80, 90/20	*F*: 0.3–1.4 *P*: 0.29	30.8 (T_f =80 °C)	41% at 0.31 m/s 12% at 1.4 m/s	The application of tap water as a feed caused a rapid decline of permeate flux due to the deposition of $CaCO_3$.	[49]

	0.22	72	200	NaCl	70-85/20	ϕ:0.42 L·min^{-1}	27.5	19% at 1 year 28% at 9 years	Chemical reaction of salt with the hydroxyl and carbonyl groups found on the PP surface. Degradation time dependence.	[50]

Table 2：Published studies on membrane fouling in air gap membrane distillation (AGMD) and vacuum MD (VMD) for different membrane materials and types (d_p: pore size; ε: porosity; δ: thickness; T_f: Feed temperature; T_p: Permeate temperature; v: feed velocity(or ϕ: feed flow rate); A: Effective membrane area; J_p: Permeate flux; F: Feed; C: Cooling; p_v: Vacuum or low pressure). References Table 2: [51–59].

MD Config.	Membrane Material and Type	d_p (μm)	ε (%)	δ (μm)	Foulant	T_f/T_p (°C) p_v (kPa)	v (m·s^{-1})	J_p (kg·m^{-2}·h^{-1})	FD_n (%)	Observations	Ref.
AGMD	PTFE Flat-sheet	1	0.85	150	Salts deposition	77/12	ϕ: F: 58 g/s C: 75g/s	119	-	Feed: tap water.	[51]
		0.2	-	175	NaCl, $MgCl_2$, Na_2CO_3 Na_2SO_4	50/10	ϕ: F: 1.5 L·min^{-1}	NaCl: 1.02 Na_2SO_4: 0.38 Na_2CO_3: 0.12	0% after 5 h	The permeate flux declined as the concentration of salt increased, and increased as the	[1]

		0.45	-	175	NaCl, $MgCl_2$, Na_2CO_3 Na_2SO_4	50 / 10	ϕ: F: 1.5 $L \cdot min^{-1}$	NaCl: 1.45 Na_2SO_4: 0.56 Na_2CO_3: 0.19	0% after 5 h	pore size increased.	
VMD		0.22	40	175	$CaCO_3$, $CaSO_4$ organic matter	25–75 p_v: 0.1–10	0.4-2.0	9.3–8.3	24%	Synthetic RO brine feed, Salt concentration: 300 $g \cdot L^{-1}$.	[53]
		0.2	-	50	Ginseng aqueous solution (polysaccharide, amino acid &biomacromolecule)	60 p_v: 83–89.5	0.74 to 0.46	24.7 to 21.6	From 0% to 27%	The results showed the existence of critical fouling operating conditions in VMD process.	[54]

PVDF Hollow fiber	0.25	79	150	$CaCO_3$	52–68 p_v: 96	0.14	8.96–21 (13.43–25 with microwave)	-	Microwave irradiation increased the deposition of calcium carbonate.	[55]
	0.16	82–85	-	Mainly hardness and organic matter	70 p_v: 8.5	1	-	-	The permeate flux was 30% higher when using pretreatment.	[56]
PP Shell and tube	0.2	-	1500	Dye and Nacl	40–70 p_v: 0.667	0.84 to 3.42	8.2	95%	The flux was dependent strongly on the feed temperature but was independent of salt concentration.	[57]

PP Flat-sheet	0.2	-	-	Inorganic elements: O, S, Fe, Na, Mg, K. Microorganisms and proteins,	40 °C	-	ϕ: F: 4L·min^{-1} Strip flow rate: 3 L·min^{-1}	42	95%	The fouling layer thickness was estimated to 10–15 μm and it becomes severe as the membrane surface changes from hydrophobic to hydrophilic.	[58]
PP Capillary	0.2	45	510	Dye	40, 50, 60 p_v: 1.0		0.78–1.67	27.5–35–57.0, respectively	27%	The flux decrease probably due to an interaction with the polymeric membrane.	[59]

3.1.1. Organic Fouling

Organic fouling results from the deposition of natural organic matter (NOM) on the membrane surface like carboxylic acid, humic acid (HA), alginate acid (AA), proteins, polysaccharides, etc. The principal constituents of NOM are the humic substances, which are found in surface water, ground water and seawater, followed by carbohydrates (including polysaccharides), protein and a variety of acidic and low molecular weight (LMW) species [40,60,61]. This fouling is dependent on several factors including the surface characteristics of the membrane. For instance, greater hydrophobicity and lower pore size tends to increase fouling effects [31]. However, fouling also depends on the nature of the organic matter, the MD operating conditions (temperature, transmembrane pressure, flow rate) and the characteristics of the feed solution (pH, ionic strength). Figure 1 shows the adsorption–desorption mechanism for HA migration through a membrane pore. The process involves the adsorption of HA onto membrane surface, hydrogen bonding between water and HA and weakening of hydrogen bond as water vapor moves through the membrane, and re-adsorption of HA onto the membrane as well as pore wetting.

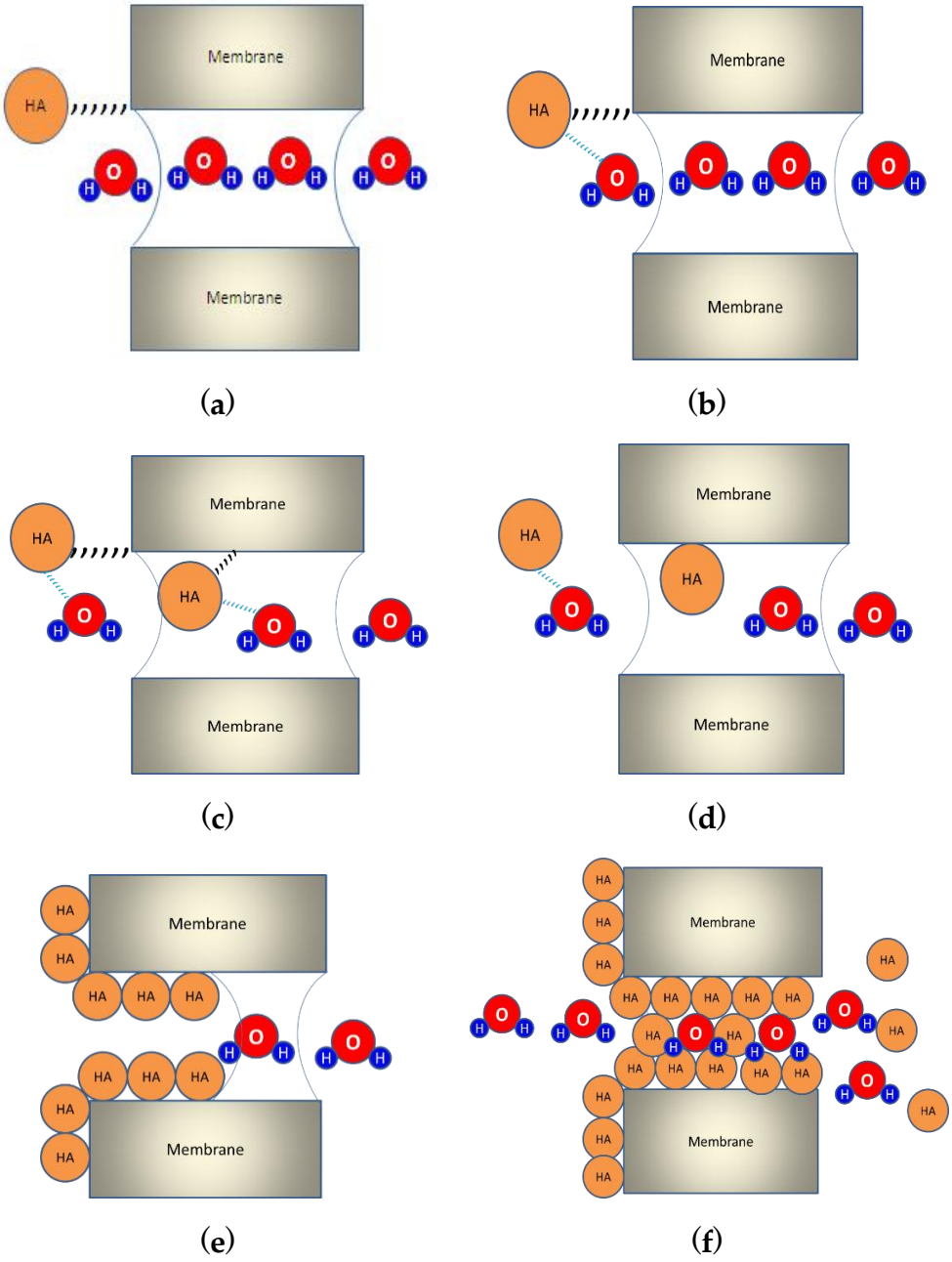


Figure 1. Illustration of the adsorption–desorption mechanism for humic acid (HA) migration through a membrane pore. The process involves (**a**) adsorption of HA onto membrane surface; (**b**) hydrogen bonding between water and HA; (**c**,**d**) weakening of hydrogen bond as water vapor moves through the membrane; (**e**) re- adsorption of HA onto the membrane and (**f**) the pore wetting phenomenon.

Nilson and Digiano [62] investigated the effect of NOM properties on NF membrane fouling by fractionating NOM into hydrophilic and hydrophobic components. Fouling tests revealed that the hydrophobic fraction of NOM was

mostly responsible for permeate flux decline, whereas the hydrophilic fraction caused a lesser fouling. Khayet, et al. [11,31] performed DCMD treatment by HA solutions (10 to 50 mg·L^{-1}) and the obtained results showed a permeate flux reduction less than 8% after 30 h of operation for the commercial PTFE and PVDF membranes. Other studies used HA solutions with concentrations ranging from 20 to 100 mg·L^{-1} and observed a very limited fouling with a permeate flux decline less than 6% [42]. The reversibility or cleaning of organic fouling was also investigated but the drawn conclusions varied because of the possible variety of organic fouling such as organic or organometallic complex (i.e., compound containing a metal atom bonded to an organic group). Naidu, et al. [40] studied organic fouling behavior in DCMD using synthetic model solutions of HA, AA and bovine serum albumin (BSA). BSA and HA showed a dominant fouling with a permeate flux decline of 50%, whereas AA showed minimal fouling due to its hydrophilic nature [40]. When comparing BSA and HA feed solutions, higher deposits were detected for BSA feed solution (i.e., 35.2% higher carbon mass); and the analysis of fouled membrane proved the penetration of organic compounds through the membrane pores when using HA feed solution [40].

It was demonstrated that the aggregation of the HA and the increase of membrane fouling is favored with the addition of multivalent cations and the increase of electrolyte (NaCl) concentration in the feed aqueous solution. Multivalent cations including Calcium (Ca^{2+}) are known to form complexes with NOM and interact specifically with humic carboxyl functional groups reducing the humic charge and the electrostatic repulsion forces between humic macromolecules resulting in aggregates in NF or MF processes [60,63].

Some studies showed the irreversibility of organic fouling in DCMD [11,31]. However, other studies claimed the reversibility/cleaning of organic fouling, e.g., the complexes formed by calcium ion (Ca^{2+}) and organic matter that precipitates only on membrane surface forming a thin deposit layer, which is eliminated completely by a simple cleaning with water and with 0.1 M sodium hydroxide solution [42]. It was reported that cleaning the membrane by a

simple flushing with deionized water through the feed channel at a flow velocity of around 1 m·s^{-1} permitted the recovery of up to 98% of permeate flux [40].

Gryta [64] proved that organic fouling can be prevented if a specific pretreatment is applied. Before the MD treatment of wastewater originated from heparin production from intestinal mucous, Gryta [64] separated these materials by boiling during 30 min followed by their separation after filtration. Srisurichan, et al. [42] studied the HA fouling in MD and reported that greater fouling and severe permeate flux decline (i.e., ratio of final and initial permeate fluxes, J/J_o = 0.57) was observed after 18 h of operation in presence of high concentration of $CaCl_2$ (≈3.775 mM) in which large amounts of HA were present in coagulate form.

3.1.2. Inorganic Fouling

Inorganic fouling in MD is due to the precipitation and crystallization of salts present in the used aqueous feed solutions. In the case of desalination of seawater, crystallization fouling is attributed mainly to sodium chloride (NaCl), which is the predominant salt in the feed solution other than the divalent ions such as calcium or magnesium salts. It is worth noting that sodium chloride can precipitate as halite (i.e., cubic crystals of NaCl), while calcium sulfate precipitates following its hydration, in the form of anhydrite ($CaSO_4$), hemihydrate ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$) or gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [65]. Calcium carbonate ($CaCO_3$) precipitates as calcite (cubic crystals of $CaCO_3$) and it is usually found in the form of rhombohedron, which is the most thermodynamically stable form of all other varieties such as aragonite (less stable than calcite) and vaterite (spherical crystals of $CaCO_3$) [65].

It is to be noted that the concentration and temperature polarization may have a major influence on inorganic fouling in MD. For a salt whose solubility decreases with increasing temperature (e.g., $CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$) the temperature polarization phenomenon induces the formation of these salt(s) crystals in the bulk feed and not on the membrane surface provided that the temperature at the membrane surface is lower. On the other hand, for salts

whose solubility increases with increasing temperature (e.g., NaCl), the concentration and temperature polarization phenomena encourage the formation of crystals on the membrane surface, where the concentration is higher and temperature is lower and not in the bulk feed, where the temperature is higher and concentration is lower.

Basically, the carbonic system is derived from the dissolution of carbon dioxide and carbonate minerals in water. Thus, carbonate is a weak acid-base system, which exists in aqueous solutions as dissolved carbon dioxide CO_{2aq}. carbonic acid (H_2CO_3), bicarbonate (HCO_3^-), carbonate ions (CO_3^{2-}) and complexes of these ions such as $CaHCO_3^+$,$CaCO_3$[65]. Dissolved carbon dioxide is hydrated in a few minutes according to the reaction ($CaCO_{3aq} + H_2O \Leftrightarrow CO_2$, H_2O). The term H_2CO_3 refers to the composite form, which is the sum of the activities of molecularly dissolved carbon dioxide CO_{2aq}, and the hydrated form CO_2, H_2O.

In MD literature, research studies on inorganic fouling have focused on the treatment of aqueous solutions containing NaCl by VMD using hollow fiber membranes [66] or by DCMD using flat sheet membranes [67]. It was detected a limited permeate flux decline of about 30 to 35% at concentrations ranging from 15 to 300 g/L. When the salts crystallize on the membrane surface, these can cover the pores and reduce the effective area available for vapor-liquid interface reducing subsequently the permeate flux. On the other hand, another negative effect is the possible partial or total wetting of the membrane pores.

He, et al. [34] did not observe any decrease of the permeate flux even for very high calcium sulfate and calcium carbonate aqueous solutions [35]. In the most unfavorable case, the decrease of the permeate flux was only 11% after 6 h of DCMD operation of a feed solution containing both calcium sulfate and calcium carbonate with the saturation index (SI) 1.21 and 49 at 75 °C, respectively. The treatment with HCl acid to reduce the pH value and limit the precipitation of carbonates was not necessary [35]. However, Gryta, et al. [68] observed a high decline of the permeate flux due to the blockage of the membrane pores when wastewater was concentrated in salts up to 48.9 g/L

(mainly NaCl in presence of other salts like Mg, K and Ca) [68]. The effect of the salts crystallization on pore wetting was detected by Gryta[33,69] who found a significant wetting of pores in the presence of $CaCO_3$ crystals when treating water containing organic matter (TDS = 409–430 mg·L^{-1}, TOC = 6.8–8.5 mg·L^{-1}). This phenomenon led to a decrease of the permeate flux and an increase of the salts concentration of the permeate. Moreover, the precipitation of calcium carbonate may lead to the degassing of CO_2 that eventually is transported through the membrane pores to the permeate according to the following reactions: $2HCO_3^- \Leftrightarrow H_2O + CO_2\uparrow + CO_3^{2-}$; $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \Rightarrow CaCO_3\downarrow$; $2HCO_3^- + Ca^{2+} \quad H_2O + CO_2\uparrow + CaCO_3\downarrow$[35].

When salts are precipitated, these canbe removed by a simple circulation of water tangentially to the membrane [34]. He, et al. [35] cleaned the membranes by washing first with HCl (e.g., elimination of $CaCO_3$ by reducing the pH) then with pure water (e.g., elimination of salts by dissolution) followed by membrane drying. However, the mixture of different salts can form a more compact agglomerate difficult to be detached from the membrane [35].

Tun, et al. [70] and Yun, et al. [71]showed the evolution of the permeate flux with the precipitation of a mixture of Na_2SO_4 and NaCl salts. The first step is the gradual decline of the permeate flux until reaching the saturation point in which the reduction of is more significant; then a new regime corresponding to low permeate flux occurs when the membrane is almost completely covered by the salts [70,71].

Guillen-Burrieza, et al. [41] investigated the effects of membrane scaling (i.e., salt deposition) on the properties of two commercial hydrophobic membranes (i.e., PTFE and PVDF) [41]. It was proved that hydrophobic PVDF and PTFE membranes were not immune to fouling by salt deposition but behaved differently against it [41]. All the used characterization techniques to detect salt deposition showed significant scaling (i.e., presence of NaCl, $MgSiO_3$, $MgCO_3$ and $CaCO_3$) starting from the first week of seawater desalination. Figure 2 shows the cross sectional SEM images of the PTFE and PVDF

membranes after the 4th week of seawater exposure. It was found that the thickness of the salt layer deposited on the membrane surface was about 7 µm for the PTFE membrane having a thickness of 50 µm (Figure 2a) and about 4 µm for the PVDF membrane having a thickness of 23 µm. Similarly, the PVDF membrane with 200 µm thickness showed a salt layer near 15 µm thick (Figure 2b) while the PVDF membrane having 125 µm thickness had about 10 µm thick salt layer [41]. In order to further understand the effects of salt deposition on MD parameters, the mechanical strength, pore size distribution and gas permeability of the membranes were evaluated before and after inorganic fouling. It was proved that inorganic fouling not only altered the membrane's properties but also the MD performance (i.e., permeate flux and salt rejection) [41].

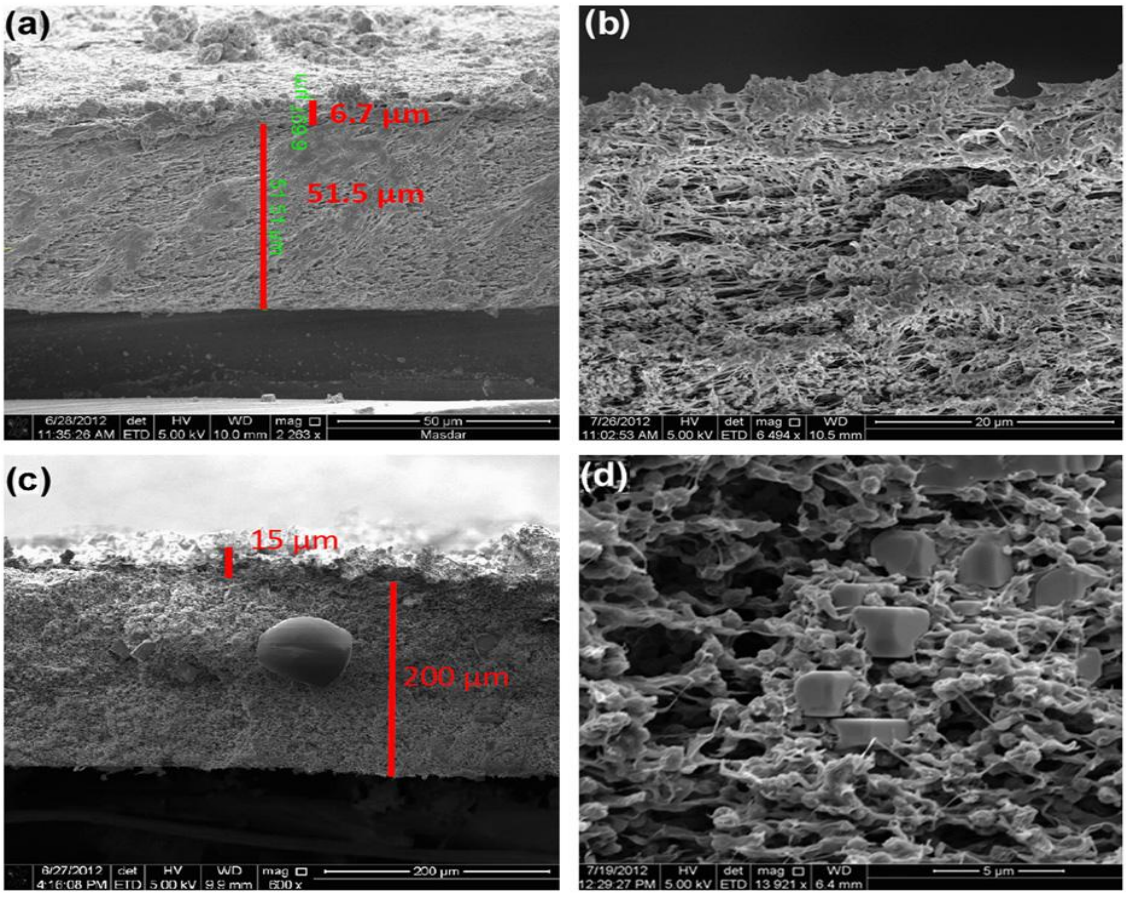


Figure 2. Cross sectional SEM images after the 4th week of seawater exposure for (**a**,**b**) PTFE-1 and (**c**,**d**) PVDF-2 membranes [41].

In order to prevent inorganic fouling, desalination can be carried out using a hybrid process, namely membrane crystallization, that combines both crystallization of salts and MD [70,72–75]. In this hybrid process crystallization of salts is carried out in a separate tank and the formed crystals are eliminated leading to a conversion rate very close to 100% [73].

3.1.3. Biofouling

Biofouling or biological fouling refers to the growth of bacteria or micro-organisms on the membrane surface (see Figure 3) and biological particles or colloidal species that may be trapped at both the membrane surface and/or pores forming a biofilm[69]. This type of fouling has been less studied in MD compared to other membrane processes such as MF.

It is necessary to point out that there are two types of micro-organisms: aerobic bacteria and anaerobic bacteria. For the aerobic bacteria (pseudomonas faecalis) the operating conditions such as the high temperatures applied in MD are unfavorable to its growth. However, in the case of anaerobic bacteria (*Streptococcus faecalis*) and fungi (*Aspergillus fungi*) the high temperatures applied in MD are favorable to their reproduction and growth. In addition, *Streptococcus faecalis*can penetrate through the membrane pores [64,76]. Therefore, pretreatment by NF and addition of hypochloric acid (pH = 5) completely prevented this type fouling, even after long-term operation (i.e., after 1400 h of operation [76]).

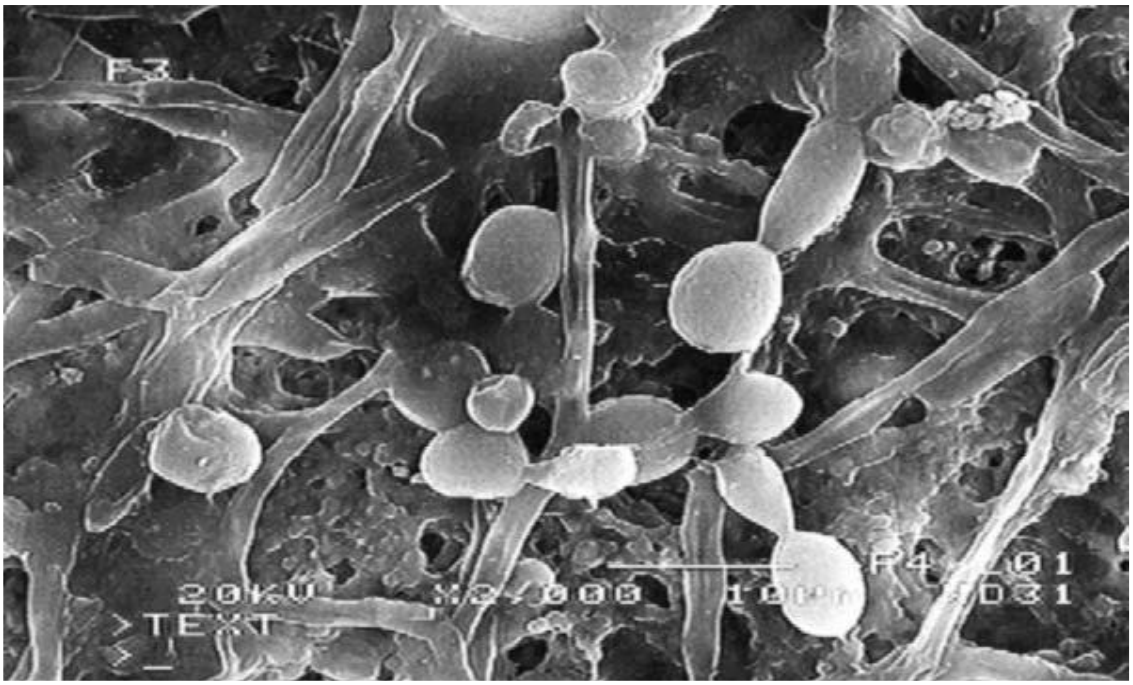


Figure 3. SEM micrograph of the micro-organisms in the deposit collected from the distillate tank walls [69].

It is worth noting that EPS (i.e., extracellular polymeric substances) excreted by the bacteria are the major structural components of biofilms and are very difficult to remove [14,77,78]. The biofilm structure containing EPS with amphiphilic properties induces the membrane pore wetting leakage of feed solutes to the permeate side [15].

MD bioreactor (MDBR) consists of a MD module submerged in an aerobic–thermophilic bioreactor where the bacteria break down and consume the inorganic and organic solutes, thereby maintaining the functionality of the MD membrane module. However, due to the biomass, biofouling is a problem in MDBR as it is in conventional membrane bioreactors (MBRs). Goh, et al. [79] who used an MDBR with submerged flat sheet PVDF membranes for the treatment of synthetic wastewater, observed a permeate flux decline of 5.9% over 3 days of operation and 51% over 23 days. Confocal microscopy (CM) indicated a biofouling layer thickness of 2–8 mm after 7 days of operation and 20 mm after 22 days [79]. It was concluded that the thin biofouling layer did not significantly affect the resistance to heat transfer but it is resistant to mass transfer [3]. In another study, Goh, et al. [80] analyzed biofouling in cross-flow

MD considering two sludges having different hydrophilicities. Compared to distilled water used as feed, it was observed a permeate flux decline for both sludges of 60% over 180 h. CM indicated a thickness of the biofouling layer after 180 h of 7.4–15.1 mm for the more hydrophilic sludge and 8.1–14.4 mm for the less hydrophilic one.

3.2. Fouling in OD

Similar to DCMD, OD operates under atmospheric pressure using porous and hydrophobic membranes but under the same temperature at both the feed and permeate aqueous solutions. Fouling investigation in OD has received less attention compared to MD as it can be drawn from the number of published papers summarized in Table 3.

Table 3. Published studies on membrane fouling in osmotic distillation (OD) and osmotic membrane distillation(OMD) for different membrane materials and types(d_p: pore size; ε: porosity; δ: thickness; T_f: Feed temperature; T_p: Permeate temperature; v: feed velocity(or ϕ: feed flow rate); J_p: Permeate flux; FD_n: Normalized flux decline). References Table 3: [4,81–86].

OD/OMD	Membrane Material and Type	d_p (μm)	ε (%)	δ(μm)	Foulant(s)	T_f/T_p (°C)	v(m·s^{-1})	J_p(kg·m^{-2}·h^{-1})	FD_n (%)	Observations	Ref.
OD	PTFEFlat-sheet	0.2 0.45 1	80	178	Phenolic compounds from crude olive mill wastewater	30	500 rpm	2.64–2.23 3.01–2.64 3.86–2.85	15% 13% 26%	The decrease of the permeate flux with time is more obvious for the membrane which pore size of 1 μm.	[81]

	0.2	78	8.5	Tomato puree	20–24	ϕ: 0.5 L·min^{-1}	1.25 for 6 wt% 0.7 for 21.5 wt %	-	Tomatoes are composed of 95% water, 3–4% carbohydrate, 0.51% protein and 0.1–0.3% fat.	[82]
	0.2 0.45 1.2	-	-	Phenolic content of red grape juice	35	-	8–4	84%	Initial juice concentration 5 °Brix. Initial concentration of stripping solution 50 wt % $CaCl_2$.	[83]
PVDF Hollow fiber	0.2	75	125	Glucose	25, 35, 45	0.4; 0.6; 0.8	1.67 to 4.73 Concentration factor: From 30° to 40° Brix	-	Feed concentration and brine velocity have significant effect on OD permeate flux (while the brine concentration was	[4]

		0.2	64	170	Glucose	25, 35, 45	0.2; 0.4; 0.5	1.00 to 2.87 Concentration factor: From 45° to 60° Brix	-	remained constant) Their effects depend on the range of the feed concentration.	
	PP	0.2	-	125	Apple juice	23–33	ϕ: 10 L·min^{-1}	From 2.25 to 0.9	71%	OD can be almost free from fouling due to the hydrophobic OD membrane. Few substances (e.g., fat and wax) may stick to the membrane surface.	[84]
OMD	PTFEFl at-sheet	0.2	80	178	Phenolic compounds from crude olive mill wastewater	40/20	500 rpm	From 3.9 to 1.3	13.5%	Membrane fouling is of less importance when using OMD by PTFE membranes.	[81]

	PP Hollow fiber	0.04	40	40	Crystals formed from Na_2CO_3	40/20	ϕ: 1.4, 0.6, 0.45 $L \cdot min^{-1}$	From 0.12 to 0.078	30%	Membrane scaling was observed is due of the accumulation of crystals on the membrane surface.	[86]

As stated previously, polarization phenomena exert a major influence on fouling and scaling. According to Bui, et al. [87], who quantified the effects of the concentration and temperature polarization in OD using glucose solutions and PVDF hollow fiber membranes, found that the polarization phenomena contributed up to 18% of thepermeate flux reduction. In OD, provided that both sides of the membranes are brought in contact with the feed aqueous solution to be treated and the osmotic solution in the permeate side, polarization effects are more significant than in DCMD [87]. In a similar study, Bui and Nguyen [84] used PP membranes to concentrate an apple juice solution and observed a permeate flux decline from 2.25 to 0.9 kg/m^{2}h. This was explained by the grip of some substances (e.g., fat and wax) to the membrane surface. Cleaning using filtered water and NaOH (0.1–1%) aqueous solution in the feed side of the OD system was carried out to recover the initial permeate flux.

Durham and Nguyen [82] used Gore-tex PTFE membrane and Gelman 11104/2TPR (a cross linked acrylic fluorourethane copolymer)to concentrate tomato puree by OD and to study membrane fouling due to the adhesion of fatty components, tomato pigments, lycopene and beta carotene to the membrane surface. Tomatoes are composed of 95% water, 3–4% carbohydrate, 0.51% protein and 0.1–0.3% fat [88,89]. It was found that the permeate flux decreased from 1.25 kg/m^{2}h when the feed solution contained 6% of Tomato to 0.7 kg/m^{2}h when the feed contained 21.5% of tomato. The repetitive fouling and cleaning of the membrane with either water, P3 Ultrasil 56 or 1% NaOH resulted in membrane pore wetting allowing salt leakage into the feed after only 2 to 3 cleaning runs [82]. The authors claimed that Gelman 11104/2TPR membrane was more suitable than Gore-tex PTFE membrane for the concentration of tomato puree by OD [82].

El-Abbassi, et al. [81] evaluated PTFE membranes fouling in OD by comparing the measured water permeate flux before and after crude olive mill waste water (OMW) treatment. This was expressed by means of the permeate flux reduction rate (*FR*) defined as [81]:

$$FR(\%) = \left(1 - \frac{D_{WFa}}{D_{WFb}}\right) \times 100 \quad (2)$$

where D_{WFa} and D_{WFb} are respectively the water permeate flux after and before OD of OMW treatment under the same operating conditions.

It was found that *FR* depended on the membrane pore size (i.e., 2.94, 4.02 and 4.14% for the membranes TF200 (0.2 µm pore size), TF450 (0.45 µm pore size) and TF1000 (1 µm pore size), respectively). However, in all cases all the used PTFE membranes showed a high fouling resistance and *FR* did not exceed 5%. The decrease of the permeate flux with time was more obvious for the membrane TF1000 that exhibited the highest permeate flux (i.e., the permeate flux decreased by 15%, 13% and 26% for the membranes TF200, TF450 and TF1000, respectively; after 280 min of OMW treatment by OD) [81].

Kujawski, et al. [83] applied OD for the dehydration of red grape juice of different concentrations (5–20 °Brix) at 35°C using three PTFE membranes with different pore sizes (0.2, 0.45 and 1.2 µm) and calcium chloride $CaCl_2$ solution (50 wt%) as stripping solutions. The permeate fluxes of 5 °Brix red grape juice decreased from ≈8 to ≈4 kg/m^{2}h during 550 min of operating time and the permeate fluxes of the membranes having smaller pore size (0.2 µm) were slightly higher due to less surface fouling and pore blockage. The suspended particles with a size bigger than 0.2 µm can adhere easily and block the membrane pores with 0.45 and 1.2 µm size.

3.3. Fouling in OMD

Fouling in OMD may occur following the same mechanisms mentioned previously in DCMD and OD fouling, provided that OMD is a non-isothermal process using an osmotic solution in the permeate side of a porous and hydrophobic membrane. Similar to any other membrane process, the presence of fouling in OMD may vary according to the nature of the feed solution to be treated and the characteristics of the used membrane. It is worth noting that fouling investigation in OMD has received little attention as can be concluded from the number of published papers summarized in Table 3. It was reported that fouling in OMD comprises a major obstacle for its industrial

implementation and the determination of the OMD performance during long-term run is required [7].

El-Abbassi, et al. [81] used the OMD process to treat OMW with PTFE membranes of different pore sizes (TF200, TF450 and TF1000) at 40 °C feed temperature and 20 °C of 5 M $CaCl_2$ osmotic permeate solution. To study membrane fouling, OMD experiments were carried out using distilled water as feed before and after each OMW treatment [81]. Long-term experiments of 30 h OMW processing were performed. The permeate flux showed a decrease from 3.9 to 1.3 L/m^2h (i.e., a decline of 67%). However, after rinsing the fouled membrane with distilled water, a reduction of only 5.7% of the permeate flux of water was detected indicating thatmembrane fouling is of less importance when using OMD for the treatment of OMW by PTFE membranes [81].

In a recent study, Ruiz Salmón, et al. [86] conducted OMD-crystallization to obtain $Na_2CO_3.10H_2O$ as a solid product using NaCl as an osmotic solution and a feed solution containing Na_2CO_3. A hollow fiber PP membrane with an effective pore size of 0.04 μm and a porosity of 40% was employed. The feed temperature ranged between 20 and 40 °C while that of permeate was kept at room temperature. Different experiments were carried out varying the concentration of Na_2CO_3 and NaCl in the feed and permeate, respectively. A decrease of the permeate flux was detected during the first minute of each experiment, and scaling was observed in some experiments due to the accumulation of crystals on the membrane surface, coming from the feed reservoir because of the recirculation of the feed stream [86].

4. Characterization Techniques for Fouling Analysis

Fouling affects directly both the hydrophobic membrane surface and its pores reducing the MD, OD and OMD separation performances. In order to understand fouling mechanisms in these processes and mitigate therefore their effects chemical and structural characterization must be performed using different techniques. Some of them are currently used in MD, but to a lesser extent than in OD and OMD. Other techniques are not used yet in any of these processes, but are cited for the sake of recommendation provided that they

have been considered in other membrane separation processes such as RO, NF and UF. The following characterization techniques include those that permit us to figure out the presence or absence of fouling, thickness of fouling layer and its effect on membrane morphological characteristics; and those that allow us to quantify different fouling components.

4.1. Visual Analysis

The fouled membrane can be initially inspected using a light microscope equipped with a digital camera focused on the feed side of the fouled membrane. This visual analysis was successfully used for flat sheet membranes in order to observe in situ particles deposition with time. With this technique it is impossible to visualize neither the thickness of the fouling layer nor the fouling composition, and only particles whose size is greater than 1 μm can be detected [15].

4.2. Microscopy Techniques

Several electronic microscopy techniques can be used to characterize the morphological structure of porous membranes (top and bottom surfaces for flat sheet membranes, internal and external surfaces of capillaries and hollow fiber membranes as well as their cross-sections). These techniques include scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), etc. By means of these techniques, various membrane parameters can be determined such as the membrane mean pore size, pore density, pore size distribution, surface porosity, roughness, fouling particles size and thickness of the fouling layer. These characteristics permit us to detect the presence or absence of foulants on the membrane surface.

4.2.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

SEM is one of the most used techniques to study both membrane surface and its cross-section [90–93]. In this technique, with the electron/sample interactions and the reflected electrons high resolution topographical images of fouled membranes are provided [94]. First, liquid nitrogen is used to freeze the membrane sample that is subsequently broken in small pieces [2,15]. Then the

sample is coated with a layer of gold, carbon or platinum by sputtering to render it electrically conductive [15,95]. It must be pointed out that due to both immersion in liquid nitrogen and coating, the fouled membrane sample limits the use of this technique for fouling characterization because it gives the sample some artifacts and damages changing the fouling layer characteristics [2,15,96]. More details on this technique can be found in [2,15].

In addition, energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy can be applied together with SEM to analyze the composition and crystallographic nature of the membrane sample [94].The principle of this technique relies on the interaction of a source of X-ray excitation and the metal coated sample. In this case, when an incident electron bombards an atom of the sample and knocks out an electron from the outer layer of the metal coated sample,a vacancy or hole is left in this layer. If an electron from another layer fills this vacancy (electron transitions), then X-rays are emitted. These transitions are characteristic of each chemical element [94].

4.2.2. Transmission Electron Microscopy (TEM)

This microscopy technique may be considered complementary to SEM mainly when the fouling structures are too small to be detected by SEM[97,98]. It is also adequate to study the presence of fouling particles inside the membrane pores. In this technique, a sufficiently accelerated electron beam collides with a thin sample (i.e., about ten nanometers). Depending on the sample thickness and the type of atoms forming it, some electrons cross the sample directly and others pass through it but are diverted. After passing the sample the electrons are collected and focused by a lens to form a final image on a CCD camera with a high definition. If the image is formed from the transmitted beam, which has not undergone scattering, then the image of the object is dark on a bright background. On the other hand, if the scattered electrons are used in this case, the image appears bright on a dark background. Therefore, these two techniques are called image formation in a clear field and in a dark field, respectively; the first one is the most used. More details on this technique can be found in [99].

Among the followed procedures to prepare transparent specimens to electrons, the most important and most used one is based on a mechanical thinning of the material in a very controlled way. This produces a flat specimen of a few microns thick with a flawless surface, which is then subjected to ionic surface polishing at low angle and low energy to achieve extremely thin areas ready for TEM observation. Ultramicrotomy is another technique used to produce TEM specimens, usually reserved for soft materials. The procedure consists of cutting sample slices using diamond blade. Polymeric samples of about 50 nm thickness can be prepared. Samples can be cut in a temperature range between −180 °C and ambient temperature depending on the characteristics of the material.

It is worth noting that TEM is not applied yet in MD, OD and OMD fouling analysis due to the necessity to prepare extremely thin samples to be transparent to electrons affecting considerably the fouling layer.

4.2.3. Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM is one of the advanced techniques used for characterization of the membrane surface without requiring any previous sample preparation. Unlike conventional optical or electron microscopy, AFM requires physical interaction between a probe with a sharp tip and the sample surface. It is possible to work in contact, non-contact or intermittent contact mode to get the three-dimensional topographical images of the membrane surface. The measurements can be made in different media: air, liquid, vacuum, controlled atmosphere, etc. The AFM probe scans the sample onto which a laser beam is directed and reflected onto a four-quadrant photodiode. The feedback controller evaluates the signal coming out of the photodiode. Moreover, piezoelectric elements are included in the scan head to ensure precise nanoscale motion [100]. Comprehensive information on this technique can be found in [101,102].

In general, AFM technique is used to determine surface roughness parameters, mean pore size, pore size distribution, surface porosity and pore densityof both new and fouled membranes [101]. This technique is commonly used for characterization of MD membranes. As an example, Zarebska, et al. [103] used AFM morphological analysis to understand the observed decrease in

contact angle and surface charge of PTFE and PP membranes used in MD. The three-dimensional AFM pictures of virgin and fouled PTFE and PP membranes with model manure solution and pig manure after sieving with MF and UF showed that the foulants accumulate in the "valleys" leading to a drop of surface roughness [103].

4.2.4. Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)

CLSM technique is used to analyze both the surface and internal structure of the membrane based on the fluorescence emitted by a sample after its irradiation by a laser beam, obtaining three dimensional images of the samples. It permits us to increase the optical resolution and contrast by means of eliminating the out-of-focus light, achieving a controlled and highly limited depth of focus. CLSM is a non-destructive technique allowing in situ visualization of membranes and one of the most important techniques in the field of fluorescence imaging and scanning to obtain high-resolution optical images [15,104].

CLSM is basically used to take images of membrane biofouling, combining the laser scanning method with the 3D detection of biological objects labeled with fluorescent markers. It runs by focusing a laser beam onto a small sample of the fouled membrane and then the reflected light is detected by a photodetectiondevice. The images are then acquired point-by-point and reconstructed with a computer, allowing three-dimensional reconstructions of topologically complex objects [15,104]. More details on this technique can be found in [105,106].

It is worth noting that few authors used this technique to characterize the membrane biofouling. Yuan, et al. [106] used CLSM to observe the growth of biofouling layer in osmotic membrane bioreactors (OMBRs). The CLSM images showed that during OMBRs operation the variation of the quantity and distribution of polysaccharides, proteins and microorganisms in the biofouling layer were significantly different. Ferrando, et al. [107] used CLSM to determine the fouling produced during the filtration of protein solutions. Other authors considered this technique to validate the efficiency of membrane

cleaning [108,109]. However, this technique is not applied yet in MD, OD and OMD fouling analysis.

4.3. Contact Angle

In general, contact angle measurement is considered to quantify the hydrophobic character of the membranes used in MD, OD and OMD. It can be used to determine the hydrophobicity reduction of the membrane caused by fouling. To carry out this measurement, the sample does not require any previous preparation. The tip of a syringe is placed near the sample surface and then depressed so that a constant liquid drop volume (i.e., distilled water) of about 2 μL is deposited on it. Images of the drop are taken by a camera and a specific software permits to determine the liquid contact angles. A mean value together with its standard deviation are finally calculated from more than ten to fifteen readings [2]. In addition to the water contact angle, the same system can be used to measure the surface tension of the membrane and then figure out its change depending on the adsorbed foulants compared to new membrane. More details on this technique can be found in [2,110].

Various authors have used this membrane surface characterization technique before and after carrying out the separation process. According to Guillen-Burrieza, et al. [111] a clear decrease of the water contact angle value from an average of 129° for the virgin PTFE membrane to 108° for the fouled one (i.e., scaling) was observed. Sanmartino, et al. [112] also detected smaller water contact angles of fouled PTFE membranes (TF200 and TF450) than those of new ones. The membrane having higher values of crystallization fouling factor exhibited the lower value of the water contact angle. Zarebska, et al. [58] measured the water contact angles of new and fouled PP membranes used in MD. Figure 4 shows the water drops on the surface of these membranes. A clear water contact angle reduction from 142° for the clean PP membrane to 91° for the fouled membrane. It was claimed that the loss of the membrane hydrophobicity was attributed to partial wetting of the membrane due to fouling deposit (i.e., inorganic ions, proteins and/or peptides and microorganisms present in pig manure).

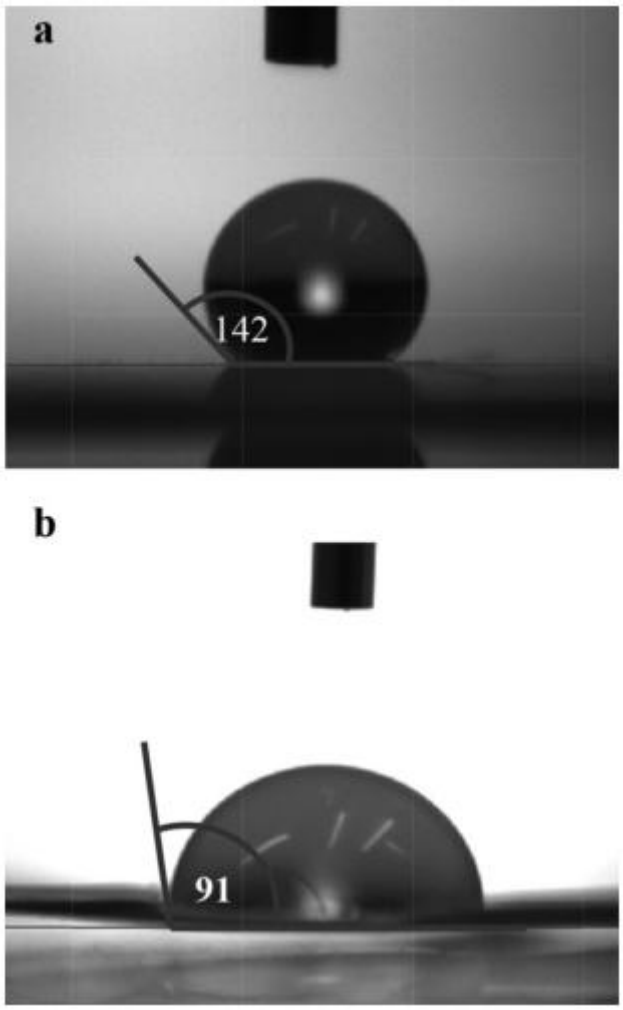
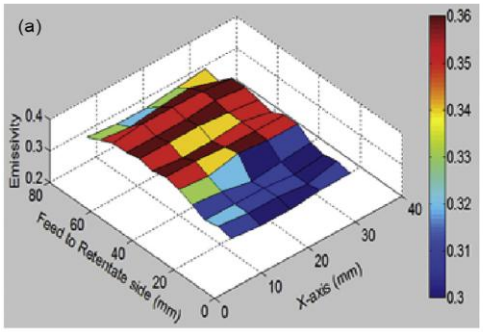


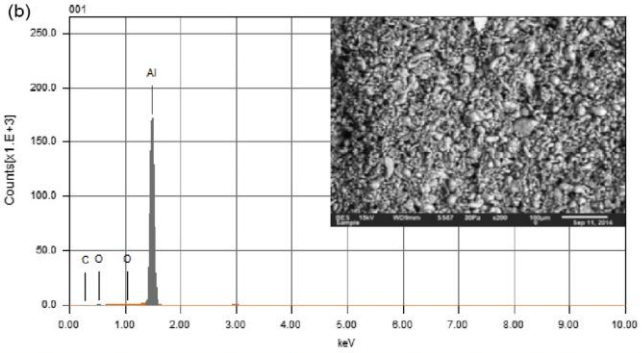
Figure 4.(a) Water droplet on clean flat sheet polypropylene (PP) membrane;(b) Water droplet on flat sheet PP membrane fouled by pig manure [58].

4.4. Infrared Thermography Technique (IRT)

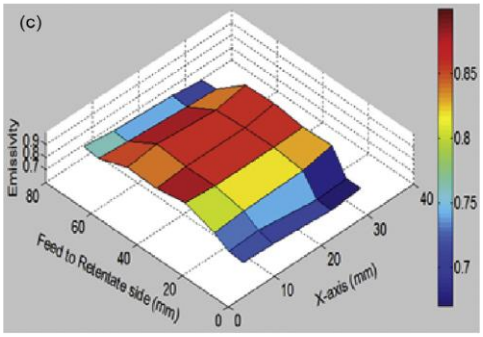
IRT is a non-contact method that permits , through the infrared radiation emitted by objects, the measurement of the surface temperature and its distribution [113]. Before using this technique, the membrane sample must be dried,assuming that the temperature is affected by the humidity, and the temperature on the membrane surface must be determined correctly. In this method, an IR camera obtains infrared images due to IR radiation coming from the fouled membrane [114]. It permits the measurements of the emissivity of foulant(s) and membrane surface temperature. More details on this technique can be found in [113,115].

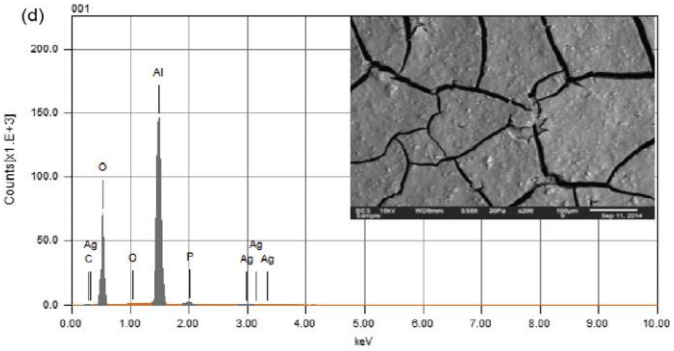
The aim of using this technique is to distinguish between foulants having metallic properties from those that are non-metallic, as can be seen in Figure 5 [115]. The results obtained with this technique were compared to those obtained with SEM-EDX analysis to corroborate the ability of the IRT technique to figure out whether a foulant was metallic or non-metallic in nature. Ndukaife, et al. [115] used IRT technique to study fouling of an UF flat sheet membrane. Different fouling experiments were realized using an aqueous feed solution containing an aluminum oxide nanoparticle. The results showed that the technique could detect the modifications that occur on the membrane surface after desalination process due to foulants deposition. The emissivity of the membrane surface depended on the fouled surface roughness and the composition of the foulant(s) [115]. It is to be noted that no fouling analysis was carried out yet with IRT inMD, OD and OMD processes.



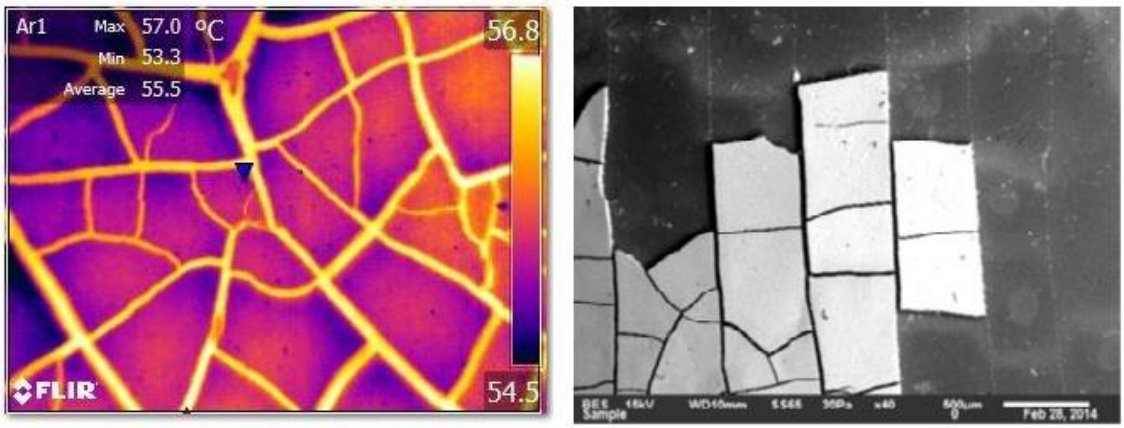


Chemical	C	O	Al
M ass (%)	4.64	1.44	93.92





Chemical	C	O	Al	P	Ag
M ass (%)	2.77	46.44	48.94	0.97	0.88



(e) (f)

Figure 5. 3D plots showing emissivity values of various locations on the fouled membranes at 1833 ppm feed concentrations of the synthetic feed water alongside SEM images and EDX analysis (**a**,**b**) aluminum; and (**c**,**d**) aluminum oxide. Comparison of images obtained by (**e**) IRT and (**f**) SEM[115].

4.5. Ultrasonic Time Domain Reflectometry (UTDR)

UTDR is a non-invasive technique used to monitor the deposition of combined organic and colloidal fouling on membrane surface [116]. This does not require any sample preparation and is based on the propagation of mechanical waves. The reflection and transmission can occur when an ultrasonic wave encounters an interface between two media. More details can be found in [116–118]. UTDR technique coupled with differential signal analysis was used to investigate the combined fouling deposition processes on membrane surface [118]. The steady-state waveform of distilled water was considered as the reference and the waveform of fouled membrane was considered as the test waveform. The difference between the two signals represented the signal of the fouling layer. UTDR was used for fouling detection by different authors in filtration processes. As an example, Li, et al. [116] investigated the fouling behavior of mixed silica–BSA solution and silica–NaCl solution using UTDR technique in NF membranes (see Figure 6). The UTDR results of NF experiments showed that the fouling layer obtained from the combined organic–colloidal fouling (mixed silica and bovine serum albumin

(BSA) and silica and NaCl solution) was denser than that obtained from the colloidal fouling layer in the presence of NaCl. The formation of the denser fouling layer was due to the electrostatic interactions between foulants and membrane surface as well as the electrostatic interactions among the foulants due to absorption of BSA onto silica [116].Taheri, et al. [119] used UTDR technique to provide a good estimation of the fouling layer thickness formed during RO tests. Xu, et al. [120] described the extension of UTDR as a non-invasive fouling monitoring technique used for the real-time measurement of particle deposition in a single hollow fiber membrane during MF. Tung, et al. [121] used a high-frequency 50-MHz ultrasound system to measure the fouling distribution in spiral wound UF and RO membrane modules. It is necessary to point out that this technique has not been applied yet in MD, OD and OMD fouling.

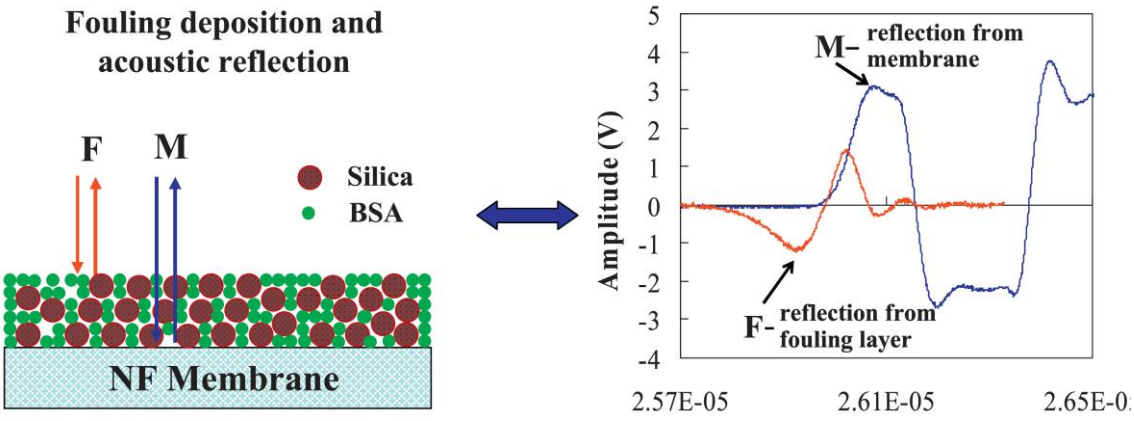


Figure 6. Ultrasonic signal responses of the clean NF membrane (blue line) and differential signals (red line) obtained at 300 min of fouling operation with the feed solution of 1000 mg/L silica and 1000 mg/L NaCl under a constant pressure operation[116].

4.6. Zeta Potential

Fouling can change the membrane surface charge and by measuring the zeta potential of new and fouled membranes one can evaluate the possibility of foulant(s) to adhere or not to the membrane surface. It is a measure of the magnitude of electrostatic repulsion or attraction between particles. In general, zeta potential is a key indicator of the stability of colloidal particles and it is a

good method to describe double-layer properties of colloidal dispersions [15,103]. Various factors affect the zeta potential such as the concentration, composition, temperature and pH of the solution as well as the membrane surface properties (i.e., charge, roughness, chemical heterogeneity, etc.) [122]. Therefore, it is a useful technique to determine whether a membrane is modified in order to improve the considered process performance. The determination of the zeta potential can be carried out using several methods such as the streaming potential, vibrational potential, electrophoresis, electro-osmosis, etc. For fouling characterizations streaming potential and electrophoresis are the most considered methods [123].

Electrophoresis is the movement of charged particles or polyelectrolytes in a liquid under the influence of an external electric field. The electrophoretic mobility of a charged particle is determined by the balance of electrical and viscous forces that could be used to determine the zeta potential. The streaming potential is measured when the electrolyte solution is forced with a known pressure through a channel [124]. A resulting voltage is measured between electrode probes on either side of the channel and compared with the voltage at zero applied pressure. The streaming potential can be related to the zeta potential by factors that include the electrical conductivity, fluid viscosity and the structure of the channel [123]. More experimental details of zeta potential can be found in [122].

Zarebska, et al. [103] measured the streaming zeta potential of PP and PTFE membranes after their use in MD for the treatment of different pretreated model manure feed solutions. It was stated that new PP and PTFE exhibited a small negative zeta potential (above −30 mV, at pH ≈ 9). The fouled PTFE membrane exhibited the more negative zeta potential (above −40 mV, at pH ≈ 9) indicating the higher electrostatic repulsion between model manure solution and the membrane surface. However, for the PP after adsorptive fouling with model manure solution the zeta potential was above −15 mV (at pH ≈ 9) (see Figure 7) suggesting an increased fouling potential due to decreased electrostatic repulsion between the membrane surface and the model manure solution.

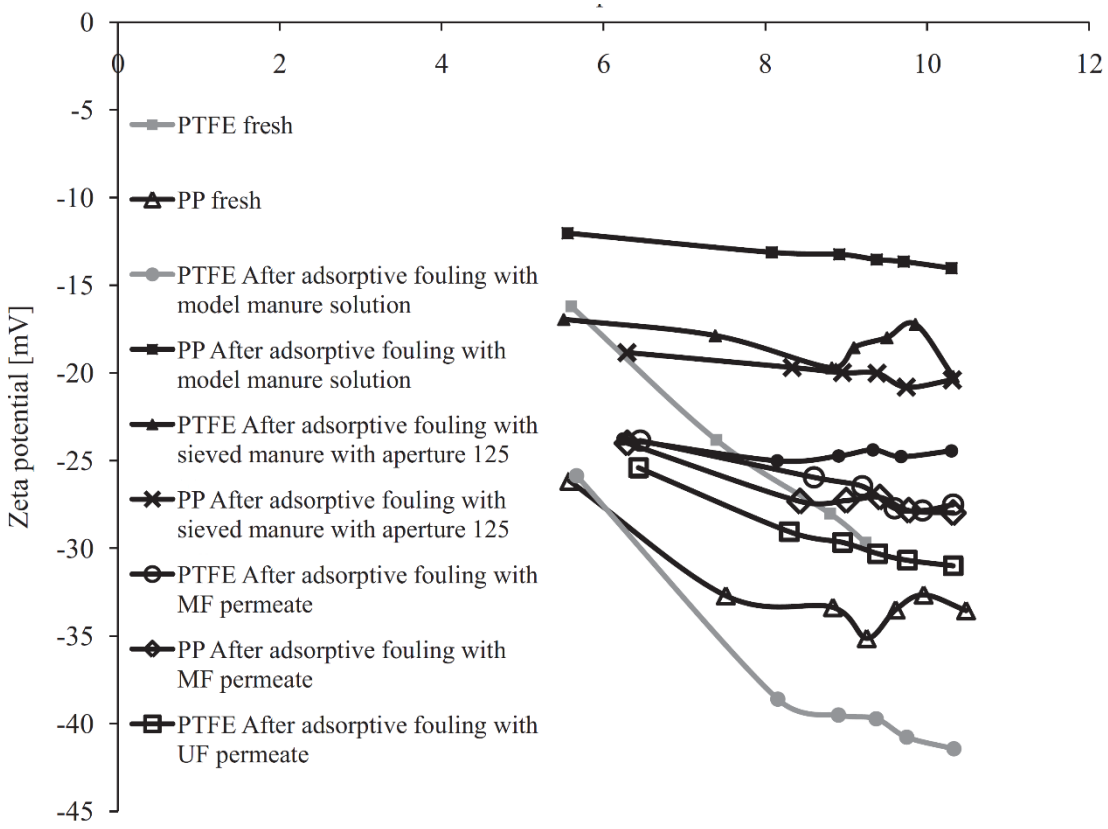


Figure 7. Zeta potential of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PP membranes as a function of pH after adsorptive fouling [103].

An et al. [29,30] characterized both commercial and prepared MD membranes by means of zeta potential at different pH values and claimed that the negatively charged MD membranes were resistant to dye adsorption and subsequent fouling.

4.7. X-ray Diffraction (XRD)

XRD is an analytical measurement technique that identifies the crystalline nature of the foulant(s) either organic or inorganic, polymeric or metallic deposited on the membrane surface. It reveals important information about the crystal structure, size, shape, etc. Different type of polycrystalline samples can be measured. The foulants deposited on the membrane surface can be extracted and ground to a powder form, and then arranged in a very thin layer on a sample holder. On the other hand, membrane samples can also be measured directly. Both types of samples are usually analyzed with a diffractometer equipped with monochromatic Cu-Kα radiation [95]. The irradiated crystals disperse the X-rays only in some determined directions with intensities that

depend on how the atoms are ordered at the microscopic level. With this information, direction and intensity of each ray, it is able to obtain the molecular structure of crystals. More details on XRD technique and analysis can be found in [125].

It is necessary to point out that XRD has widely been applied to study membrane fouling [15], even in MD. As example, Gryta [46] used XRD to analyze the components of scaling on PP membrane. As can be seen in Figure 8, the spectra showed the presence of calcite crystals when the antiscalant was not used, and the calcite peak disappeared after using the antiscalant. Kim, et al. [126] characterized the components making up the crystals formed in the crystallizer of an integrated MD and membrane crystallization (MDC) system for shale gas produced water (SGPW) treatment.

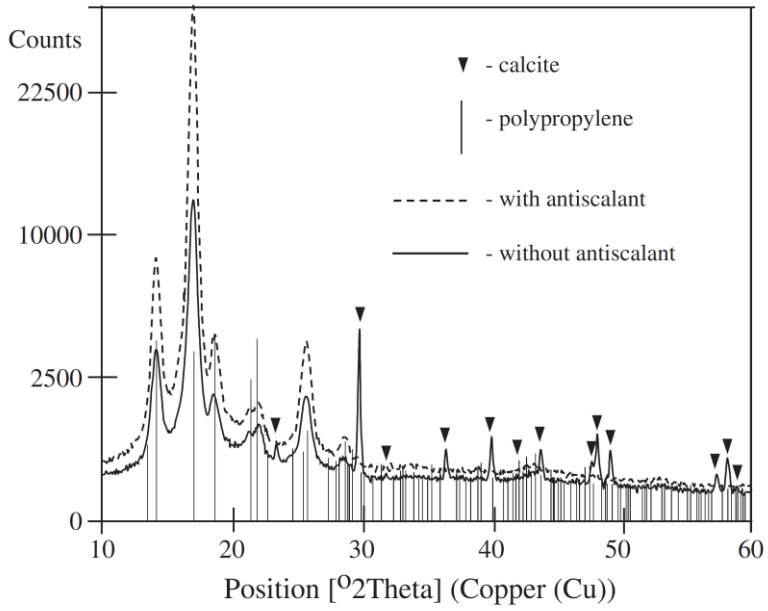


Figure 8. X-ray Diffraction (XRD) analysis of the deposit formed on the membrane surface. Broken line—without antiscalant, continuous line—with 10 ppm antiscalant. Feed solution prepared by dissolving $NaHCO_3$ and $CaCl_2$ (mole ratio 2:1) 3.1 mmol HCO_3^-/dm^3[46].

4.8. X-ray Fluorescence (XRF)

XRF is a semi-quantitative analytical technique based on wavelength-dispersive spectroscopic principle similar to an electron microprobe [127,128]. The sample material emits secondary or fluorescent X-rays after being excited

by a primary X-ray source. Each of the elements present in the sample produces a set of characteristic fluorescent X-rays (i.e., a fingerprint) that is unique for that specific element, which is why XRF spectroscopy is an excellent technology for elemental and chemical analysis. This technique requires a previous sample preparation like XRD.

The utility of this technique in membrane fouling characterization is to determine the elemental composition of both new and fouled membranes and subsequently figure out the chemical nature of the deposit(s). This technique is distinguished by its highest accuracy and precision as well as by its simple and fast sample preparation for the elemental analysis. More details of sample preparation and procedure concerning this characterization technique can be found in [127,128]. It must be mentioned that this technique is not used yet for fouling analysis in MD, OD and OMD. However, it was used in the assessment of long-term fouling of RO membranes [127].

4.9. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)

ATR-FTIR offers quantitative and qualitative analysis of both organic and inorganic solid and liquid samples and it is a well-known technique for fouling analysis.

It is a label free technique that provides information on the chemical composition of the fouling layer [129]. ATR-FTIR measurements only collect signals from the surface and to a depth of 1.6 mm inside the sample by using a beam splitter KBr and an infrared source employing an attenuated total reflectance. When the infrared radiation reaches the sample, part of the radiation is absorbed by the sample and the rest is transmitted through it. The resulting signal in the detector is a spectrum representing the molecular "fingerprint" of the sample. The utility of infrared spectroscopy is the fact that different chemical structures (molecules) produce different spectral traces. The Fourier transform converts the output of the detector into an interpretable spectrum that provides information about chemical bonds and functional group in a molecule. In this technique the sample does not need any specific type of preparation. Further details about this technique can be found in [103,129].

Thygesen, et al. [129] used ATR-FTIR technique to determine the composition of the fouling layers deposited on PP and PTFE membranes used for ammonia removal from model manure by MD. It was proved that the fouling layer was formed by only organic compounds, whereas no indication of inorganic scaling was detected [129]. Zarebska, et al. [103] used ATR-FTIR to detect functional groups in PP and PTFE membranes used in MD for the treatment of model manure solution. This technique showed that fouling layer composition was not uniform across the entire membrane surface and all the bands found by ATR-FTIR spectroscopy were assigned to organic fouling. Tomaszewska and Białończyk [130] also used ATR-FTIR method to analyze fouling composition during whey concentration process by MD. The ATR-FTIR spectra of both clean and fouled PP membrane confirmed the presence of whey proteins in the fouled membrane structure.

4.10. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

ICP-AES is also referred as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). It is a type of emission spectroscopy that uses the inductively coupled plasma to produce excited atoms and ions that emit electromagnetic radiation at wavelengths characteristic of a particular element. It is a flame technique with a flame temperature in the range 6000–10000 K. The intensity of this emission is indicative of the concentration of the element within the sample. It is used for the detection of trace metals (e.g., Al, Cu, Fe, Cr, Zn, Ni, B, Mn, etc.) [123,127], being very suitable for inorganic fouling but it gives only qualitative information. Consequently, it needs to be coupled with additional analytical methods like atomic absorption spectroscopy (AAS) mentioned below. ICP-OES technique requires an exhaustive preparation of the sample before its analysis. This is one of the reasons why it is not a very used technique in fouling characterization. Very few studies have been conducted using this technique. For example, Nguyen, et al. [131] used ICP-OES to analyze the inorganic elements accumulated in the fouling layer of MD membrane used with SWRO brines. A possible sample preparation is the immersion in an acid solution such as HCl or H_2SO_4 in order to dissolve the precipitates and transform them into ionic form or heating the sample in

furnace at 550 °C for about 16 h followed by a dissolution in an acid solution (HCl or HNO_3) and the subsequent analysis of the obtained solution(s) [123]. ICP-OES is very suitable for inorganic fouling. More details can be found in [123,127].

4.11. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Analysis

AAS is a spectroanalytical procedure employed for the quantitative determination of chemical elements in a sample using the absorption of optical radiation (i.e., light) by free atoms in the gaseous state. It is based on the analyte atomization using different atomizers in a liquid matrix. The electrons of the atoms in the atomizer can be promoted to higher orbitals (excited state) for a short period of time (nano-seconds) by absorbing a defined quantity of energy (radiation of a given wavelength). This amount of energy (i.e., wavelength) is specific to a particular electron transition in a particular element. In general, each wavelength corresponds to only one element, and the width of an absorption line is only of the order of a few pico-meters, which gives the technique its elemental selectivity.

The determination of fouling composition by AAS needs the same sample preparation as that indicated for ICP-OES [123,127]. As it is explained above, for fouling analysis it is usually coupled with ICP-OES. As an example, Melián-Martel, et al. [127] used this method in the determination of the long-term fouling of RO membranes.

4.12. Excitation Emission-Matrix Fluorescence Spectroscopy (EEM)

EEM technique has been widely used to characterize dissolved organic matter in water and soil. It is based on the fluorescence analysis from a sample by using a luminescence spectrometer. A beam of light, usually ultraviolet light, excites the electrons in molecules of certain compounds and causes them to emit light. In the field of membrane science, it is useful for the detection of HA and other organic matter present in fouled membranes. The use of EEM technique demonstrated that changes in a sample, containing HA, proteins, etc., can considerably change the intensity distribution of the fluorescence spectra, particularly if strong adsorbant non-fluorescent species are present [132]. Solid sample slices are directly mounted in the sample compartment of

the spectrofluorimeter. More details on sample preparation and method can be found in [132,133]. To date there has been no MD, OD or OMD research study in which this technique has been applied.

4.13. Field Flow Fractionation (FFF)

FFF is a technique applied for the separation and characterization of macromolecules, supramolecular assemblies, colloids and particles. In this separation technique, a field is applied perpendicularly to the laminar flow of a carrier liquid in order to cause the separation of the particles present in this liquid, depending on their different mobilities under the force exerted by the field. The particles change their positions (i.e., levels) and speed depending on their size/mass. Since these components travel at different speeds, their separation occurs. This separation can be carried out with a high resolution over a wide size range from 1 nm to 100μm [134].

Various fields can be applied in FFF depending on the nature of the material to be analyzed including flow field-flow fractionation (FlF-FF), thermal (ThFFF), electrical (ElFFF), sedimentation (SdFFF), gravitational (GrFFF), dielectrophoretic (DEP-FFF), acoustic (AcFFF) and magnetic (MgFFF) field-flow fractionation [134]. Further details on these techniques can be found elsewhere [134,135].

It must be pointed out that FIF-FF is the most commonly used FFF techniques for surface and polymer analysis. One of the largest areas of active research in FlF-FF is in the area of proteins, bacteria and sub-cellular structures [134]. Therefore, Fl-FFF can be effectively used to predict biofouling[136]. However, this technique is still not considered in MD, OD or OMD fouling analysis.

5. Methodologies for Membrane Fouling Prevention and Reduction

Different strategies have been adopted to improve the performance of MD, OD and OMD processes in terms of fouling prevention and extension of the life-time of membranes. These can be established in two possible ways: (i)—to treat the feed solution by means of pretreatments to diminish the foulants content or by adding antiscalants to inhibit inorganic scaling during the process; (ii)—to design fouling resistant membranes with improved MD, OD or OMD

performance considering membrane modification or to establish systematic membrane cleaning steps during MD, OD and OMD processes.

5.1. Pretreatment

Appropriate and effective pretreatment is one of the essential keys to improve MD, OD or OMD processes and minimize their fouling and scaling problems.To date, pretreatment has been claimed to be the effective method to prevent and control fouling in the MD process [15].The degree of pretreatment depends on the type of membrane material, nature of the feed solution, water recovery level and frequency of membrane cleaning [137,138]. Pretreatment can change the properties (chemical and/or biological) of the feed solution leading to less fouling formation and improving the permeate flux, separation factor and life-time of the membrane. Pretreatment techniques and technologies can be categorized in three types: (i) mechanical; (ii) chemical; (iii) thermal and (iv) combination of mechanical and chemical or mechanical and thermal procedures. Table 4 summarizes some pretreatments considered before carrying out MD and OD processes.

Mechanical pretreatment involves physical techniques such as membrane-based filtration (NF, UF or MF) to reduce suspended solids, colloids, microorganism and organic matter present in feed aqueous solutions subjected to MD, OD or OMD treatment. It is important to reduce or eliminate these species previous MD, OD and OMD process in order to minimize membrane fouling and prevent damage of the membrane. NF and RO permeates after treatment of surface water were used as feed for MD process, the results showed that the fouling problem was reduced in the MD process [139]. In spite of NF permeate, which still contained a significant amount of carbonate that can form a fouling layer on the membrane surface, small amounts ofHCI (pH = 5) added to the NF permeate permitted the elimination of this phenomenon in the MD process. When the RO permeate was employed as feed for the MD process, the problem of fouling was not detected.

Bailey, et al. [140] studied the effect of UF as a pretreatment on the subsequent concentration of grape juice by OD. UF using membranes with pore diameters of 0.1 μm or less showed an important enhancement of the permeate

flux compared to that observed without using UF pretreatment. Furthermore, it was found that the content of fermentable sugars, considered as glucose and fructose, of whole juice was decreased and the removal of proteins with UF resulted in an enhancement of the juice surface tension and the subsequent reduction of the risk of membrane pore wetting.

Table 4. Pretreatments considered in MD and OD processes. References Table 4: [33,35,56,85,139–145].

Pretreatment	MD/OD Set up	Feed Solution	Species Addressed	Observation	Ref.
UF, NF, RO	DCMD	Surface water (lake)	Organic compounds, suspended solids, colloids	- UF reduced the silt density index from 8 to 2. - NF removed dissolved organic carbon and the rejection of hardness between 60% and 87%. - The rejection of TDS obtained in the RO system was at a level of 99.7%.	[139]
MF	DCMD	Hot brine City water contaning salt (3.5,6 or 10%) or Seawater	Organic compounds, Colloids and bacteria	Hydrophobicity of the outside membrane surface was reduced Very limited flux reduction at salts concentration up to 19.5% from seawater	[141]
UF	OD	Grape juice	Fermentable sugars and proteins	Increased flux during subsequent concentration of the permeate by OD and wetting reduction because of increase in juice surface tension	[140]

MF followed by degassing	LGMD	Polluted seawater	Salts, oil, silt, sludge and unknown organic compounds	Distillate with high quality and salt separation factors well above 10.000 have been obtained	[142]
pH contol using HCl at pH= 4.1	DCMD	Tap water ,$CaCO_3$ and mixed $CaCO_3$/$CaSO_4$ solutions	Hardness $CaCO_3$/$CaSO_4$	Quite stable vapor flux during the experiment time (7h)	[35]
Lime precipitation by $Ca(OH)_2$, sedimentation and filtration	DCMD	Wastewater	$CaSO_4$ and silicon compound	The fouling was significantly diminished	[143]
Coagulation/flocculation and MF	DCMD	OMW	Solids and organic compounds (Phenolic compounds, Sugar and Proteins)	MF pre-treatment improved significantly the DCMD permeate flux compared to coagulation/flocculation pre-treatment	[85]

Thermal softening followed by filtration	DCMD	Tap/ground/lake water	Hardness (bicarbonate)	HCO_3 ions was lowered 2–3 times by keeping water at the boiling point for 15 min.	[144]
Sedimentation and UF Boiling and MF	DCMD	Bilge water/saline wastewater	Hardness, organic compounds and proteins	Sedimentation and UF showed a significant flux decline. But boiling and MF pretreatment avoided the rapid flux decline	[33]
Coagulation, filtration, acidification and degasification	DCMD	Recirculating Cooling Water	organic matter (NOM), total phosphorus (TP) and suspended substance (SS)	About 23% of improvement of flux was obtained by using coagulation pretreatment after 30 days of operation.	[145]
UF with coagulation	VMD	RO-concentrated wastewater from steel plant	Mainly hardness and Organic matter	The flux was 30% higher when the pretreatment was used and the CODcr removal reached 40%	[56]

Recently, Jansen, et al. [142] used filtration (i.e., 10 µm pore size) followed by degassing as pretreatments to LGMD pilot plant and obtained high quality distillate. It was reported that the effect of degassing on the MD process was not conclusive, even though all the results showed that degassing had a positive effect on the permeate flux.

Chemical pretreatment has been focused on bacteria, hardness scale and oxidizing agents for their inhibition, destruction or reduction. It involves several methods such as coagulation, flocculation, precipitation, softening, pH control, etc.

He, et al. [35] applied acidification with HCl (pH = 4.1) in order to mitigate membrane scaling in DCMD. The results showed a quite stable permeate flux during the DCMD operating time (i.e., 7 h) proving that the acidification with HCl reduced the concentration of HCO_3^- or $CO^2_3^-$ in the feed aqueous solution due to the neutralization by H^+ following this reaction ($H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$).

El-Abbassi, et al. [85] employed coagulation/flocculation and MF as pre-treatment processes for the treatment of OMW by DCMD. It was found that MF was the optimum pretreatment to be integrated to DCMD for OMW compared to coagulation/flocculation. MF allowed a reduction of about 30% of the total solids, whereas coagulation/flocculation permitted only 23% of the total solids.

Thermal pretreatment was considered to remove most bicarbonate from water, which in turn reduced the amount of precipitate formed during MD process. Thermal softening pretreatment or boiling followed by filtration was used to reduce the concentration of HCO_3^- ion below the level of 0.6 mmol/L (i.e., lowered 2–3 times) by keeping water at the boiling [144]. Gryta [33]investigated the effect of boiling and filtration of saline wastewater containing proteins to limit the intensity of fouling in DCMD. Two pretreatments were investigated: (i) sedimentation followed by UF and the obtained UF permeate was used as a feed for DCMD process, so that the results showed a significant permeate flux decrease; (ii) wastewater was boiled for 30 min and after cooling at room temperature after 12 h it was filtered through a filter paper and the result showed that TOC concentration decreased from 2780 to 1120 mg TOC/dm^3 while

the solution turbidity was reduced from 68.1 to 14.3 NTU.This proved that the thermal pretreatment followed by filtration permitted to avoid the rapid permeate flux decline and allowed to remove proteins foulants from the feed,therefore minimizing their precipitation on the membrane surface.

Wang, et al. [145] studied the performance and the effect of coagulation pretreatment on the efficiency of MD process for desalination of recirculating cooling water (RCW).Coagulation, filtration, acidification and degasification units were used in this study.Poly-aluminum chloride (PACl) used as coagulant was effective to remove most of the natural organic matter (NOM), antiscalant additives total phosphorus (TP) substances and suspended substance (SS) in RCW. After the coagulation and sedimentation processes, the RCW was filtered through 5 μm filter and then an acidification treatment was carried out using 0.2 mol/L HCl followed by degassing in order to reduce the CO_2 concentration. The results indicated that when coagulation pretreatment was not employed for desalination by MD process, a rapid decline of the MD permeate flux was observed. However, about 23% improvement of the permeate flux was obtained by using coagulation pretreatment after 30 days operation.

The efficiency of any pretreatment depends on many parameters such as the nature of feed solutions, their foulant(s) properties and the characteristics of the membrane. All pretreatments represent an additional economic cost since either another membrane-based filtration system must be set up or a higher energy cost (i.e., boiling temperature, thermal softening, cooling recirculation, etc.) must be added. However, the importance of a pretreatment in MD cannot be overlooked because it acts as the first strategy plan for membrane fouling prevention.

Independently of the selected pretreatment, the performance of MD and OD processes is always improved when a pretreatment was carried out. However, other actions focused on the feed solution treatment (i.e., use of antiscalants) and on the membrane should be also considered to reduce or prevent fouling phenomena.

5.2. Use of Antiscalants

Antiscalants or scale inhibitors are surface active materials that inhibit inorganic scaling not only at low temperature but also at high temperature processes. These agents can prevent scaling not only in MD but also in OD or OMD [46] specially in pilot-scale desalination or RO brine treatment.The antiscalants are used to minimize the potential of scale formation on membrane surface. Antiscalants interfere with precipitation reactions in three primary ways: threshold inhibition, crystal formation and dispersion [146]. The first one refers to the capacity of an antiscalant to maintain supersaturated solutions of sparingly soluble salts (e.g., $CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, $Fe(OH)_3$, CaF2, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$. etc.). The second one concerns the process of an antiscalants to deform crystal shapes, resulting in soft non adherent scales. The third one means the ability of some antiscalants to adsorb on crystals or colloidal particles and impart a highly negative charge to the crystal thereby keeping them separated and preventing propagation.

Early antiscalants used sodium hexametaphosphate (SHMP) as a threshold agent to inhibit the growth of calcium carbonate and sulfate-based scales. Care must be taken to avoid hydrolysis of SHMP in the dosing tank that may decrease the scale inhibition efficiency. The following reaction can describe the steps of polyphosphate hydrolysis to ortho-phosphate ($PO_3^- + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$) [146,147]. In addition to the hydrolysis problem there is a calcium phosphate scaling risk that can be described as ($3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$).

The most used antiscalants in desalination are derived from three chemical groups [148].Those including condensed polyphosphates, organophosphonates and polyelectrolytes. Effective polyelectrolyte inhibitors are mostly polycarboxylic acids (e.g., polyacrylic acid, polymethacrylic acid and polymaleic acid) [46]. In general, the most effective antiscalant contains a blend of polyacrylic acid (PAA) and phosphoric acid or polyacrylate and a hydroxyethylidenediphosphonate (HEDP) [46].

Gryta [46] investigated the effect of polyphosphates antiscalant on the formation of $CaCO_3$ using a PP capillary module under DCMD configuration. When the feed without antiscalant was used the results of XRD analysis of the deposit formed on the PP membrane surface showed the calcite polymorphic form of $CaCO_3$ scale. However, when polyphosphates were applied as antiscalant under various compositions (2–20 ppm), practically no $CaCO_3$ crystal was detected on the membrane surface.

According to He, et al. [149] five different commercial antiscalants, namely K797 (water acrylic terpolymer), K752 (polyacrylic acid and sodium polyacrylate based compound),GHR (solution of a nitrogen containing organo-phosphorus compound),GLF (organo-phosphorus antiscalant) and GSI (based on neutralized carboxylic and phosphonic acids), were tested in DCMD process with different concentrations in the range 0.6 to 70 mg/L using a PP hollow fiber membrane coated with fluorosilicone on its external surface. The antiscalant K752 was found to be more effective in inhibiting $CaSO_4$ scaling compared with the other tested antiscalants due to its excellent thermal stability compared with polyphosphates and other copolymers antiscalants. In addition, GHR reduced calcite scaling, whereas not much difference was observed between the performances of the other antiscalants. It is necessary to point out that no wetting problem was detected because the surface tension of antiscalants solutions (71.5 mN/m) was near to that of tap water (71.8 mN/m).

It must be mentioned that many antiscalants molecules, typically amphiphilic molecules, such as surfactants and other amphiphilic organics, often reduce the surface tension of water solutions resulting in membrane pore wetting problems and shortening the life-time of the membrane [92,150]. Therefore, prior to use, it is necessary to determine the surface tension of the feed solutions treated with antiscalants and measure the *LEP* of the membrane using these feed solutions. In addition, it is to be noted that there is a risk of microbiological contamination of antiscalant solutions because some antiscalants are nutrients for microbes, algae and bacteria (e.g., SHMP, orthophosphate). Moreover, other antiscalants containing phosphorous can accelerate the growth of microbes [151].

5.3. Membrane Modification

As previouslymentioned, another methodology to prevent membrane fouling is to design fouling resistant membranes. This can be achieved using specific material and membrane surface modification. For instance, hydrophobicity, roughness and charge of the membrane surface are strongly related to fouling due to several interactions or adsorption/desorption between the membrane and the foulant(s). Various surface modification methods such as photochemical land redox grafting, immobilization of nanoparticles, plasma treatment, physical coating with polymers and chemical reactions on the membrane surface have been adopted in order to reduce or inhibit membrane fouling. In general, for MD, OD and OMD, membrane modification should focus on the improvement of both hydrophobicity, membrane surface omniphobicity and *LEP* characteristics to prevent pore wetting [24,27,28].

In order to prepare a superhydrophobic membrane, Razmjou, et al. [152] modified a microporous PVDF membrane by depositing TiO_2 nanoparticles on the membrane surface using a low temperature hydrothermal. Subsequently, the TiO_2 coated membrane was fluorosilanized by H,1H,2H,2H-perfluorododecyltrichlorosilane. The modified membrane showed a good hydrophobicity exhibiting a water contact angle up to 166° compared to new membrane, 125°. Moreover, the *LEP* was increased from 120 kPa to 190 kPa after membrane modification. Fouling mitigation was examined in a DCMD process using HA and NaCl as a feed solution. A 20 h fouling experiment with HA did not show any reduction of the permeate flux for virgin and modified membranes but when 3.8 mM $CaCl_2$ was added in the feed solution a significant permeate flux reduction was observed due to the formation of the complexes with HA. Nevertheless, the modified membrane was less prone to fouling than the unmodified one.

Xu, et al. [153] coated microporous PTFE membranes with sodium alginate hydrogel for OD of oily feeds. The results showed that the transmembrane mass transfer coefficient decreased by less than 5% because of the membrane surface

coating and the OD permeate flux, when using 0.2, 0.4 and 0.8 wt% orange oil water mixtures as feed over a period of 300 min, indicated that the coated membranes were resistant to wetting. However, the uncoated membrane was immediately wet by 0.2 wt% orange oil water feed solution.

In another study, Zuo and Wang [154] developed an effective method to modify hydrophobic PVDF membrane to enhance anti-oil fouling property for MD applications. The PVDF flat sheet membrane surface was successfully grafted by polyethylene glycol (PEG) and TiO_2 particles via plasma treatment. Compared to the modified PTFE membranes by Xu, et al. [153], the MD experiments showed that the modified membrane presented a stable water permeate flux over 24 h of operation without oil fouling nor wetting.

Zhang, et al. [155]fabricated a superhydrophobic membrane by spraying a mixture of polydimethylsiloxane (PDMS) and hydrophobic SiO_2 nanoparticles on PVDF flat sheet membranes surfaces. The water contact angle and *LEP* increased from 107° and 210 kPa to 156° and 275 kPa, respectively. The results of the DCMD experiments, which lasted 180 h using 25 wt% NaCl as a feed solution, indicated for the modified membrane a rejection factor above 99.99% with a slight decline of the permeate flux. However, the permeate flux of the unmodified membrane was decreased considerably. In addition, the SEM image indicated good fouling resistance of the modified membrane. Comparatively, An, et al. [30] showed that the hydrophobic PDMS microspheres coated on an electrospun PVDF-HFP membrane improved anti-wetting (i.e., a significant increase of the water contact angle 155.4°) and antifouling properties of the membrane when treating dyes aqueous solutions. This membrane exhibited a more negative charge than that of a commercial PVDF and therefore less fouling to differently-charged dyes.

He, et al. [34], who coated PP hollow fiber membranes with a porous fluorosilicone for their use in DCMD process, claimed that the fluorosilicone coating could discourage surface nucleation and particles attachment. In another study [35],mentioned that the porous fluorosilicone coating layer on the PP hollow fiber membranes was helpful to eliminate and develop the necessary

resistance against the deposit scale such as $CaSO_4$ and $CaCO_3$ in DCMD experiments.

It is worth noting that modification of hydrophobic membranes for the improvement of the membrane fouling resistance is less studied compared to that of hydrophilic membranes. In general, there is a lack of information about the effect of the hydrophobic polymer type on the prevention of fouling/scaling in MD processes. The fouling mechanism in MD must be investigated in depth because a systematic study on the interactions of membranes with different feed solutions has not been performed yet.

5.4. Membrane Cleaning

Unlike the use of pretreatments and antiscalants that reduce to the maximum the fouling phenomena, cleaning of fouled membranes is other of the explored strategies to extend the membrane life. Generally, after rinsing the membrane with distilled water, the used chemical cleaning agents include acids, alkalis, surfactants, enzymes and metal chelating agents (i.e., organic compounds that form complexes with metal ions) [15,17,156]. Research studies used different strong and weak acids to clean scales such as HCl, which is particularly effective to remove basic crystal salts (e.g., $CaCO_3$) by dissolving the deposit from the membrane surface [14,49,69]. According to Gryta [49], rinsing the membrane module by 3 wt% HCl allowed to dissolve the $CaCO_3$ scale on the PP hollow fiber membrane and restore the initial membrane permeability. In another study, Gryta [69] used 2–5 wt% HCl solution to rinsethe membrane module every 40–80 h of DCMD operation. As a result, the formed deposit, which was mainly $CaCO_3$, was removed and the initial efficiency of the membrane module was recovered. Similarly, Curcio, et al. [157] used two steps to clean a fouled membrane with HA and $CaCO_3$ by using citric acid aqueous solution at pH 4 for 20 min followed by 0.1M NaOH aqueous solution for 20 min. This cleaning procedure also allowed the complete recovery of the permeate flux and the hydrophobicity of the membrane.

The high efficiency of basic cleaning procedures against the deposit of HA due to its good dissociation and dissolution at high pH values was also confirmed by

Srisurichan, et al. [42] who reported that rinsing with distilled water the fouled membrane by HA containing $CaCl_2$, for 2 h followed by 20 min recirculation of 0.1 M NaOH aqueous solution resulted in 100% permeate flux recovery. Guillen-Burrieza, et al. [111] studied membrane fouling and cleaning of solar MD plant following different cleaning strategies to remove the fouling layer and restore the membrane properties (i.e., distilled water at pH = 6.15, 5 wt% sulfuric acid at pH = 1, 5 wt% citric acid at pH = 1.77, 5 wt% formic acid at pH = 1.72, 0.1 wt% $Na_5P_3O_{10}$ + 0.2 wt% EDTA at pH = 6.67 and 0.1 wt% oxalic acid + 0.8 wt% citric acid at pH = 2.2). The use of 0.1 wt% oxalic acid and 0.8 wt% citric acid solution was found to be the most suitable cleaning protocol as it was able to remove a great part of the scaling layer, formed mainly by NaCl, Fe, Mg and Al oxides. After the second cleaning procedure, the distillate quality was improved (i.e., salt rejection factor was 85%).

Durham and Nguyen [82] developed an effective cleaning procedure for PTFE membranes fouled after 2 h of OD processing with 21.5% of tomato puree. The permeate side of the membrane was flushed with fresh water, whereas the feed side of the membrane was rinsed with water at 40–50°C for 10 min and then the cleaning agents were circulated at the same temperature range for 60 min. The cleaning agents included water, NaOH, HNO_3 and enzymes (lipolase, alcalase, palatase and pectinex) with different concentrations. The enzyme/surfactant cleaning was performed using P3 Ultrasi1 25, P3 Ultrasil 30, P3 Ultrasi1 53, P3 Ultrasil 56, P3 Ultrasil 60A and 1% P3 Ultrasil 75. It was observed that acidic and enzymatic cleaning agents were ineffective cleaners. However 1% NaOH was the most effective cleaner for membranes with a surface tension greater than 23 mN/mand 1% P3 Ultrasil56 was the best cleaner too for membranes with a surface tension less than 23 mN/mas it was able to maintain the water permeate flux in addition to the hydrophobicity of the membrane.

Zarebska, et al. [103] investigated the effect of consecutive cleaning of MD membranes used for the treatment of model manure solution by using distilled water, alkaline/acid and Novadan cleaning agents. The results showed that cleaning with distilled water had the lowest cleaning efficiency, whereas cleaning

with distilled water followed by either NaOH/citric acid or Novadan agents was more efficient. Among the tested cleaning strategies, it was claimed that Novadan agent was the most successful in removing proteins and carbohydrates from PTFE membrane while it removed only proteins from PP membrane [103].

For cleaning biofouled membranes, the use of biocides [15]followed by rinsing with distilled water can be effective to recover the initial permeate flux. Krivorot, et al. [158] used NaOH at a pH value of about 12 and a temperature of 40 °C to hydrolyze organic/bacterial fouling, followed by distilled water and 70% ethanol for sterilizing the system, and finally distilled water to remove ethanol. It was observed that the initial permeability was recovered by removing the biofilm deposit.

The use of the appropriate cleaning agent depends on the fouling and scaling nature, deposit location and the membrane resistance to chemical cleaning [2,111]. Typical MD polymers (PP, PTFE, PVDF) offer high resistance to chemical cleaning. However, it must be noted that cleaning porous and hydrophobic membranes used in MD, OD and OMD is not an easy task because of the high risk of pore wetting. In fact, generally in MD process, cleaning of membranes was found to be insufficient provided that fouling is also associated with membrane wettability. For instance, pressure and temperature play an important role in membrane cleaning [156]. High temperatures improve cleaning by increasing transport and solubility of the fouling material as well as the reaction kinetics. Minimum pressure cannot force the fouling layer onto the membrane surface, making it less adhesive.

6. Conclusions and Future Perspectives

Membrane fouling is a common problem and complex phenomena in all processes used for seawater desalination and waste water treatment applications. For MD, OD and OMD, fouling leads to membrane pore wetting and blocking. Compared to other membrane separation processes such as the pressure-driven membrane processes (MF, UF, RO, etc.), very few research studies have been published so far on fouling mechanisms in MD, OD and OMD, and investigations on the kinetics behind fouling phenomena and fouling mitigation remain very scarce and poorly understood. Moreover, when fouling is

studied, the considered characterization techniques focused only on the average physico-chemical properties of the surface deposits but not on the underlying deposit layers.

In MD, OD and OMD, fouling is influenced by various parameters such as the membrane characteristics, especially the pore size and the material of the membrane surface, operation conditions and nature of the fee aqueous solutions.

As it is well known, MD, OD and OMD membrane technologies suffer from the temperature and concentration polarization phenomena and various strategies have been adopted in order to reduce their effects including the increase of the flow rate of both the feed and permeate solutions, turbulent promoters, etc. These polarization phenomena can have a major influence on inorganic fouling. For salts like $CaCO_3$ and $CaSO_4$ whose solubility in water decreases with increasing temperature, the temperature polarization phenomenon encourages the crystals formation of these salts in the bulk feed solution. However, for salts like NaCl whose solubility in water increases with increasing temperature, the concentration and temperature polarization phenomena encourage the crystals formation of these salts on the membrane surface where the temperature is lower and the concentration is higher.

Greater hydrophobicity and lower pore size tend to increase organic fouling effects. This type of fouling also depends on the nature of the organic matter, the MD operating conditions (temperature, transmembrane pressure, flow rate) and the characteristics of the feed solution (pH, ionic strength).

Biofouling refers to the growth of bacteria or micro-organisms on the membrane surface and to biological particles that may be trapped at both the membrane surface and/or pores forming a biofilm. This type of fouling is the least studied in MD, OD and OMD compared to the other types of fouling.

Fouling investigation in OD has received less attention compared to MD and fouling in OMD may take place following the same mechanisms as those occurred in DCMD and OD fouling, provided that OMD combines both MD and OD.

Many research studies using different membrane characterization techniques still need to be done in order to understand the formation mechanisms of the different fouling types. Some characterization techniques reported in the present

review paper (TEM, UTDR, EEM and FFF) are yet to be applied to analyze fouled membranes used in MD, OD and OMD processes. No analytical technique can be used on its own to characterize the fouling deposit on the membrane surface. A combination of different techniques seems to be more appropriate.

Feed pretreatment, membrane modification, use of antiscalants and cleaning strategies of membrane surfaces are the most used methods to diminish or prevent foulant(s) deposition onto the membrane surface and in its pores during MD, OD or OMD applications. Up to now, pretreatment has been the appropriate method to prevent and minimize fouling in MD, OD and OMD processes. Antiscalants inhibit the inorganic fouling (i.e., scaling) and minimize the potential for forming scale layer on the membrane surface. Condensed polyphosphates, organophosphonates and polyelectrolytes are the common antiscalants used in desalination[140]. Attention should be paid to some antiscalants that are nutrients for microbes, algae and bacteria increasing therefore the risk of microbiological contamination.

One explored strategy to extend the membrane life is the chemical cleaning. In general, alkaline agents are advisable for cleaning organic fouled membranes. However, soluble salts like calcium carbonate or iron oxides, require acid cleaners. In addition, membrane surface modification seems to be one of the promising methods for developing anti-fouling membranes as it can enhance both hydrophobicity and *LEP* characteristics of the membranes in order to prevent pore wetting. Generally, in MD, OD and OMD processes, cleaning membranes was found to be insufficient provided that fouling is also associated with membrane wettability.

Although the fouling topic has generated much interest among researchers, this phenomenon still needs to be deeply studied using different characterization techniques applied not only on the membrane surface but also inside its pores.This will permit us to understand this phenomenon well and propose new methods to prevent it. On the other hand, there is a need to design novel and advanced membranes for MD, OD, OMD resistant to fouling.

References

1. Alkhudhiri, A.; Darwish, N.; Hilal, N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* 2012, *287*, 2–18.
2. Khayet, M.; Matsuura, T. *Membrane Distillation: Principles and Aplication*;The Netherlands, 2011.
3. Chew, J.W.; Krantz, W.B.; Fane, A.G. Effect of a macromolecular- or bio-fouling layer on membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2014, *456*, 66–76.
4. Bui, A.V.; Nguyen, H.M.; Muller, J. A laboratory study on glucose concentration by OD in hollow fibre module. *J. Food Eng.* 2004, *63*, 237–245.
5. Zambra, C.; Romero, J.; Pino, L.; Saavedra, A.; Sanchez, J. Concentration of cranberry juice by osmotic distillation process. *J. Food Eng.* 2015, *144*, 58–65.
6. Cassano, A.; Drioli, E. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *J. Food Eng.* 2007, *79*, 1397–1404.
7. Gryta, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. *J. Membr. Sci.* 2005, *246*, 145–156.
8. Wang, L.; Min, J. Modeling and analyses of membrane osmotic distillation using non-equilibrium thermodynamics. *J. Membr. Sci.* 2011, *378*, 462–470.
9. Ravindra Babu, B.; Rastogi, N.K.; Raghavarao, K.S.M.S. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2008, *322*, 146–153.
10. Raghavarao, K.S.M.S.; Madhusudhan, M.C.; Tavanandi, T.H.; Niranjan, K. *Athermal Membrane Processes for the Concentration of Liquid Foods and Natural Colors.Chapter 12 BOOK Da-Wen Sun-Emerging Technologies for Food Processing*,2nd ed.; Academic Press, Elsevier: New York, NY, USA, 2014.
11. Khayet, M.; Mengual, J.I. Effect of salt concentration during the treatment of humic acid solutions by membrane distillation. *Desalination* 2004, *168*, 373–381.
12. Hausmann, A.; Sanciolo, P.; Vasiljevic, T.; Weeks, M.; Schroën, K.; Gray, S.; Duke, M. Fouling mechanisms of dairy streams during membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2013, *441*, 102–111.

13. Nguyen, Q.M.; Lee, S. Fouling analysis and control in a DCMD process for SWRO brine. *Desalination* 2015, *367*, 21–27.
14. Warsinger, D.M.; Swaminathan, J.; Guillen-Burrieza, E.; Arafat, H.A.; Lienhard V, J.H. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination* 2015, *356*, 294–313.
15. Tijing, L.D.; Woo, Y.C.; Choi, J.S.; Lee, S.; Kim, S.H.; Shon, H.K. Fouling and its control in membrane distillation—A review. *J. Membr. Sci.* 2015, *475*, 215–244.
16. Alklaibi, A.M.; Lior, N. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination* 2005, *171*, 111–131.
17. Lee, H.; Amy, G.; Cho, J.; Yoon, Y.; Moon, S.H.; Kim, I.S. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Water Res.* 2001, *35*, 3301–3308.
18. Wang, P.; Chung, T.S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Membr. Sci.* 2015, *474*, 39–56.
19. Khayet, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation, a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011, *164*, 56–88.
20. Nane, S.; Patil, G.; Raghavarao, K.S.M.S. Chapter 19 : Membrane Distillation in Food Processing In *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*; Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H., Sastre, A.M., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008.
21. Lawson, K.W.; Lloyd, D.R. Membrane distillation: A review. *J. Membr. Sci.* 1997, *124*, 1–25.
22. Drioli, E.; Ali, A.; Macedonio, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination* 2015, *356*, 56–84.
23. Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. How to Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, *55*, 9333–9343.
24. Hilal, N.; Khayet, M.; Wright, C.J. *Membrane Modification: Technology and Application*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2012.

25. Mansouri, J.; Fane, A.G. Membrane development for processing of oily feeds in IMD, osmotic distillation: Developments in technology and modelling.In Proceedings of the Workshop on "Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors"(CNRIRMERC), Cetraro, Italy,2–4 July 1998;pp. 43–46.
26. Cheng, D.Y.; Wiersma, S.J. Composite Membrane for Membrane Distillation System. U.S. Patent 4419242, 23 February 1982.
27. Boo, C.; Lee, J.; Elimelech, M. Engineering Surface Energy and Nanostructure of Microporous Films for Expanded Membrane Distillation Applications. *Environ. Sci. Technol.* 2016, *50*, 8112–8119.
28. Lee, J.; Boo, C.; Ryu, W.H.; Taylor, A.D.; Elimelech, M. Development of Omniphobic Desalination Membranes Using a Charged Electrospun Nanofiber Scaffold. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, *8*, 11154–11161.
29. An, A.K.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, E.J.; Tabatabai, S.A.; Leiknes, T. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res.* 2016, *103*, 362–371.
30. An, A.K.; Guo, J.; Lee, E.J.; Jeong, S.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Leiknes, T. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2017, *525*, 57–67.
31. Khayet, M.; Velázquez, A.; Mengual, J.I. Direct contact membrane distillation of humic acid solutions. *J. Membr. Sci.* 2004, *240*, 123–128.
32. Narayan, A.V.; Nagaraj, N.; Hebbar, H.U.; Chakkaravarthi, A.; Raghavarao, K.S.M.S.; Nene, S. Acoustic field-assisted osmotic membrane distillation. *Desalination* 2002, *147*, 149–156.
33. Gryta, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2008, *325*, 383–394.
34. He, F.; Gilron, J.; Lee, S.; Sirkar, K.K. Potential for scaling by sparingly soluble salts in cross flow DCMD. *J. Membr. Sci.* 2008, *311*, 68–80.

35. He, F.; Sirkar, K.K.; Gilron, J. Studies on scaling of membranes in desalination by direct contact membrane distillation: $CaCO_3$ and mixed $CaCO_3/CaSO_4$ systems. *Chem. Eng. Sci.* 2009, *64*, 1844–1859.
36. Jacob, P.; Phungsai, P.; Fukushi, K.; Visvanathan, C. Direct contact membrane distillation for anaerobic effluent treatment. *J. Membr. Sci.* 2015, *475*, 330–339.
37. Hausmann, A.; Sanciolo, P.; Vasiljevic, T.; Weeks, M.; Schroën, K.; Gray, S.; Duke, M. Fouling of dairy components on hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes for membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2013, *442*, 149–159.
38. Ding, Z.; Liu, L.; Liu, Z.; Ma, R. Fouling resistance in concentrating TCM extract by direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2010, *362*, 317–325.
39. Naidu, G.; Jeong, S.; Vigneswaran, S. Interaction of humic substances on fouling in membrane distillation for seawater desalination. *Chem. Eng. J.* 2015, *262*, 946–957.
40. Naidu, G.; Jeong, S.; Kim, S.J.; Kim, I.S.; Vigneswaran, S. Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation. *Desalination* 2014, *347*, 230–239.
41. Guillen-Burrieza, E.; Thomas, R.; Mansoor, B.; Johnson, D.; Hilal, N.; Arafat, H. Effect of dry-out on the fouling of PVDF and PTFE membranes under conditions simulating intermittent seawater membrane distillation (SWMD). *J. Membr. Sci.* 2013, *438*, 126–139.
42. Srisurichan, S.; Jiraratananon, R.; Fane, A.G. Humic acid fouling in the membrane distillation process. *Desalination* 2005, *174*, 63–72.
43. Ge, J.; Peng, Y.; Li, Z.; Chen, P.; Wang, S. Membrane fouling and wetting in a DCMD process for RO brine concentration. *Desalination* 2014, *344*, 97–107.
44. Mokhtar, N.M.; Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Veerasamy, D. Membrane Distillation Technology for Treatment of Wastewater from Rubber Industry in Malaysia. *Procedia CIRP* 2015, *26*, 792–796.

45. Yu, X.; H.Yang; Lei, H.; Shapiro, A. Experimental evaluationon concentrating cooling tower blow down water by direct contact membrane distillation. *Desalination* 2013, *323*, 134–141.
46. Gryta, M. Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation. *Desalination* 2012, *285*, 170–176.
47. Gryta, M. Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2007, *287*, 67–78.
48. Gryta, M.; Tomaszewska, M.; Grzechulska, J.; Morawski, A.W. Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter. *J. Membr. Sci.* 2001, *181*, 279–287.
49. Gryta, M. Alkaline scaling in the membrane distillation process. *Desalination* 2008, *228*, 128–134.
50. Gryta, M.; Grzechulska-Damszel, J.; Markowska, A.; Karakulski, K. The influence of polypropylene degradation on the membrane wettability during membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2009, *326*, 493–502.
51. Tian, R.; Gao, H.; Yang, X.H.; Yan, S.Y.; Li, S. A new enhancement technique on air gap membrane distillation. *Desalination* 2014, *332*, 52–59.
52. Alkhudhiri, A.; Darwish, N.; Hilal, N. Treatment of high salinity solutions: Application of air gap membrane distillation. *Desalination* 2012, *287*, 55–60.
53. Mericq, J.P.; Laborie, S.; Cabassud, C. Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines. *Water Res.* 2010, *44*, 5260–5273.
54. Zhao, Z.P.; Zhu, C.Y.; Liu, D.Z.; Liu, W.F. Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation 2. Theory analysis of critical operating conditions and experimental confirmation. *Desalination* 2011, *267*, 147–153.
55. Ji, Z.; Wang, J.; Hou, D.; Yin, Z.; Luan, Z. Effect of microwave irradiation on vacuum membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2013, *429*, 473–479.
56. Zhiqing, Y.; Xiaolong, L.; Chunrui, W.; Xuan, W. Effect of pretreatment on membrane fouling and VMD performance in the treatment of RO-concentrated wastewater *Desalination Water Treat.* 2013, *51*, 6994–7003.

57. Banat, F.; Al-Asheh, S.; Qtaishat, M. Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. *Desalination* 2005, *174*, 87–96.
58. Zarebska, A.; Nieto, D.R.; Christensen, K.V.; Norddahl, B. Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism. *Water Res.* 2014, *56*, 1–10.
59. Criscuoli, A.; Zhong, J.; Figoli, A.; Carnevale, M.C.; Huang, R.; Drioli, E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Res.* 2008, *42*, 5031–5037.
60. Yuan, W.; Zydney, A.L. Humic acid fouling during microfiltration. *J. Membr. Sci.* 1999, *157*, 1–12.
61. Jermann, D.; Pronk, W.; Meylan, S.; Boller, M. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Res.* 2007, *41*, 1713–1722.
62. Nilson, J.A.; Digiano, F.A. Influence of NOM composition on nanofiltration. *J. Am. Water Works Assoc.* 1996, *88*, 53–66.
63. Hong, S.; Elimelech, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 1997, *132*, 159–181.
64. Gryta, M. Concentration of saline wastewater from the production of heparin. *Desalination* 2000, *129*, 35–44.
65. Hamrouni, B.; Dhahbi, M. Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination* 2002, *152*, 167–174.
66. Wirth, D.; Cabassud, C. Water desalination using membrane distillation: Comparison between inside/out and outside/in permeation. *Desalination* 2002, *147*, 139–145.
67. Safavi, M.; Mohammadi, T. High-salinity water desalination using VMD. *Chem. Eng. J.* 2009, *149*, 191–195.
68. Gryta, M.; Tomaszewska, M.; Karakulski, K. Wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination* 2006, *198*, 67–73.
69. Gryta, M. Long-term performance of membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2005, *265*, 153–159.

70. Tun, C.M.; Fane, A.G.; Matheickal, J.T.; Sheikholeslami, R. Membranes distillation crystallization of concentrated salts-flux and crystal formation. *J. Membr. Sci.* 2005, *257*, 144–155.
71. Yun, Y.; Ma, R.; Zhang, W.; Fane, A.G.; Li, J. Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination* 2006, *188*, 251–262.
72. L. Mariah; C.A. Buckley; C.J. Brouckaert; E. Curcio; Drioli, E.; Jaganyi, D.; Ramjugernath, D. Membrane distillation of concentrated brines-Role of water activities in the evaluation of driving force. *J. Membr. Sci.* 2006, *280*, 937–947.
73. Drioli, E.; Criscuoli, A.; Curcio, E. Integrated membrane operation for seawater desalination. *Desalination* 2002, *147*, 77–81.
74. Curcio, E.; Profio, G.D.; Drioli, E. Membrane crystallization of macromolecular solutions. *Desalination* 2002, *145*, 173–177.
75. Bouguecha, S.; Dhabi, M. Fluidized bed crystallizer and air gap membrane distillation as a solution to geothermal water desalination. *Desalination* 2002, *152*, 237–244.
76. Gryta, M. The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system. *Desalination* 2002, *142*, 79–88.
77. Vogt, M.; Flemming, H.; Veeman, W. Diffusion in Pseudomonas aeruginosa biofilms: A pulsed field gradient NMR study. *J. Biotechnol.* 2000, *77*, 137–146.
78. Flemming, H.C.; Schaule, G.; McDonogh, R.; Ridgway, H.F. Effects and extent of biofilm accumulation in membrane systems. In *Biofouling and Biocorrosionin Industrial Water Systems*; Geesey, G.G., Lewandowsky, Z., Flemming, H.C., Eds.; CRC Press/Lewis Publishers: Boca Raton, FL, USA, 1994; pp. 63–89.
79. Goh, S.; Zhang, J.; Liu, Y.; Fane, A.G. Fouling and wetting in membrane distillation (MD) and MD-bioreactor (MDBR) for wastewater reclamation. *Desalination* 2013, *323*, 39–47.
80. Goh, S.; Zhang, Q.; Zhang, J.; McDougald, D.; Krantz, W.B.; Liu, Y.; Fane, A.G. Impact of a biofouling layer on the vapor pressure driving force and

performance of a membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2013, *438*, 140–152.

81. El-Abbassi, A.; Khayet, M.; Kiai, H.; Hafidi, A.; García-Payo, M.C. Treatment of crude olive mill wastewaters by osmotic distillation and osmotic membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2013, *104*, 327–332.
82. Durham, R.J.; Nguyen, H.M. Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree *J. Membr. Sci.* 1994, *87*, 181–189.
83. Kujawski, W.; Sobolewska, A.; Jarzynka, K.; Güell, C.; Ferrando, M.; Warczok, J. Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *J. Food Eng.* 2013, *116*, 801–808.
84. Bui, A.V.; Nguyen, H.M. Scaling up of osmotic distillation from laboratory to pilot plant for concentration of fruit juices. *Int. J. Food Eng.* 2005, *1*, 1556–3758.
85. El-Abbassi, A.; Hafidi, A.; Khayet, M.; García-Payo, M.C. Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment. *Desalination* 2013, *323*, 31–38.
86. Ruiz Salmón, I.; Janssens, R.; Luis, P. Mass and heat transfer study in osmotic membrane distillation-crystallization for CO2 valorization as sodium carbonate. *Sep. Purif. Technol.* 2017, *176*, 173–183.
87. Bui, A.V.; Nguyen, H.M.; Joachim, M. Characterisation of the polarisations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module. *J. Food Eng.* 2005, *68*, 391–402.
88. Karlsson, E.; Luh, B.S. Vegetable juices, sauces and soups. In *Commercial Vegetable Processing*; Luh, B.S., Woodroof, J.G., Eds.; New York, NY, USA, 1988.
89. Wills, R.B.H.; Lim, J.S.K.; Greenfield, H. Composition of Australian foods. *Tomato Food Thechnol. Aust.*1984, *36*, 78–80.
90. Charfi, A.; Jang, H.; Kim, J. Membrane fouling by sodium alginate in high salinity conditions to simulate biofouling during seawater desalination. *Bioresour. Technol.* 2017, in press.

91. Lokare, O.R.; Tavakkoli, S.; Wadekar, S.; Khanna, V.; Vidic, R.D. Fouling in direct contact membrane distillation of produced water from unconventional gas extraction. *J. Membr. Sci.* 2017, *524*, 493–501.
92. Wang, Z.; Lin, S. Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability. *Water Res.* 2017, *112*, 38–47.
93. Zhao, F.; Chu, H.; Yu, Z.; Jiang, S.; Zhao, X.; Zhou, X.; Zhang, Y. The filtration and fouling performance of membranes with different pore sizes in algae harvesting. *Sci. Total Environ.* 2017, doi:10.1016/ j.scitotenv.2017.02.035.
94. Girão, A.V.; Caputo, G.; Ferro, M.C. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Compr. Anal. Chem.*2017, *75*, doi:10.1016/bs.coac.2016.10.002.
95. Jafarzadeh, Y.; Yegani, R.; Sedaghat, M. Preparation, characterization and fouling analysis of ZnO/polyethylene hybrid membranes for collagen separation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015, *94*, 417–427.
96. Shirazi, S.; Lin, C.J.; Chen, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes—A critical review. *Desalination* 2010, *250*, 236–248.
97. Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sato, K.; Mizuno, T.; Kyotani, T.; Nakane, T.; Terasaki, O. Transmission electron microscopy observation on fine structure of zeolite NaA membrane. *Chem. Mater* 2006, *18*, 922–927.
98. Heinzl, C.; Ossiander, T.; Gleich, S.; Scheu, C. Transmission electron microscopy study of silica reinforced polybenzimidazole membranes. *J. Membr. Sci.* 2015, *478*, 65–74.
99. Taheri, M.L.; Stach, E.A.; Arslan, I.; Crozier, P.A.; Kabius, B.C.; LaGrange, T.; Minor, A.M.; Takeda, S.; Tanase, M.; Wagner, J.B.; et al. Current status and future directions for in situ transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 2016, *170*, 86–95.
100. Weiss, C.; McLoughlin, P.; Cathcart, H. Characterisation of dry powder inhaler formulations using atomic force microscopy. A Review. *Int. J. Pharm.* 2015, *494*, 393–407.

101. Khulbe, K.C.; Feng, C.Y.; Matsuura, T. *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*; Springer: Heidelberg, Germany, 2008.

102. Bowen, W.R.; Hilal, N. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*; Elsevier: Oxford, UK, 2009.

103. Zarebska, A.; Amor, Á.C.; Ciurkot, K.; Karring, H.; Thygesen, O.; Andersen, T.P.; Hägg, M.-B.; Christensen, K.V.; Norddahl, B. Fouling mitigation in membrane distillation processes during ammonia stripping from pig manure. *J. Membr. Sci.* 2015, *484*, 119–132.

104. Yun, M.A.; Yeon, K.M.; Park, J.S.; Lee, C.H.; Chun, J.; Lim, D.J. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment. *Water Res.* 2006, *40*, 45–52.

105. Canette, A.; Briandet, R. Confocal Laser Scanning Microscopy. *Agro ParisTech*2014, *2*, 1389–1396.

106. Yuan, B.; Wang, X.; Tang, C.; Li, X.; Yu, G. In situ observation of the growth of biofouling layer in osmotic membrane bioreactors by multiple fluorescence labeling and confocal laser scanning microscopy. *Water Res.* 2015, *75*, 188–200.

107. Ferrando, M.; Rrzek, A.; Zator, M.; Lopez, F.; Guell, C. An approach to membrane fouling characterization by confocal scanning laser microscopy. *J. Membr. Sci.* 2005, *250*, 283–293.

108. West, S.; Horn, H.; Hijnen, W.A.M.; Castillo, C.; Wagner, M. Confocal laser scanning microscopy as a tool to validate the efficiency of membrane cleaning procedures to remove biofilms. *Sep. Purif. Technol.* 2014, *122*, 402–411.

109. Spettmann, D.; Eppmann, S.; Flemming, H.-C.; Wingender, J. Visualization of membrane cleaning using confocal laser scanning microscopy. *Desalination* 2008, *224*, 195–200.

110. Courel, M.; Tronel-Peyroz, E.; Rios, G.M.; Dornier, M.; Reynes, M. The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation. *Desalination* 2001, *140*, 15–25.

111. Guillen-Burrieza, E.; Ruiz-Aguirre, A.; Zaragoza, G.; Arafat, H.A. Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations. *J. Membr. Sci.* 2014, *468*, 360–372.

112. Sanmartino, J.A.; Khayet, M.; García-Payo, M.C.; El Bakouri, H.; Riaza, A. Desalination and concentration of saline aqueous solutions up to supersaturation by air gap membrane distillation and crystallization fouling. *Desalination* 2016, *393*, 39–51.

113. Bagavathiappan, S.; Lahiri, B.B.; Saravanan, T.; Philip, J.; Jayakumar, T. Infrared thermography for condition monitoring—A review. *Infrared Phys. Technol.*2013, *60*, 35–55.

114. Marinetti, S.; Cesaratto, P.G. Emissivity estimation for accurate quantitative thermography. *NDT E Int.*2012, *51*, 127–134.

115. Ndukaife, K.O.; Ndukaife, J.C.; Agwu Nnanna, A.G. Membrane fouling characterization by infrared thermography. *Infrared Phys. Technol.* 2015, *68*, 186–192.

116. Li, X.; Zhang, H.; Hou, Y.; Gao, Y.; Li, J.; Guo, W.; Ngo, H.H. In situ investigation of combined organic and colloidal fouling for nanofiltration membrane using ultrasonic time domain reflectometry. *Desalination* 2015, *362*, 43–51.

117. Mairal, A.P.; Greenberg, A.R.; Krantz, W.B.; Bond, L.J. Real time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time domain reflectometry *J. Membr. Sci.* 1999, *159*, 185–196.

118. Zhang, Z.X.; Greenberg, A.R.; Krantz, W.B.; Chai, G.Y. Study of membrane fouling and cleaning in spiral wound modules using ultrasonic time-domain reflectometry.In*New Insights into Membrane Science and Technology Polymeric, Inorganic and Biofunctional Membranes*;Butterfield, A.A., Bhattacharyya, D., Eds.; Elsevier: Amsterdam The Netherlands, 2003;pp. 65–88.

119. Taheri, A.H.; Sim, S.T.V.; Sim, L.N.; Chong, T.H.; Krantz, W.B.; Fane, A.G. Development of a new technique to predict reverse osmosis fouling. *J. Membr. Sci.* 2013, *448*, 12–22.

120. Xu, X.; Li, J.; Li, H.; Cai, Y.; Cao, Y.; He, B.; Zhang, Y. Non-invasive monitoring of fouling in hollow fiber membrane via UTDR. *J. Membr. Sci.* 2009, *326*, 103–110.

121. Tung, K.-L.; Teoh, H.-C.; Lee, C.-W.; Chen, C.-H.; Li, Y.-L.; Lin, Y.-F.; Chen, C.-L.; Huang, M.-S. Characterization of membrane fouling distribution in a spiral wound module using high-frequency ultrasound image analysis. *J. Membr. Sci.* 2015, *495*, 489–501.

122. Hunter, R.J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic Press: London, UK, 1981.

123. Mikhaylin, S.; Bazinet, L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*2016, *229*, 34–56.

124. Erickson, D.; Li, D. Streaming Potential and Streaming Current Methods for Characterizing Heterogeneous Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, *237*, 283–289.

125. Tanaka, K.; Kodama, S.; Goto, T. *X-ray Diffraction Studies on the Deformation and Fracture of Solids*;Elsevier:Amsterdam The Netherlands, 1993; Volume 10.

126. Kim, J.; Kwon, H.; Lee, S.; Lee, S.; Hong, S. Membrane distillation (MD) integrated with crystallization (MDC) for shale gas produced water (SGPW) treatment. *Desalination* 2017, *403*, 172–178.

127. Melián-Martel, N.; Sadhwani, J.J.; Malamis, S.; Ochsenkühn-Petropoulou, M. Structural and chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant. *Desalination* 2012, *305*, 44–53.

128. Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006.

129. Thygesen, O.; Hedegaard, M.A.B.; Zarebska, A.; Beleites, C.; Krafft, C. Membrane fouling from ammonia recovery analyzed by ATR-FTIR imaging. *Vib. Spectrosc.*2014, *72*, 119–123.

130. Tomaszewska, M.; Białończyk, L. Influence of proteins content in the feed on the course of membrane distillation. *Desalination Water Treat.* 2013, *51*, 2362–2367.

131. Nguyen, Q.-M.; Jeong, S.; Lee, S. Characteristics of membrane foulants at different degrees of SWRO brine concentration by membrane distillation. *Desalination* 2017, *409*, 7–20.

132. Matthews, B.J.H.; Jones, A.C.; Theodorou, N.K.; Tudhope, A.W. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *Mar. Chem.* 1996, *55*, 317–332.

133. Huang, W.; Chu, H.; Dong, B.; Liu, J. Evaluation of different algogenic organic matters on the fouling of microfiltration membranes. *Desalination* 2014, *344*, 329–338.

134. Messaud, F.A.; Sanderson, R.D.; Runyon, J.R.; Otte, T.; Pasch, H.; Williams, S.K.R. An overview on field-flow fractionation techniques and their applications in the separation and characterization of polymers—A review. *Polym. Sci.* 2009, *34*, 351–368.

135. Giddings, J.C. Field-flow fractionation: Analysis of macromolecular, colloidal,and particulate materials. *Science* 1993, *260*, 1456–1465.

136. Lee, E.; Shon, H.K.; Cho, J. Biofouling characteristics using flow field-flow fractionation: Effect of bacteria and membrane properties. *Bioresour. Technol.* 2010, *101*, 1487–1493.

137. Karakulski, K.; Gryta, M.; Sasim, M. Production of process water using integrated membrane processes. *Chem. Pap.* 2006, *60*, 416–421.

138. Schäfer, A.; Fane, A.; Waite, T. *Nanofiltration: Principles and Applications*; Elsevier: Oxford, UK, 2005.

139. Karakulski, K.; Gryta, M.; Morawski, A. Membrane processes used for potable water quality improvement. *Desalination* 2002, *145*, 315–319.

140. Bailey, A.F.G.; Barbe, A.M.; Hogan, P.A.; Johnson, R.A.; Sheng, J. The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation. *J. Membr. Sci.* 2000, *164*, 195–204.

141. Song, L.; Ma, Z.; Liao, X.; Kosaraju, P.B.; Irish, J.R.; Sirkar, K.K. Pilot plant studies of novel membrane sand devices for direct contact membrane distillation-based desalination. *J. Membr. Sci.* 2008, *323*, 257–270.

142. Jansen, A.E.; Assink, J.W.; Hanemaaijer, J.H.; Medevoort, J.v.; Sonsbeek, E.v. Development and pilot testing of full-scale membrane distillation modules for deployment of waste heat. *Desalination* 2013, *323*, 55–65.

143. Gryta, M.; Karakulski, K.; Tomaszewska, M.; Morawski, A. Treatment of effluents from the regeneration of ion exchangers using the MD process. *Desalination* 2005, *180*, 173–180.

144. Gryta, M. Desalination of thermally softened water by membrane distillation process. *Desalination* 2010, *257*, 30–35.

145. Wang, J.; Qua, D.; Tie, M.; Ren, H.; Peng, X.; Luan, Z. Effect of coagulation pretreatment on membrane distillation process for desalination of recirculating cooling water. *Sep. Purif. Technol.* 2008, *64*, 108–115.

146. Kucera, J. *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*; Wiley: New York, NY, USA, 2010.

147. Prihasto, N.; Liu, Q.; Kim, S. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system. *Desalination* 2009, *249* 308–316.

148. Ketrane, R.; Saidant, R.; Gil, O.; Leleyter, L.; Baraud, F. Efficiency of five scale inhibitors on calciumcarbonate precipitation fromhardwater: Effect of temperature and concentration. *Desalination* 2009, *249*, 1397–1404.

149. He, F.; Sirkar, K.K.; Gilron, J. Effects of antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2009, *345*, 53–58.

150. Franken, A.C.M.; Nolten, J.A.M.; Mulder, M.H.V.; Bargeman, D.; Smolders, C.A. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 1987, *33*, 315–328.

151. Al-Shammiri, M.; Safar, M.; Al-Dawas, M. Evaluation of Two Different Antisclant in Real Operation at the Doha *Res. Plant* 2000, *128*, 1–16.

152. Razmjou, A.; Arifin, E.; Dong, G.; Mansouri, J.; Chen, V. Superhydrophobic modification of TiO_2 nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2012, *415–416*, 850–863.

153. Xu, J.B.; Lange, S.; Bartley, J.P.; Johnson, R.A. Alginate-coated microporous PTFE membranes for use in the osmotic distillation of oily feeds. *J. Membr. Sci.* 2004, *240*, 81–89.

154. Zuo, G.; Wang, R. Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application. *J. Membr. Sci.* 2013, *447*, 26–35.

155. Zhang, J.; Song, Z.; Li, B.; Wang, Q.; Wang, S. Fabrication and characterization of superhydrophobic poly (vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation. *Desalination* 2013, *324*, 1–9.

156. Al-Amoudi, A.; Lovitt, R.W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Membr. Sci.* 2007, *303*, 4–28.

157. Curcio, E.; Ji, X.; Di Profio, G.; Sulaiman, A.O.; Fontananova, E.; Drioli, E. Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: Role of the membrane on CaCO3 scaling in presence of humic acid. *J. Membr. Sci.* 2010, *346*, 263–269.

158. Krivorot, M.; Kushmaro, A.; Oren, Y.; Gilron, J. Factors affecting biofilm formation and biofouling in membrane distillation of seawater. *J. Membr. Sci.* 2011, *376*, 15–24.

Chapitre 4: Extrait de l'article : Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study

1 Introduction

Various industries like dye manufacturing and textiles, cosmetics, food colouring, carpet and paper consume large amounts of water and consequently generate highly dye-contaminated effluents. The increase of textile wastewaters discharged daily constitute one of the most important problems of both underground and surface waters [1]. Generally in the textile industries, especially during dyeing step, between 50 and 100% of the dye is absorbed or fixed onto the fibrous mat and the unfixed amount of dye is randomly discharged in wastewater [2]. Statistics reveal that textile companies consume an average of 0.06 – 0.40 m^3 of fresh water for each kg of finished product [3]. Textile wastewaters not only contain dyes, but also significant amounts of other chemicals wastes, which are severely harmful to the environment and dangerous to aquatic and human health if not properly treated [4]. In fact, water transparency is affected by the presence of dye molecules resulting in a reduction of gas (e.g. oxygen) solubility in water and light penetration [4].

Since the 1990s, various technologies have been proposed for textile wastewater treatment including coagulation/flocculation, adsorption onto activated carbon, oxidation by ozone or chlorination and membrane techniques [1, 5]. Different research strategies for wastewater treatment using membrane separation processes (i.e. Membrane distillation, MD; reverse osmosis, RO; nano-filtration, NF; ultra-filtration, UF; and micro-filtration, MF) have been adopted [1, 3, 6-9]. UF present the disadvantage of low rejection factors, whereas RO and NF are limited by the high osmotic pressure at high concentrations. Knowing that textile industries discharge hot effluents in the temperature range 353–363 K, non-isothermal processes such as MD are considered more appropriate for textile wastewater treatment [5].

MD technology has gained an important interest during last decade in both academic and research scientific communities [10].Being a thermally driven process, in which only vapour molecules are transported through the pores of a hydrophobic and microporous membrane [10, 11], it has been used to produce

distilled water and to concentrate various types of dye solutions at different temperatures [1, 3, 5, 12-14]. For instance, as far as we known, Calabro et al. [13, 14] were the first to apply direct contact membrane distillation (DCMD) to produce distilled water and recover chemicals from textile wastewaters. Recently, An et al. [15] reported that fouling in MD caused by dyes solution is a complicated phenomenon and must be studied thoroughly. In general, fouling mechanism and foulant(s)-membrane interactions are poorly understood in MD technology.

It is worth quoting that different MD configurations have been used for the treatment of aqueous feed dyes solutions [1, 3, 5, 12-14, 16, 17]and DCMD is the most used one for textile wastewater treatment [3, 10] because of its simplest membrane module provided that both evaporation and condensation are taking place inside the membrane module. In this study, DCMD configuration is also considered for the treatment of textile dyes aqueous solutions. After DCMD tests, the membrane autopsy was carried out using different techniques to study the effects of fouling on DCMD performance [18]. The irreversible fouling index and the permeate flux decay were also determined for long-term DCMD tests.

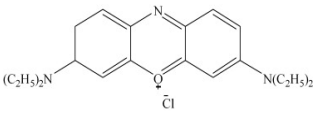
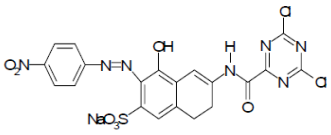
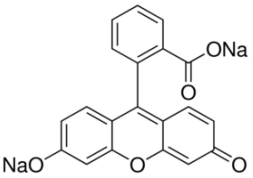
2. Experimental

2.1. Materials

Commercial flat-sheet hydrophobic membrane (polyvinylidene fluoride, PVDF22) manufactured by Millipore was used. Its principal characteristics as specified by the manufacturer are 0.22 µm nominal pore size, 125 µm thickness and 75% porosity, and its measured liquid entry pressure (*LEP*) of water at room temperature (23 ± 1 ºC) is 2.17 ± 0.2 bar [19].

Textile wastewater samples were prepared from the three dyes (Maxilon Blue 5G, Drimarene Yellow K-2R and Sodium Fluorescein) whose characteristics are summarized in Table 1.

Table 1. Textile dyes used in the present study.

Dye	Maxilon Blue 5G	Drimarene Yellow K-2R	Sodium Fluorescein
Short name in this study	MB	DY	SF
Chemical formula			
Empirical formula	$C_{20}H_{26}ClN_3O$	$C_{20}H_{10}N_7O_7SCl_2Na$	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$
Molecular weight (g/mol)	359.89	586	376.27
Charge	+1	+1	-2
Maximum absorption wavelength λ_{max} (nm)	611	391	489

2.2. DCMD experiments

The experimental system used to carry out the DCMD experiments is shown in Fig. 1. This system consists of two double-wall stainless steel cylindrical chambers. One was filled by textile wastewater and connected to a heating system in order to control the feed temperature, while the other chamber was filled with distilled water and connected to a cooling system to control the permeate temperature. A membrane holding frame, with an effective membrane area of 2.75×10^{-3} m^2, was placed between the two chambers. The temperatures were measured in each cell by means of temperature sensors with an accuracy of

± 0.2 K. The feed and permeate were stirred inside each chamber with different stirring rates (0 - 1500 rpm) using magnetic stirrers connected to a graduated motor.

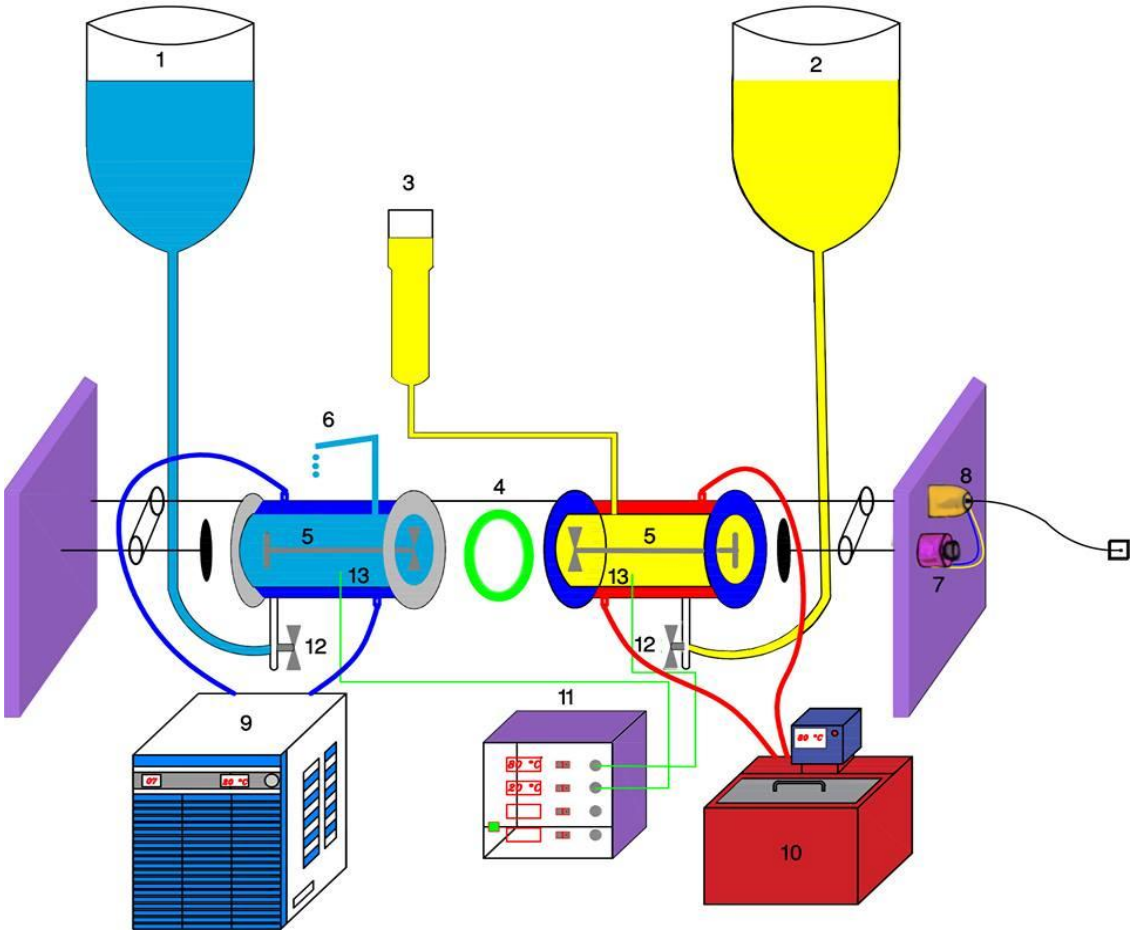


Figure 1. DCMD set-up: (1) permeate container, (2) feed container, (3) feed supplier during DCMD test, (4) membrane holder, (5) stirrers, (6) pipette or tube for permeate flux measurement, (7) stirring rate regulator, (8) stirring graduated motor, (9) chiller, (10) thermostat, (11) temperature reader, (12) three way valves, (13) temperature sensors.

In this study, all experiments were conducted first with distilled water as feed in order to check the membrane performance before using dye solutions.

Subsequently, different dye solutions at different feed and permeate temperatures and stirring rates were carried out at a pH value of 6.7 for MB aqueous solution and a pH 5.8 for DY and SF solutions. The concentration of dye in the feed aqueous solution was 20 mg/L. A new PVDF membrane sample was used for the DCMD experiment of each dye solution. Four types of experiments were conducted for each dye solution as follows: (i) Variation of the feed temperature (T_f) while the other DCMD operating parameters were maintained constant (i.e. stirring rate at ω= 500 rpm and permeate temperature at T_p= 293.15 K). (ii) Change of the mean temperature (T_m) maintaining ω= 500 rpm and temperature difference ΔT = 10 K. (iii) Variation of ΔT maintaining ω= 500 rpm and T_m= 308.15 K. (iv) Variation of ωmaintaining T_f= 323.15 K and T_p= 293.15 K.

The dye concentration was determined by a spectrophotometer (UV/VIS 7315, Jenway). A previous calibration of the measured absorbance at different wavelengths for each dye was performed. The wavelength at the maximum absorbance was 611, 391 and 489 nm for MB, DY and SF dyes, respectively (Table 1).

The DCMD permeate flux (J) was obtained from the registered mass of the produced water (Δm) over time (Δt) and the surface area of the membrane (S). The permeate flux and the separation factor (α) were calculated using the following Eqs.:

$$J = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \quad (2)$$

where C_p and C_f are the concentration of the permeate and feed solutions, respectively.

To study fouling phenomenon, long-term DCMD experiments were performed for each dye aqueous solution and for the textile wastewater model solution maintaining ω= 500 rpm, T_f= 343.15 K and T_p= 293.15K. The textile wastewater model solution was prepared based on the real textile wastewaters data summarized in Table 2. In most cases, the real textile wastewaters are a

mixture of dyes and ions of salts, nitrates, phosphates, sulfates, etc. The constituents of the textile wastewater model solution are given in Table 3. The total dyes concentration was maintained almost similar to that of the feed aqueous solutions prepared with each dye. The salt concentration of the feed and permeate solutions was measured during each DCMD experiment by an electrical conductivity meter (Metrohm model 712).

Table 2. Major characteristics of real textile wastewaters.

Ref.	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]
pH	11.3	6.8	9.1–10.6	6.7–7.8	9.67–6.36	1.5–10	8.7	8.3	8.32–9.50
Electrical conductivity, Ω (mS cm^{-1})	18	1.309	61–88	–	4.95–0.66 1	–	2.66	10.54	1.19–4.89
Total Suspended Solids, *TSS* (mg TSS L^{-1})	<3	55	109–147	50–500	75–220	50–35 0	35	–	85–354
Total Dissolved Solids, *TDS* (mg TDS L^{-1})	902	–	–	–	–	1500–4000	–	8658	1715–6106
Dissolved Organic Carbon, *DOC* (mg C L^{-1})	408	295	–	–	–	–	800	–	–
Chemical Oxygen Demand, *COD* (mg O_2 L^{-1})	1239	836	367–435	50–5000	6033–138 0	400–1 400	1125	232	278–736
Biochemical Oxygen Demand, BOD_5 (mg O_2 L^{-1})	200	30	43–61	200–300	720–177	100–4 00	–	–	137
Total Dissolved Nitrogen, *TDN* (mg N L^{-1})	45.5	20	–	18–39	75.2–7.53	–	–	–	–
Ammonia (mg N–NH_4^+ L^{-1})	32.5	0.1	–	–	23.7–0.76	–	–	–	–
Nitrate (mg N–NO_3^- L^{-1})	3.3	3.8	–	–	11.1–0.26	–	–	–	–
Phosphate (mg P–PO_4^{3-} L^{-1})	<0.2	0.8	–	–	5.38–0.25	–	–	–	–

Ref.	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]
Sulfate (mg SO_4^{2-} L^{-1})	119	593	–	–	294–60	–	–	3502.8	–
Sodium (mg Na^+ L^{-1})	4000	344	–	–	–	–	–	3295.1	–
Chloride (mg Cl^- L^{-1})	5500	41	–	–	–	–	–	1087.7	–
Magnesium Mg^{2+} (mg L^{-1})	6.0	6	–	–	–	–	–	42.2	–
Calcium Ca^{2+} (mg L^{-1})	15.4	34	–	–	–	–	–	89.0	–
Potassium, K^+ (mg L^{-1})	180	–	–	–	–	–	–	158.6	–
Others	–	52.0 mg $CaCO_3$ L^{-1}	–	0.2–0.5 mg Cr^{2+} L^{-1}	73–0.1 mg SO_3^{2-} L^{-1}	Strongly colored	Very dark violet	–	0.43–1.40 mg Cr^{2+} L^{-1}

Table 3. Chemical compounds and their corresponding ions concentrations present in the model textile wastewater solution.

Chemical compounds	Concentration (mg/L)	Ions	Concentration (mg/L)
Na OH	1730	Na^+	1214
NaCl	540	Cl^-	378
$MgCl_2$	70	Mg^{2+}	18
$CaCl_2$	220	Ca^{2+}	46
Maxilon Blue 5G	7		
Drimarene Yellow K-2R	7		
Sodium Fluorescein	7		

Characterization of fouling

To study fouling phenomenon, different factors were defined from the obtained DCMD permeate fluxes as follows:

The permeate flux reduction factor (FRF) represents the relative difference between the obtained permeate flux when distilled water (J_w) and dye aqueous solution (J) were used as feed.

$$FRF = \left(1 - \frac{J}{J_w}\right) 100 \qquad (3)$$

The irreversible fouling index (FI) of the membrane was defined as the relative difference between the permeate fluxes of distilled water before ($J_{w,b}$) and after ($J_{w,a}$) each DCMD test with a dye solution.

$$FI = \left(1 - \frac{J_{w,a}}{J_{w,b}}\right) 100 \qquad (4)$$

Membrane cleaning was performed after each DCMD test with a dye solution by only circulating distilled water through the feed side of the membrane at 353.15 K for about 20 min.

Additionally, a thorough study of the structural and morphological properties of both pristine and fouled PVDF membranes was realized by means of different characterization techniques. Membrane thickness was measured with a digital micrometer (S.L. Isocontrol) with an accuracy of 1 μm. At least 30 measurements were made for each sample. The water contact angle (θ_w) of the surface of each membrane sample was measured at room temperature (23°C) by a computerized optical system CAM100, equipped with a CCD camera, frame grabber and image analysis software CAM200usb, as described elsewhere [29]. A Hamilton stainless steel needle permitted to control the volume of the drop, which was about 8-13 μL. For each sample, at least five drops were considered and five images were recorded during 4 s for each drop to determine the average θ_w value together with its standard deviation.

The mean pore size and its distribution were determined via wet /dry flow method using the porometer(POROLUX™ 100, Porometer). POREFIL® (Porometer) was used as a wetting liquid agent (surface tension, 16 mN/m). The

followed procedure was previously described in [30, 31]. Briefly, the sample was first wetted by POREFIL® and the S-shaped wet curve was obtained by plotting the air flow rate as a function of the applied hydrostatic pressure difference (0 – 0.7 MPa) at room temperature (23°C). Then, the air flow rate was measured through the dry sample at different hydrostatic pressures to obtain the dry curve.At least three tests were performed for each membrane sample. The mean pore size (d_p) together with its minimum ($d_{p,min}$) and maximum ($d_{p,max}$) values were finally calculated from the obtained cumulative filter flow (*CFF*) and differential filter flow (*DFF*) curves.

The surface and cross-section morphologies of both pristine and fouled PVDF membranes were examined by the field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL Model JSM-6335F) equipped with the X-ray energy dispersive spectrometer (EDX, Oxford Instruments). The cross-sections of the samples were prepared by fracturing the membranes in liquid nitrogen. All samples were gold coated by a rotary-pumped sputter coater (QUORUM Q150R S) during 60 s under 20 mA. Both the surface and the cross-section were analyzed by EDX using the software INCA (Oxford Instruments) to determine the elemental composition of carbon, fluorine, oxygen, sodium, nitrogen and chlorine.

Atomic force microscope (AFM), Nanoscope III equipped with 1553D scanner (Digital Instruments Inc., Santa Barbara, Ca) in a tapping mode, was employed to study the roughness parameters of both pristine and fouled PVDF membranes. The obtained AFM images were treated and analysed following the same procedure detailed elsewhere [32, 33]. Different roughness parameters were determined (R_q defined as the root mean square average of the height deviations taken from the mean image data plane, R_a the arithmetic average of the absolute values of the surface height deviations measured from the mean plane, R_{max} the maximum vertical distance between the highest and lowest data points in the image, and *Z Range* the peak-to-valley difference in height values within the analysed region). The same scan size (i.e. 4 μm × 4 μm) was considered to evaluate these roughness parameters and the average

values of at least 10 measurements together with their standard deviations were determined.

3. Results and discussions

*3.*1. DCMD performance

Both the permeate fluxes (J) and separation factors (α) obtained for the four experiments cited in section 2.2. were plotted in Fig. 2. As it was expected, the DCMD permeate flux showed an exponential increase with the increase of the feed temperature (T_f; Fig. 2A) for distilled water and dye solutions. As it is well known this behaviour was attributed to the exponential increase of the water vapour pressure in the feed aqueous solution with temperature (i.e. Antoine Equation) [10]. In general, no significant difference was observed between the exponential increase of the permeate flux of distilled water and that of dyes solutions. The obtained separation factor of the three dyes used was ranged from 99.52% to 99.92% (see Fig. 2 A) and no clear tendency could be detected with the change of the feed temperature. Recently, Li *et al.*[12] applied DCMD for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants collected from a dyeing factory in Suzhou (China) using polytetrafluoroethylene (PTFE) and PVDF membranes. The result showed a separation factor ranging from 94% for the feed samples used without any pre-treatment and 100% for the samples subjected to physicochemical and biological pre-treatments. Compared to PVDF, the PTFE membrane exhibited better permeate fluxes and better rejection factors due to its higher hydrophobic character and reduced wettability.

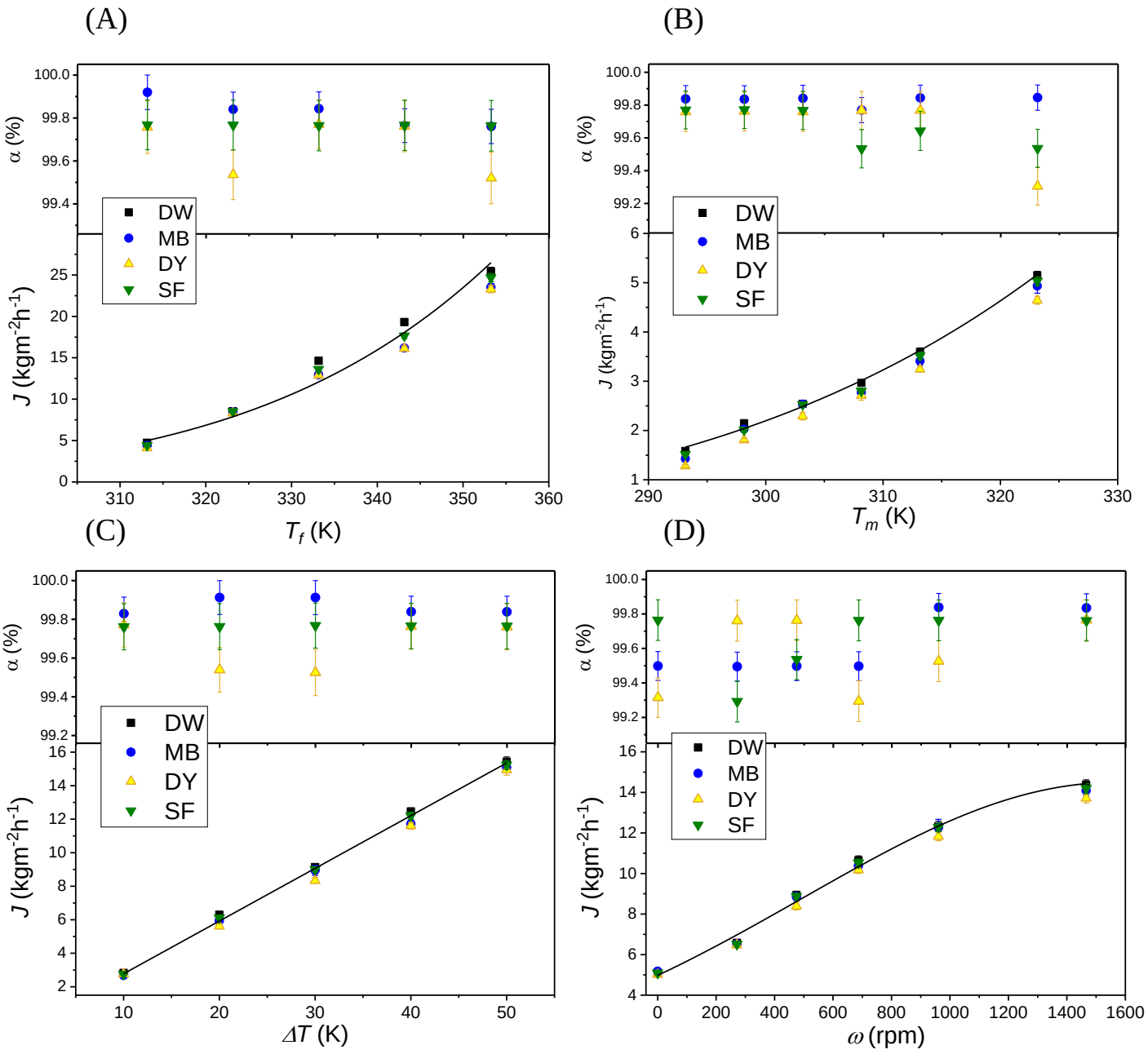


Figure 2. Permeate flux (J) and separation factor (α) as a function of different DCMD operating parameters for distilled water (DW) and the three studied dyes (MB, DY and SF): (A) feed temperature, T_f, (ω = 500 rpm and T_p=293.15 K); (B) mean temperature, T_m, (ω = 500 rpm and ΔT=10 K); (C) temperature difference, ΔT, (ω = 500 rpm and T_m=308.15 K); and (D) stirring rate (T_f= 323.15 K and T_p= 293.15 K).

The effect of the mean temperature (T_m) on the DCMD performance was studied for the three dyes aqueous solutions (Fig. 2B) observing also exponential trends between J and T_m. The permeate flux of DY was slightly lower than that of the other dyes aqueous solutions. This may be attributed to the greater concentration polarization and fouling effects because DY molecule contained both sodium and chloride atoms (i.e. this dye contained both negatively and positively charged groups), whereas MB and SF molecules contained only chloride or sodium atoms, respectively. Vacuum membrane distillation (VMD) [5] was applied to treat water solutions containing different types of dyes and it was claimed that the VMD performance was slightly related to the molecular weight of the species present in the feed solution (i.e. relatively higher permeate fluxes were observed when using bigger molecular weight dyes). This is not in agreement with our results because among the three tested dyes, DY exhibits the highest molecular weight. In fact, the vapour pressure is a colligative property that depends on the concentration of the solute in the solution but not on its nature (i.e. its molecular weight). Generally, the permeate flux is strongly dependent on the chemicals properties of the dye solution and their interaction with the membrane material [15, 16]. In Fig. 2B, the obtained separation factor for all tested dye solutions was ranged from 99.31% to 99.85%. It was noted that the higher separation factors were achieved for MB solution with a mean value of 99.83 ± 0.03% whereas the lowest mean value 99.69 ± 0.19% was registered for DY solution. In Fig. 2C, linear relationships could be plotted between the permeate flux and the temperature difference (ΔT) between the feed and permeate sides for distilled water and dye solutions maintaining T_m constant. Again, lower permeate fluxes were obtained for the DY solution compared to the other dye solutions. The mean separation factor was 99.87 ± 0.04%, 99.768 ± 0.002% and 99.67 ± 0.13% for MB, SF and DY solutions, respectively.

The effect of the stirring rate (ω) of both the feed and permeate on the DCMD flux is shown in Fig. 2D. The permeate fluxes increased gradually with the stirring rate up to about 1000 rpm and then it seemed to tend to asymptotic values for higher stirring rates due to the unavoidable effects of temperature and concentration boundary layers established at both sides of the membrane.

The increase of the permeate flux with the stirring rate was due to the reduced effects of both temperature and concentration polarization [34, 35]. The separation factors for this set of experiments were slightly lower than those obtained in the previously shown DCMD experiments, but almost similar for the three dyes (i.e. the mean values were 99.61 ± 0.17%, 99.57 ± 0.22% and 99.66 ± 0.20% for MB, DY and SF solutions, respectively). Similarly, Li *et al.*[12] did not detect any effect of the flow rate on the rejection factor when treating industrial dyeing wastewater (e.g. sulfanilic acid) by DCMD.

3.2. Fouling study

Membrane fouling was evaluated by comparing the permeate flux reduction factor (*FRF*) and the irreversible fouling index (*FI*) of the PVDF membrane used for the DCMD treatment of the dye solutions. Figure 3 shows the average *FRF* values obtained for each dye after carrying out the study of the effect of each operating parameter on the DCMD performance. *FRF* is related to the concentration polarization and the initiation of membrane fouling phenomenon. In general, dye molecules adsorption onto the membrane surface may be due to polar interactions (dipole forces), hydrophobic interactions (dispersion forces) and/or hydrogen bonding [15]. In Fig. 3, significant differences were detected between the *FRF* values determined for each dye, although these values were below 12.2%. For all DCMD operating conditions, the lowest *FRF* value was observed for the SF solution. This was related to the weak interaction between the anion SF molecules and the negatively charged PVDF membrane material compared to the other two cationic dyes (i.e. DY and MB). The isoelectric point of the pristine PVDF membrane was 4.20 ± 0.18 and its zeta potential varied from -14.2 to -44.6 mV for the pH range 5 to 7 (measured using SURPASS™ 3, Anton Paar). In fact, although the MB and SF dyes had almost similar molecular weights, their *FRF* values were different (i.e. for MB the *FRF* ranged from 8.3 to 0.6 % whereas for SF the *FRF* it ranged from 4.5 to 0.5 %).

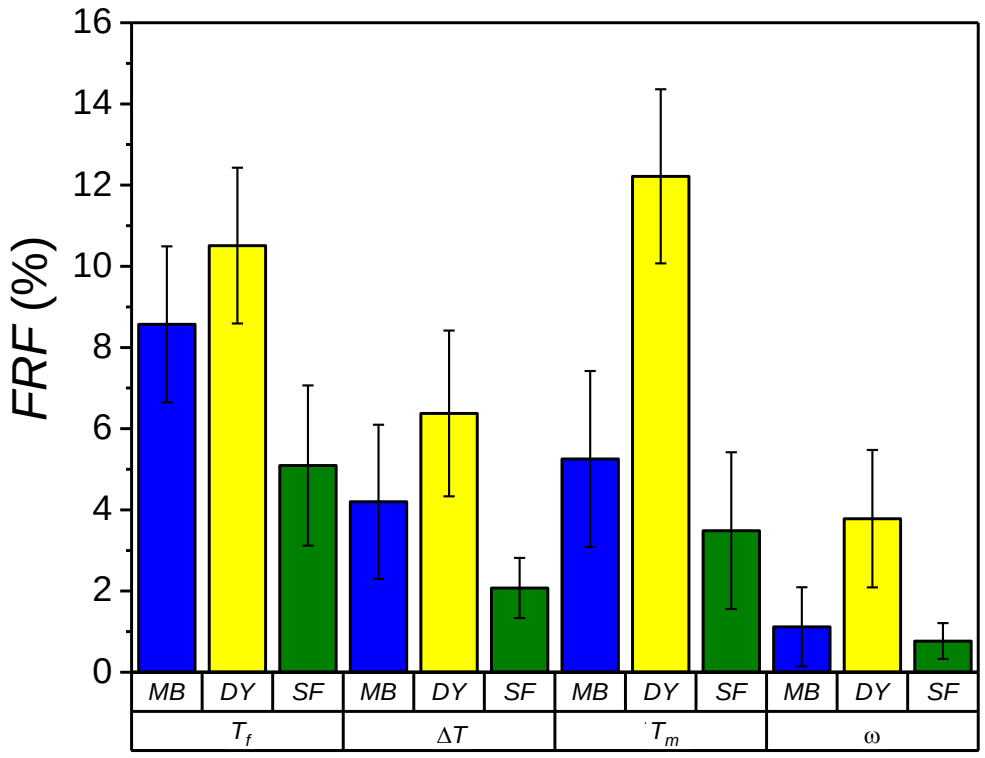


Figure 3. Flux reduction factor (*FRF*) as a function of the DCMD operating parameters for the three used dyes.

In general, the interaction between the membrane surface and the dye molecule could block the membrane pores or affect its wettability as the rejection factors reached values as low as 99.8 % (Fig. 2) [12]. Not only dyes molecules would be deposited on the membrane surface but also inside the membrane pores. The highest *FRF* values were detected for the DY solution. Compared to the other cationic MB dye, this could be attributed not only to the electrostatic attraction of the DY molecules with the membrane material and the subsequent pore blockage or pore reduction but also to the aggregation of DY molecules, which contains both positively and negatively charged groups.

The lowest *FRF* values were obtained for the set of experiments varying the stirring rate. These were only 1.12, 1.7 and 0.77% for MB, DY and SF, respectively. This is due to the reduction of the thickness of the concentration boundary layer at the feed membrane surface with the increase of the stirring

rate reducing dye deposition on the membrane surface and its further penetration inside the pores.

Figure 4 shows the water contact angle (θ_w) of pristine PVDF and used PVDF-MB, PVDF-DY and PVDF-SF membranes. A clear decrease of θ_w was seen after the membrane was used in the treatment of dye solutions and this reduction depended on the type of the dye. The lowest θ_w value was registered for fouled PVDF-SF membrane achieving a value below 90º. This difference in θ_w values may be attributed to fouling type established on the membrane surface (i.e. cake formation). As can be seen in Table 4, the PVDF membrane thickness was maintained practically the same after treatment with dye solutions. An *et al.* [16] also observed a significant decrease of θ_w from 155.4º to 87.1º after 24 h of DCMD operation of dyes solution followed by 10 min water flushing using E-PDMS membrane (i.e. poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene), PVDF-HFP, electrospun membrane fabricated by hybridizing polydimethylsiloxane (PDMS) polymeric microspheres).

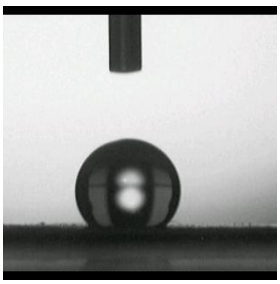
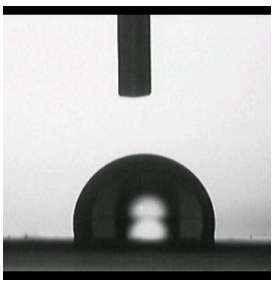
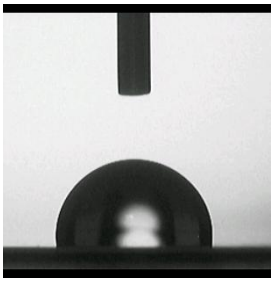
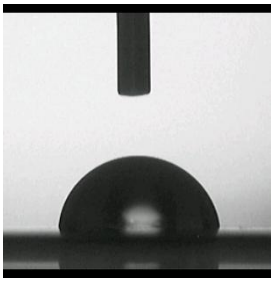
PVDF	PVDF-MB
	
127.2 ± 0.3	**102.4 ± 0.9**
PVDF-DY	**PVDF-SF**
	
96.5 ± 0.2	**88.5 ± 0.5**

Figure 4. Contact angle of water of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

In the present study, both the cumulative pore sizes and its distribution were determined for the pristine and fouled PVDF membranes (Fig. 5) together with the minimum, mean and maximum pore sizes (Table 4). A decrease of the mean pore size was detected for the fouled membranes compared to the pristine PVDF membrane following the order PVDF > PVDF-SF > PVDF-DY > PVDF-MB. This indicated that the negative charge of SF dye induced repulsive forces with the membrane matrix leading to the formation of a dye-dye structure on the membrane surface (i.e. cake formation) and a lower reduction of the pore

size compared to the cationic dyes (MB and DY). These cationic dyes adsorbed easily onto the membrane matrix due to the involved attractive forces and hydrogen bonding between the electron-donating nitrogen atoms of the MB and DY dyes and both the membrane surface and pore wall reducing more its size. Due to the bigger molecular weight of DY molecules, which contained both positively and negatively charged groups, their penetration inside the membrane pores were more difficult than the cationic MB dye molecules that penetrated into the pores easily reducing more their sizes.

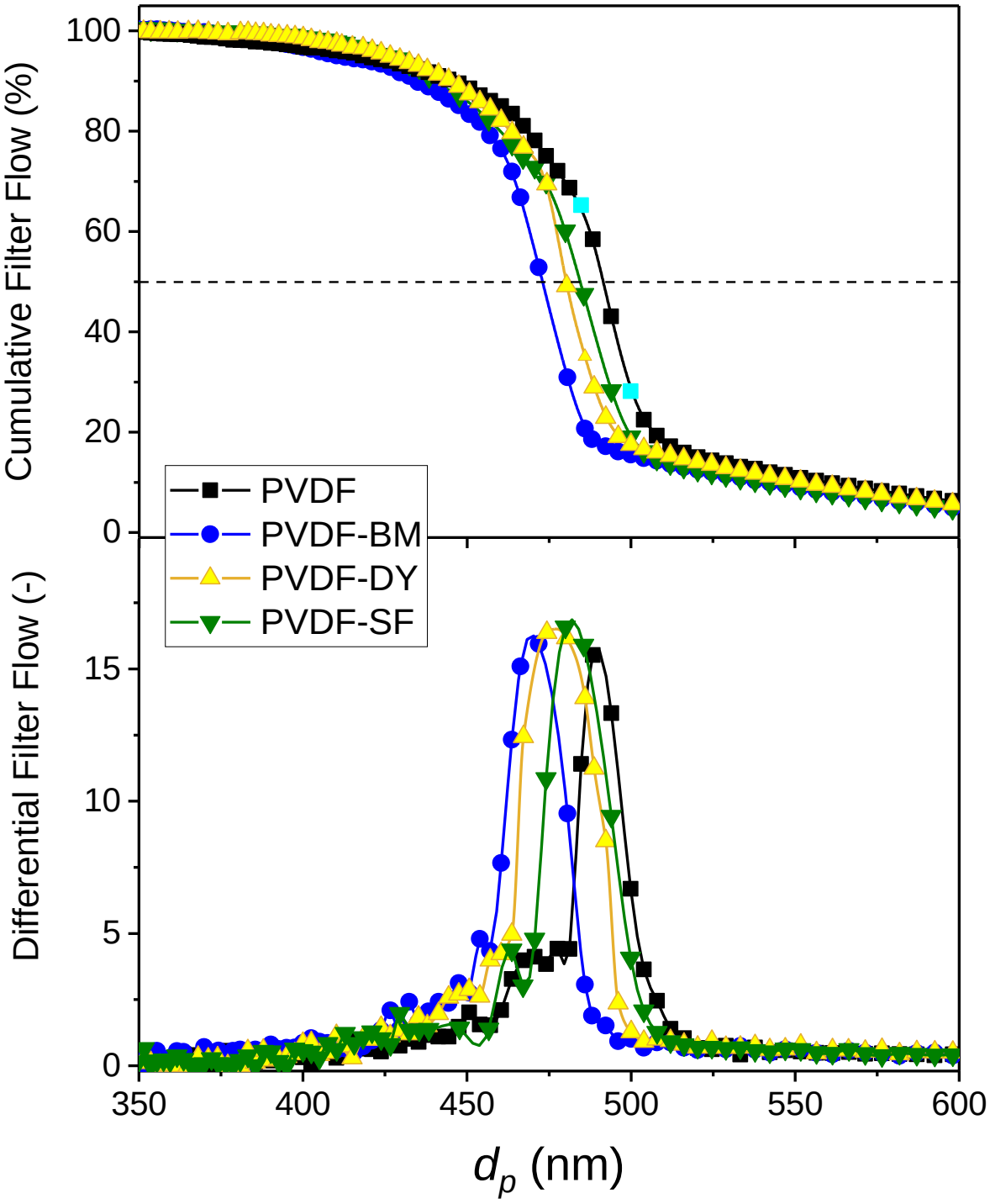


Figure 5. Cumulative filter flow distribution and differential filter flow of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

The surface and cross-section of the pristine and fouled PVDF membranes were examined by SEM-EDX. As can be seen in Fig. 6 the pristine PVDF

membrane exhibited a nodular aggregated structure with pores in between, whereas the fouled PVDF membranes were covered with an uneven fouling cake. From the EDX spectrum, a semi quantitative elemental analysis was performed, showing that the pristine PVDF membrane had both fluorine and carbon, typical of PVDF molecular chain ($-(CH_2-CF_2)-_n$). However, for the fouled PVDF membranes small amounts of other elements (N, O, Na and Cl) were registered. In all fouled samples, a small quantity of oxygen between 2.3% and 4.8 wt% was detected. This is because oxygen is present in the three considered dyes. Additionally, sodium was detected only for PVDF-DY and PVDF-SF as sodium is present only in these two dyes but not in MB dye. Very little amounts of chlorine and nitrogen could be registered for the PVDF-MB membrane. These results confirmed the fouling cake formation on the surface of the three PVDF fouled membranes by the different dye foulants.

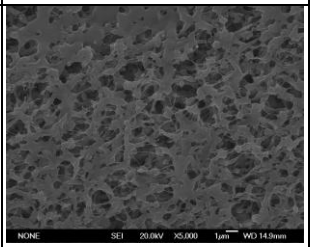
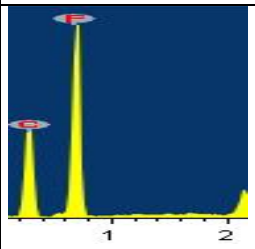
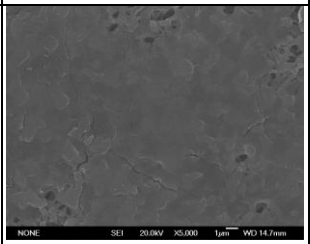
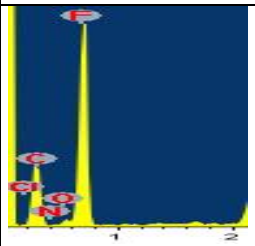
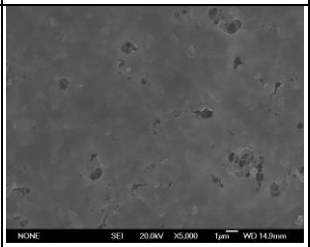
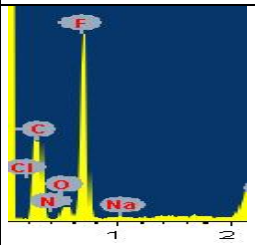
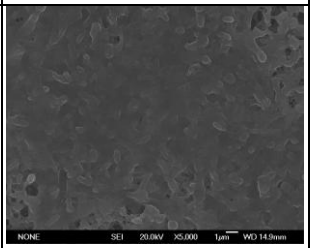
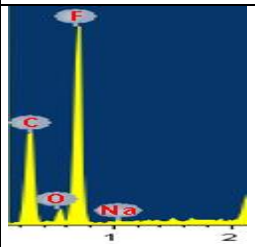
Membranes			EDX Elemental Analysis (wt.%)					
	SEM Images (X5000)	EDX spectrum	C	N	O	F	Na	Cl
PVDF			41.79	0.00	0.00	58.21	0.00	0.00
PVDF-MB			44.40	0.06	2.27	53.28	0.00	0.01
PVDF-DY			38.89	0.00	4.41	58.50	0.07	0.00
PVDF-SF			38.17	0.00	4.84	56.85	0.15	0.00

Figure 6.SEM images (X5000) and EDX elemental analysis of the surface of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dyes (MB, DY and SF).

Analogous elemental analysis was carried out on the cross-section of the SEM images of the pristine and fouled PVDF membranes and the results were presented in Fig. 7. In order to estimate the depth of the fouling phenomenon, two sections of 10 μm thickness each were considered (i.e. a top 10 μm cross-section corresponding to the top layer of the membrane in contact with the dye solution and a middle cross-section corresponding to 10 – 20 μm inside the membrane). EDX analysis was also performed in deeper cross-sections but no Cl, Na and N could be registered. This might be due to the fact that their amounts were below the detection limit of the EDX analyser. As can be seen in Fig. 7, nitrogen could not be detected in any sample due to its low molecular weight and very small amount in the PVDF-MB and PVDF-DY samples. Chlorine was detected only at the top cross-section of the PVDF-MB membrane. For both PVDF-DY and PVDF-SF membranes, sodium was detected even at their middle cross-sections. Interestingly, in all fouled membrane samples, oxygen was registered in the middle cross-section and its amount is higher near the top membrane surface. These results confirmed that the three dyes penetrated inside the membrane pores but much less for the anionic SF dye (i.e. the relative amounts of sodium and oxygen inrelation to carbon were the lowest due to the repulsive forces between SF dye molecules and the membrane matrix as stated previously).

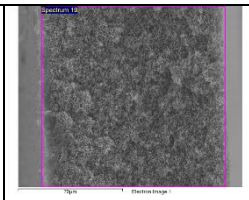
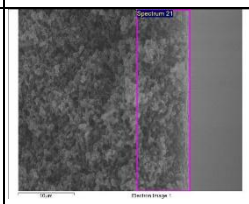
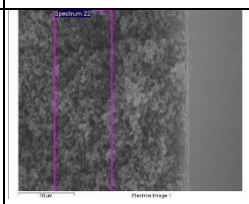
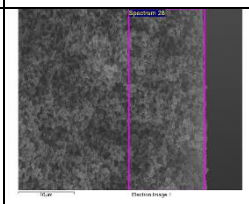
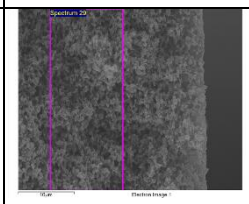
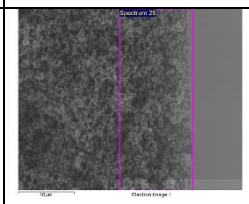
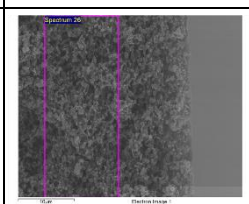
Membrane	SEM Images		EDX Elemental Analysis (wt.%)					
			C	N	O	F	Na	Cl
PVDF	Cross section (X400)		35.42	0.00	0.00	64.58	0.00	0.00
PVDF-MB	Top cross section (X1500)		36.98	0.00	3.32	59.6	0.00	0.10
	Middle cross section (X1500)		35.94	0.00	2.00	62.06	0.00	0.00
PVDF-DY	Top cross section (X1500)		36.11	0.00	3.04	60.78	0.08	0.00
	Middle cross section (X1500)		35.46	0.00	2.05	62.40	0.09	0.00
PVDF-SF	Top cross section (X1500)		36.85	0.00	3.09	59.82	0.24	0.00
	Middle cross section (X1500)		35.01	0.00	1.68	63.27	0.04	0.00

Figure 7. Cross-section SEM images of the top and middle layers and their corresponding EDX elemental analysis of the pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions .

Figure 8 shows the 3D AFM images of the pristine and fouled PVDF membranes with MB, DY and SF dye solutions. AFM images revealed that the surfaces of all membranes exhibited smooth nodule-like and valley-like structures. The bright peaks represented nodules while the dark depressions (i.e. valleys) were pores. The obtained roughness parameters (R_q, R_a, R_{max} and Z range) from the 3D AFM images were summarized in Table 4. The pristine PVDF membrane exhibited rougher surface than the fouled membranes. The Z range representing the difference in height of peak-to-valley was 1016 nm for the pristine PVDF membrane and much less for the fouled PVDF membranes (771 nm for PVDF-MB, 529 nm for PVDF-DY and 509 nm for PVDF-SF). A similar behaviour was observed for the other roughness parameters. The highest average roughness, R_a, was obtained for the pristine PVDF membrane (120 nm) whereas the lowest R_a value (59 nm) was registered for the PVDF-SF membrane attributed mainly to the more propensity of the anionic SF dye to form dye-dye structure on the membrane surface instead of within the membrane pores. In contrast, for the cationic dyes, these results were due to their adsorption and accumulation at the valleys inducing pore blockage or its reduction and rendering the membrane surface smoother compared to that of the pristine membrane. It must be pointed out that the reduction of the surface roughness is in agreement with the obtained water contact angle of the fouled membranes since a smoother surface resulted in a lower θ_w value following Cassie and Baxter model [36] (i.e. the larger the fraction of air pockets due to the high roughness, the greater the apparent contact angle). Therefore, the reduction of θ_w of the fouled membranes was due to both the fouling layer and to the decrease of the roughness parameters.

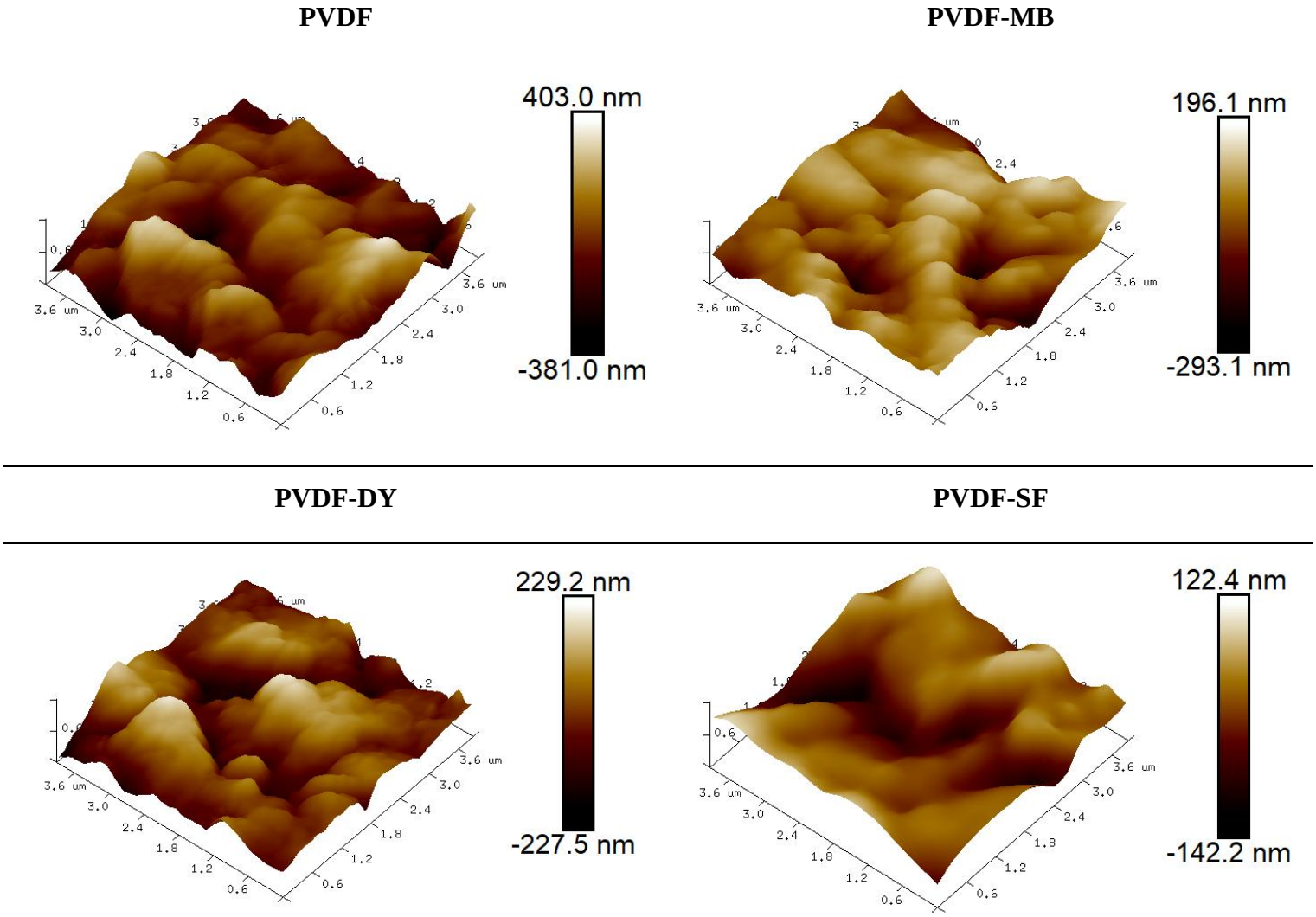


Figure 8.3D AFM images of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes after DCMD experiments with the three dye solutions.

Table 4. Structural characteristics (thickness, δ; water contact angle, θ_w; mean pore size, d_p; minimum pore size, $d_{p,min}$; maximum pore size, $d_{p,max}$; roughness parameters: R_q, R_a, R_{max} and Z range) of pristine PVDF and fouled (PVDF-MB, PVDF-DY, PVDF-SF) membranes in DCMD with different dyes.

Membranes	δ (μm)	θ_w (°)	$d_{p,min}$ (nm)	d_p (nm)	$d_{p,max}$ (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_{max} (nm)	Z Range (nm)
PVDF	118 ± 4	127.2 ± 0.3	384	499 ± 3	727	153 ± 22	120 ± 14	925 ± 72	1016 ± 52
PVDF_MB	121 ± 3	102.4 ± 0.9	362	474 ± 4	711	103 ± 9	80 ± 7	732 ± 45	771 ± 32
PVDF_DY	119 ± 3	96.5 ± 0.2	345	480 ± 4	711	78 ± 5	64 ± 7	502 ± 16	529 ± 22
PVDF_SF	119 ± 2	88.5 ± 0.5	363	484 ± 5	703	74 ± 6	59 ± 5	422 ± 32	509 ± 46

3.3. Long-term DCMD experiment

As stated earlier, long-term DCMD experiments were carried out for six days at a feed temperature of 343.15 K, permeate temperatureof 293.15 K and a stirring rate of 500 rpm. Separated dye aqueous solutions (MB, DY and SF) as well as a model textile wastewater solution (see Table 3) were used as feed. Figures 9A and 10 show the permeate flux decline with time for each dye solution and for the model solution, respectively.The initial permeate flux was around 21.7 ± 0.4 kg/m^{2}h. As can be seen in Fig. 9A the decay of the permeate flux depended on the type of dye solution although the same initial dye concentration in the feed aqueous solutions was considered. In order to quantify this decrease, the permeate flux decline (*FD*) was defined as the relative difference (in %) between the permeate flux at a given DCMD operating time (J_t) and the initial permeate flux (J_0)

$$FD = \left(1 - \frac{J_t}{J_0}\right) 100 \qquad (5)$$

Table 5. Initial permeate flux (J_0), irreversible fouling index (*FI*) and final permeate flux decline (FD_f) obtained for long-term DCMD experiments.

Dye solution	J_0 (kg/m^{2}h)	*FI* (%)	FD_f(%)
MB	21.8 ± 0.6	15.6 ± 1.2	14.8 ± 1.2
DY	21.2 ± 0.4	7.8 ± 1.3	5.7 ± 1.2
SF	21.7 ± 0.4	12.7 ± 1.6	10.9 ± 1.2
Model	21.9 ± 0.4	8.7 ± 1.6	9.8 ± 1.2

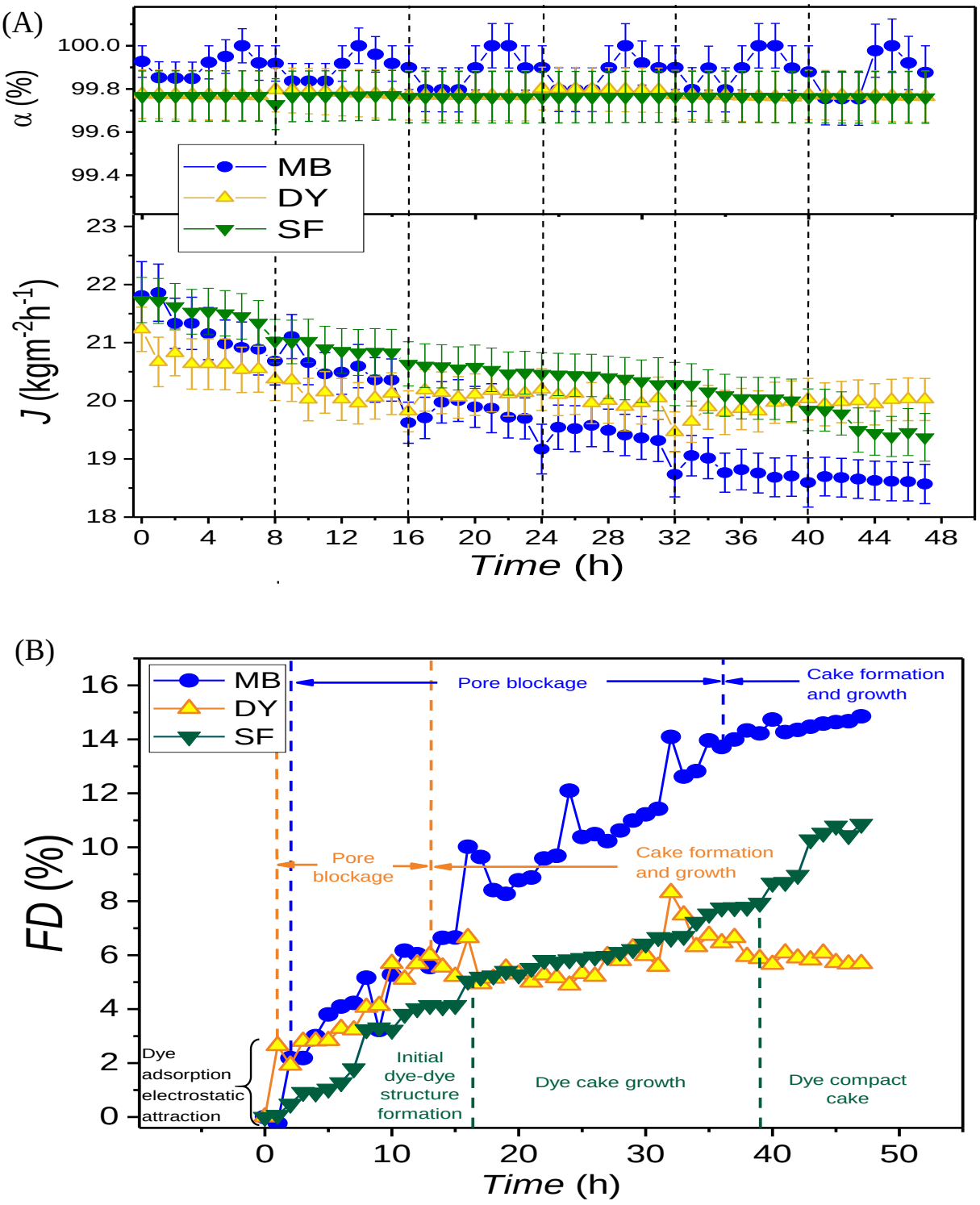


Figure 9. Long-term DCMD experiments performance: (A) permeate flux (*J*) and separation factor (*α*), and (B) permeate flux decline (*FD*), as a function of time for Maxillon Blue 5G (MB), Drimarene yellow K-2R (DY) and Sodium Fluorescein (SF) at ω = 500 rpm, T_f = 343.15K, T_p =293.15 K and C_f = 20 mg/L.

The *FI* and final *FD* values summarized in Table 5 indicated that both decreased in the order PVDF-MB > PVDF-SF > PVDF-DY. In other words, the lowest *FI* and *FD* values corresponded to DY dye solution. This was due to both partial pore blockage or pore reduction that induced a considerable permeate flux decline up to about 13 h of DCMD operation (i.e. DY has a higher molecular weight) and to the subsequent more compacted cake formed by the strong aggregation of DY molecules, which contains both positively and negatively charged groups resulting in a higher final water vapour transport resistance compared to the other dyes. By a simple flushing of water, this formed cake could be partially removed resulting in a low fouling index (*FI*). Similarly, as can be seen in Fig. 9B, due to the attractive force between the cationic MB dye and the membrane matrix, the first drop of the permeate flux was attributed to the high dye adsorption on the pristine PVDF membrane surface and in the membrane pores (i.e. partial pore blockage) up to about 36 h of DCMD operation due to its smaller molecular weight compared to the cationic DY dye. After that, a subsequent cake was formed. However, the observed trend of *FD* evolution with DCMD operation time of the anionic SF dye was quite different from the other two cationic dyes. Due to the repulsive force between SF dye molecules and the membrane matrix, a gradual and low initial permeate flux decline was detected for this dye up to about 17 h of DCMD operation corresponding to the initial formation of dye-dye flake structure on the membrane surface, followed by a cake formation and growth up to about 39 h of DCMD operation and a subsequent more compacted cake formed by multiple layers of aggregated dyes over time. In addition, high separation factors (α) were achieved (> 99.73 %) as can be seen in Fig. 9A confirming much less wetting and penetration of the three dyes throughout all the membrane pores.

The permeate flux decline, *FI* and *FD* values for the model solution were almost similar to those of each dye solution (Table 5). The *FI* and *FD* values for the model solution were higher than those obtained for the DY dye solution but lower than those of the MB and SF dye solutions. These indicated that the salts present in the model solution did not affect significantly the permeate flux or fouling phenomenon. It is worth quoting that the total concentration of dyes in

the model solution (21 mg/L, see Table 3) was quite similar to the concentration of each dye in its corresponding solution (20 mg/L). For the model textile wastewater solution, instead of using the rejection factor (Eq. 2), the mean permeate absorbance at the three wavelengths characteristic of each dye as well as the permeate electrical conductivity are shown in Fig. 10. No significant absorbance value was detected for the permeate and the average electrical conductivity was maintained below 7.3 μS/cm (i.e. average value: 6.98 ± 0.27 μS/cm). Therefore, the above mentioned results indicated that DCMD is a good option for the treatment of dyeing wastewaters.

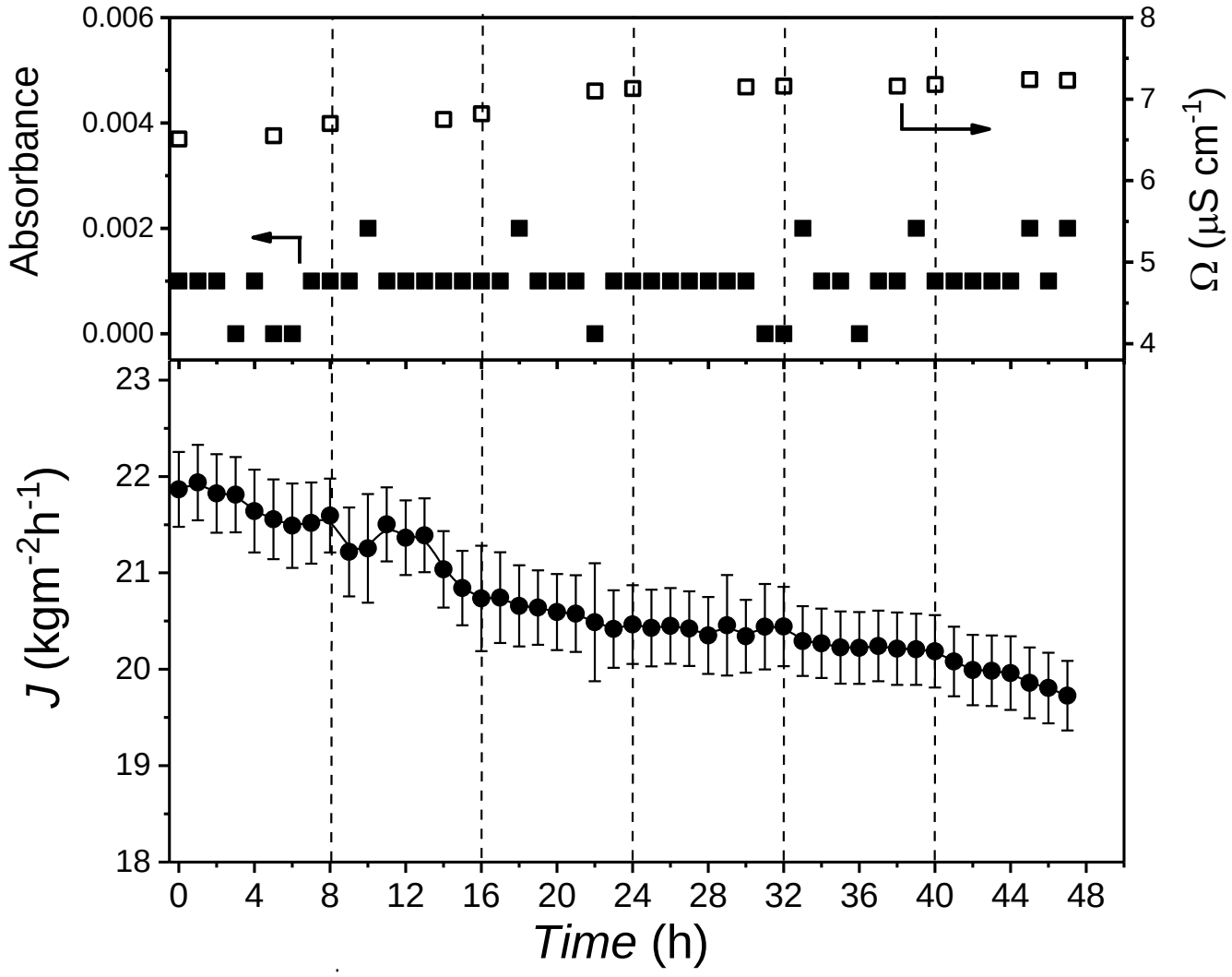


Figure 10. Long-term DCMD experiments performance, permeate flux (J), mean permeate absorbance at the three wavelengths (A_λ) and permeate electrical conductivity (Ω) as a function of time for the model solution at ω = 500 rpm, T_f = 343.15K and T_p=293.15 K.

Conclusion

Direct contact membrane distillation (DCMD) was used for the treatment of both cationic (MB, DY) and anionic (SF) dyes solutions using a commercial PVDF membrane. It was observed that different fouling mechanisms were established for each type of dye.

The lowest flux reduction factor (*FRF*) was observed for the anion SF dye solution due to the weak interaction between this dye and the negatively charged PVDF membrane matrix. The highest *FRF* values were detected for the DY solution due not only to its electrostatic attraction with the membrane material and the subsequent pore blockage/reduction but also to the aggregation of DY molecules, which contained both positively and negatively charged groups.

Not only dyes molecules were adsorbed on the membrane surface as confirmed by SEM-EDX and AFM analysis together with water contact angle measurements, but also they penetrated inside the membrane pores as indicated by SEM-EDX and porometry analysis. A decrease of the membrane pore size was detected for the fouled membranes following the order PVDF > PVDF-SF > PVDF-DY > PVDF-MB. The anionic dye (SF) was much less prone to penetrate into the pores due to the repulsive forces with the membrane matrix leading to the formation of a dye-dye flake structure on the membrane surface and the subsequent fouling cake. On the other hand, DY and MB molecules were adsorbed easily onto the membrane matrix due to the involved attractive forces and hydrogen bonding between the electron-donating nitrogen atoms of the MB and DY dyes. Due to the bigger molecular weight of DY molecules, which contained both positively and negatively charged groups, their penetration inside the membrane pores were more difficult than the cationic MB dye molecules.

High initial permeate flux decline (*FD*) values were detected for the cationic MB and DY dyes due to the involved attractive forces and high adsorption to the membrane matrix. Due to the greater molecular weight of DY dye and to its positively and negatively charged groups, a cake formed quickly by the strong aggregation of DY molecules on the membrane surface after a partial pore

blockage/reduction. By a simple flushing of water, this cake could be partially removed resulting in a low fouling index (*FI*). Comparatively, MB dye cake formed later after a partial pore blockage/reduction due to its smaller molecular weight. In contrast, because of the repulsive forces between SF dye molecules and the membrane matrix, a gradual and lower initial permeate flux decline was detected due firstly to an initial formation of dye-dye flake structure on the membrane surface, followed by a cake formation and growth over time to a more compacted multiple layered cake.

High separation factors (α) were achieved (> 99.73 %) confirming much less wetting and penetration of the three dyes throughout the membrane pores. Based on the treatment of the model textile wastewater solution, it was confirmed that DCMD is a good option for the treatment of dyeing wastewaters.

Conclusion générale.

La distillation membranaire (MD) est considérée comme une technologie prometteuse pour le traitement des effluents de textiles, car ce procédé membranaire présente des avantages particuliers par rapport aux autres procédés membranaires.

Cette étude a porté sur l'application du DCMD pour le traitement des eaux résiduaires de textile. La première partie de cette étude a concerné le traitement des échantillons d'eaux usées de textiles qui ont été préparées à l'échelle du laboratoire à partir de trois colorants différents (Bleu Maxilon 5G, Jaune Drimarene K-2R et le Sodium Fluorescent) en dissolvant 20 mg/L de poudre de colorant dans de l'eau distillée. Une membrane commerciale en polyfluorure de vinylidène (PVDF, Millipore, avec une taille moyenne de pores de 0,22 μm, une épaisseur de 125 μm et une porosité de 70%) a été utilisée. Les résultats ont montré un facteur de séparation très élevé (>99.73%) et une bonne performance de rejet, ce qui confirme que le mouillage et la pénétration des trois colorants dans les pores de la membrane sont beaucoup moins importants.

Dans la deuxième partie de cette étude et en vue d'étudier le colmatage, des expériences à long terme ont été menées pendant six jours à une température d'alimentation de 343,15 K, une température de perméat de 293,15 K et un taux d'agitation de 500 tr/min. Des solutions aqueuses de colorants séparés ainsi qu'une solution modèle d'eaux usées textiles contient les trois colorants ont été utilisés comme alimentation. Les résultats montrent une diminution du flux de perméat avec le temps pour toutes les solutions de colorants préparée. Le flux de perméat initial était d'environ 21,7 ± 0,4 kg/m2h et la chute du flux de perméat a varié selon le type de la solution colorante, par ailleurs la concentration initiale du colorant dans toutes solutions aqueuses d'alimentations était la même (20 mg/L).

Par ailleurs, une étude approfondie des propriétés structurelles et morphologiques des membranes PVDF vierges et colmatées a été réalisée à l'aide de différentes techniques de caractérisation : L'épaisseur de la membrane a été

mesurée avec un micromètre numérique, L'angle de contact (θw) de chaque échantillon a été mesuré à une température ambiante (23°C) par un système optique informatisé CAM100 et équipé d'une caméra CCD, La taille moyenne des pores et leur distribution ont été déterminées à l'aide du poromètre (POROLUX™ 100, Poromètre), La morphologie de surface ainsi que la morphologie transversale des membranes en PVDF vierges et colmatés ont été examinées par le microscope électronique à balayage (MEB) et Microscope à force atomique (MFA). Les résultats de caractérisations ont montré que la membrane PVDF colmatée était recouverte d'un dépôt de colmatage non homogène chose qui a expliqué la diminution du flux de perméat avec le temps.

Cette étude a montré que le colmatage dans la MD causé par le traitement des eaux usées de textile est un phénomène compliqué et doit être étudié de façon plus approfondie. En revanche, la MD montre un bon potentiel pour les expériences de longue durée et la performance de la membrane peut être récupérée avec un simple nettoyage avec de l'eau distillée. Généralement les résultats ont révélé que la MD est une technologie alternative prometteuse pour les eaux usées de textile qui ont généralement une température élevée. Toutefois, il faudrait envisager d'améliorer davantage les propriétés de la surface de la membrane pour réduire le colmatage et le mouillage de la membrane causés par certains surfactants présents dans les eaux usées de textiles. En résumé, il faudrait mener davantage de recherches et d'études, en particulier sur le mouillage et la réduction de colmatage.

References

[1] F. Banat, S. Al-Asheh, M. Qtaishat, Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation, Desalination, 174 (2005) 87–96.

[2] R. Jiraratananon, R. Sungpet, P. Luangsowan, Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, Desalination, 130 (2002) 177–183.

[3] N.M. Mokhtar, W.J. Lau, A.F. Ismail, The potential of membrane distillation in recovering water from hot dyeing solution, J. Water Process Eng., 2 (2014) 71–78.

[4] M. Alkan, M. Dogan, Y. Turhan, O. Demirbas, P. Turan, Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions, Chem. Eng. J., 139 (2008) 213–223.

[5] A. Criscuoli, J. Zhong, A. Figoli, M.C. Carnevale, R. Huang, E. Drioli, Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation, Water Res., 42 (2008) 5031–5037.

[6] Y.J. Tan, L.J. Sun, B.T. Li, X.H. Zhao, T. Yu, N. Ikuno, K. Ishii, H.Y. Hu, Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand, Desalination, 419 (2017) 1–7.

[7] N. Nikooe, E. Saljoughi, Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution, Appl. Surf. Sci., 413 (2017) 41–49.

[8] E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt, Sep. Purif. Technol., 129 (2014) 96–105.

[9] S. Kertèsz, J. Cakl, H. Jiránková, Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment, Desalination, 343 (2014) 106–112.

[10] M. Khayet, T. Matsuura, Membrane distillation: Principles and aplication, Elsevier, Netherlands, 2011.

[11] M. Essalhi, M. Khayet, Surface segregation of fluorinated modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation, J. Membr. Sci., 417–418 (2012) 163–173.

[12] F. Li, J. Huang, Q. Xia, M. Lou, B. Yang, Q. Tian, Y. Liu, Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants, Sep. Purif. Technol., 195 (2018) 83–91.

[13] V. Calabo, E. Drioli, F. Matera, Membrane Distillation in the textile wastewater treatement Desalination, 83 (1991) 209–224.

[14] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination, 78 (1990) 257–277.

[15] A.K. An, J. Guo, S. Jeong, E.J. Lee, S.A.A. Tabatabai, T. Leiknes, High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation, Water Res., 103 (2016) 362–371.

[16] A.K. An, J. Guo, E.J. Lee, S. Jeong, Y. Zhao, Z. Wang, T. Leiknes, PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation, J. Membr. Sci., 525 (2017) 57–67.

[17] N.M. Mokhtar, W.J. Lau, A.F. Ismail, S. Kartohardjono, S.O. Lai, H.C. Teoh, The potential of direct contact membrane distillation for industrial textile wastewater treatment using PVDF-Cloisite 15A nanocomposite membrane, Chem. Eng. Res. Des., 111 (2016) 284–293.

[18] M. Laqbaqbi, J.A. Sanmartino, M. Khayet, C. García-Payo, M. Chaouch, Fouling in membrane distillation, osmotic distillation and osmotic membrane distillation Appl. Sci., 7 (4) (2017) 334.

[19] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil, C. Fernandez-Pineda, Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, J. Colloid Interface Sci., 230 (2000) 420–431.

[20] D.R. Manenti, P.A. Soares, A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, R.A.R. Boaventura, R. Bergamasco, V.J.P. Vilar, Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment, Chem. Eng. J., 266 (2015) 203–212.

[21] P.A. Soares, M. Batalha, S.M. Souza, R.A. Boaventura, V.J. Vilar, Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater, J. Environ. Manage., 152 (2015) 120–131.

[22] J. Li, D. Wang, D. Yu, P. Zhang, Y. Li, Performance and membrane fouling in an integrated membrane coagulation reactor (IMCR) treating textile wastewater, Chem. Eng. J., 240 (2014) 82–90.

[23] M. Marcucci, I. Ciabatti, A. Matteucci, G. Vernaglione, Membrane technologies applied to textile wastewater treatment, Ann. N.Y. Acad. Sci., 984 (2003) 53–64.

[24] M. Brik, P. Schoeberl, B. Chamam, R. Braun, W. Fuchs, Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, Process Biochem., 41 (2006) 1751–1757.

[25] J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, E. Drioli, Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review, J. Environ. Manage., 147 (2015) 55–72.

[26] E.Ü. Deveci, N. Dizge, H.C. Yatmaz, Y. Aytepe, Integrated process of fungal membrane bioreactor and photocatalytic membrane reactor for the treatment of industrial textile wastewater, Biochem. Eng. J., 105 (2016) 420–427.

[27] C. Fersi, L. Gzara, M. Dhahbi, Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes, Desalination, 244 (2009) 321–332.

[28] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat, T. Nuyut, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, J. Environ. Manage., 91 (2010) 918–926.

[29] M. Essalhi, M. Khayet, Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 2. Theoretical analysis, polarization effects and thermal efficiency, J. Membr. Sci., 433 (2013) 180–191.

[30] M. Essalhi, M. Khayet, Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation, J. Membr. Sci., 454 (2014) 133–143.

[31] L. García-Fernández, M.C. García-Payo, M. Khayet, Effects of mixed solvents on the structural morphology and membrane distillation performance of PVDF-HFP hollow fiber membranes, J. Membr. Sci., 468 (2014) 324–338.

[32] M. Khayet, M.C. García-Payo, F.A. Qusay, K.C. Khulbe, C.Y. Feng, T. Matsuura, Effects of gas gap type on structural morphology and performance of hollow fibers, J. Membr. Sci., 311 (2008) 259–269.

[33] M. Khayet, Membrane surface modification and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle measurements, Appl. Surf. Sci., 238 (2004) 269–272.

[34] Y. Peng, Y. Dong, H. Fan, P. Chen, Z. Li, Q. Jiang, Preparation of polysulfone membrane via vapor-induced phase separation and simulation of direct contact membrane distillation by measuring hydrophobic layer thickness, Desalination, 316 (2013) 53–66.

[35] B. Ali, B. Raja, H. Amor, A.-T.B. Salah, Fluoride removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation: theoretical and experimental studies, Environ. Sci. Pollut. Res., 21 (2014) 10493–10501.

[36] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, Trans. Faraday Soc, 40 (1944) 0546-0550.

Annexe

Les images MEB de la section transversale de la membrane colmatée qui sont présentées dans les tableaux 1 ont été prises après 48 heures d'expérience. Les images ont montré que les membranes colmatées étaient recouvertes d'un colmatage irrégulier et d'une population claire de particules accumulées dans les pores de la membrane.

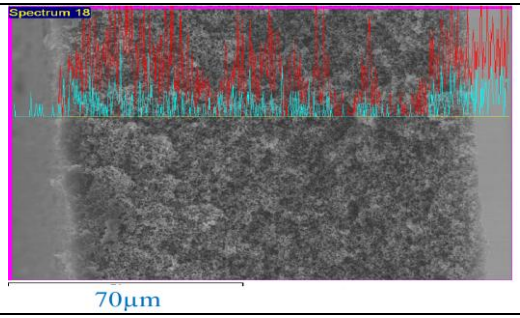
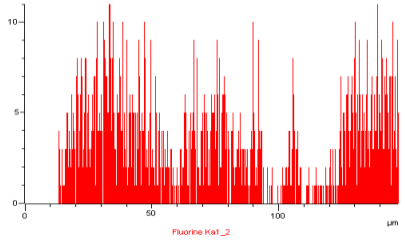
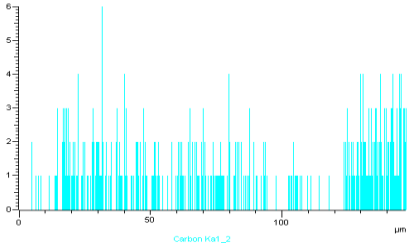
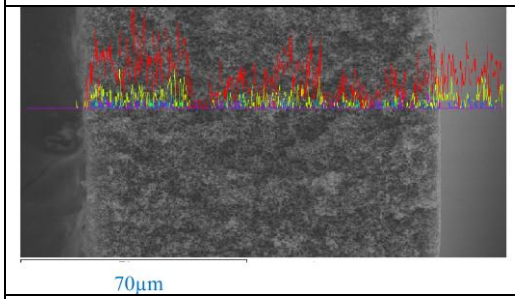
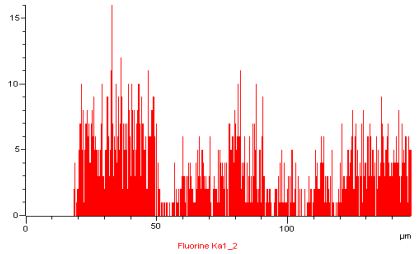
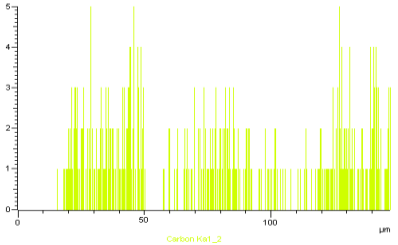
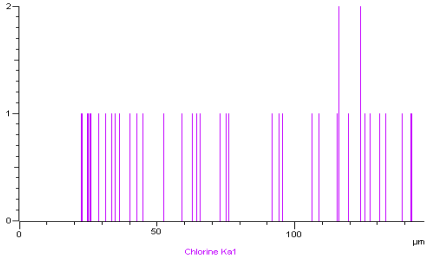
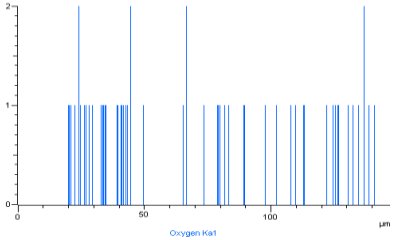
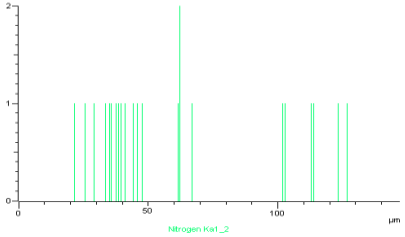
PVDF_New	**× 2000**	Fluorine	Carbon
			
PVDF_Colmatée	**× 2000**	Fluorine	Carbon
			
	Chlorine	Oxygen	Nitrogen
			

Tableau1 : Des images SEM en coupe transversale de la membrane PVDV_New et de la membrane colmatée PVDF_Colmatée avec des spectres EDS de carbone, fluor, oxygène, chlore et azote dans la section transversale de la membrane.

1. Illustration schématique du colmatage organique et inorganique

a) Colmatage inorganique :

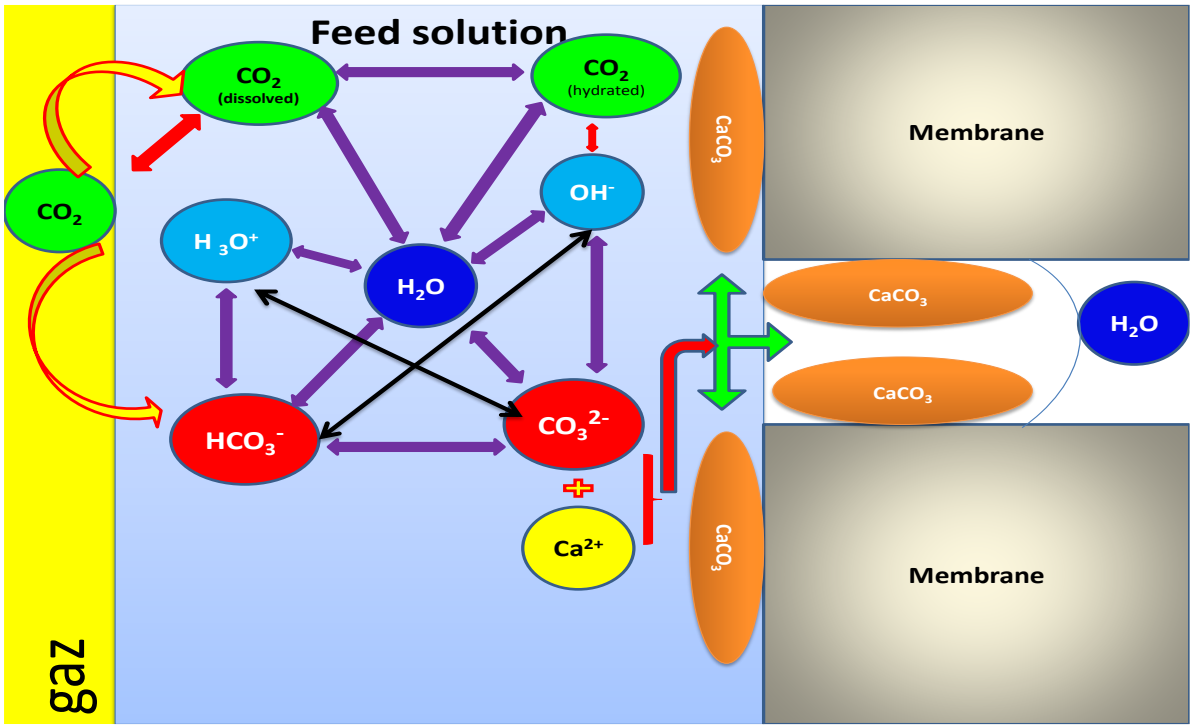


Figure.1. Représentation schématique des équilibres chimique au niveau des interfaces membrane- solution d'alimentation

b) Colmatage organique :

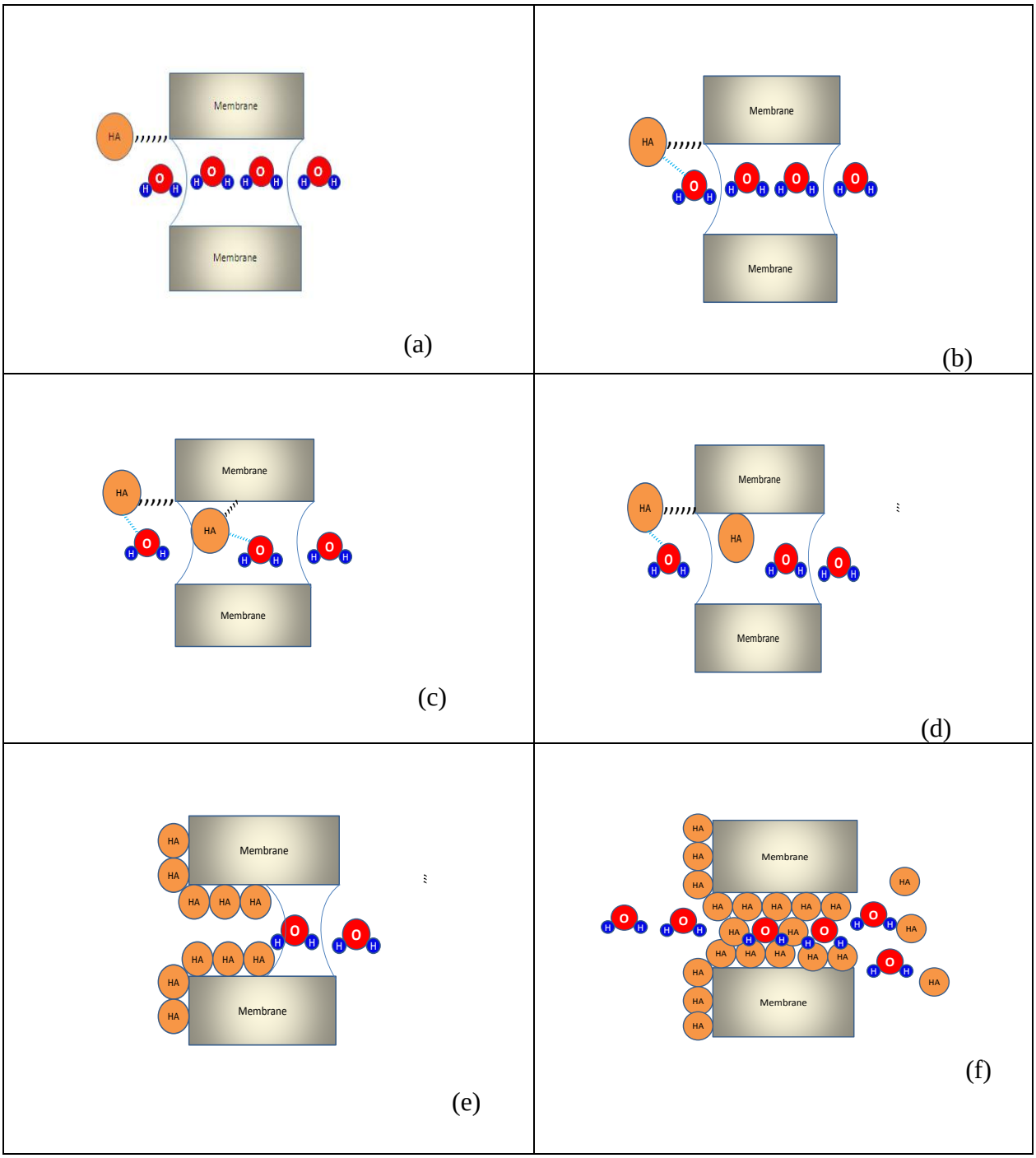


Figure 2. Illustration shématique du mécanisme d'adsorption-désorption pour la migration de l'acide humique (HA) à travers un pore membranaire. Le procédé implique (a) l'adsorption de l'HA sur la surface de la membrane ; (b) la liaison hydrogène entre l'eau et l'HA ; (c,d) l'affaiblissement de la liaison hydrogène lorsque la vapeur d'eau traverse la membrane ; (e) la ré-adsorption de l'HA sur la membrane et (f) le phénomène de mouillage des pores.

2. Techniques de caractérisation utilisées

La performance de la séparation par distillation membranaire MD est directement liée à la morphologie de la membrane. Par conséquent, une bonne connaissance des différents paramètres de la membrane peut contribuer au bon fonctionnement de la MD. Avant de mener des expériences de MD, diverses techniques doivent être utilisées pour caractériser les membranes afin d'éviter le colmatage et mouillage des pores et d'assurer une grande efficacité de la MD.
En général, les techniques de caractérisation des membranes de la MD sont des méthodes physiques, qui peuvent être divisées en deux principaux groupes :

1. Les techniques liées à la perméabilité membranaire telles que les essais d'écoulement de liquide et de gaz permettant d'obtenir différents paramètres de perméabilité.

2. Les techniques permettant d'obtenir directement les propriétés morphologiques et structurelles des membranes dont entre autres la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM)…

Ces techniques doivent être considérées comme complémentaires afin de mieux comprendre la morphologie et les paramètres liés à la performance.
De plus, la technique de caractérisation relative à la perméabilité de la membrane doit être choisie de manière à ce que la méthode de caractérisation et l'application finale de la membrane soient similaires.

2 .1 Essai de perméabilité au gaz (Gas Permeation Test (Porometer))

Dans le procédé MD, seule la vapeur est transportée à travers les pores de la membrane. De ce fait, cette technique convient pour déterminer la taille des pores des membranes utilisées en MD. En fait, cette technique a été utilisée pour déterminer non seulement la taille moyenne des pores (dp) mais aussi la porosité effective (εe) définie comme le rapport entre la porosité et la longueur effective des pores qui prend en compte la tortuosité des pores de la membrane.

Cette méthode est simple, il suffit de mesurer uniquement le débit de gaz à travers une membrane poreuse sèche à différentes pressions transmembranaires. On peut employer différents types de gaz comme l'air et l'azote. La pression peut être soit atmosphérique, soit inférieure à la pression atmosphérique. Une des limitations de la méthode de perméabilité au gaz est qu'elle ne permet pas de déterminer la distribution de la taille des pores, ce qui est l'une des caractéristiques importantes de la membrane utilisée en MD.



Poromètre à écoulement capillaire de pointe

2 .2 Méthode d'écoulement humide/sec (Wet/Dry Flow Method)

Le test combiné de point de bulle et de perméabilité aux gaz est connu sous le nom de la méthode d'écoulement humide/sec (Wet/Dry Flow Method) ou méthode de déplacement de liquide et peut être utilisé pour déterminer la taille maximale des pores, la taille moyenne des pores et la distribution des tailles des pores de la membrane. Divers autres noms ont également été utilisés pour décrire cette méthode qui implique le déplacement d'un liquide à partir de la membrane en contact avec le liquide à l'aide d'un gaz purifié. En premier lieu, le taux de perméabilité du gaz est mesuré à travers une membrane sèche.

Généralement, on observe une ligne droite entre le taux de perméabilité du gaz et la différence de pression transmembranaire, comme illustré à la figure 3. Ensuite, la membrane est mouillée par un liquide à faible tension superficielle tel que l'alcool isopropylique (IPA), qui est supposé remplir tous les pores et de

nouveau le taux de perméabilité au gaz est mesuré en augmentant la pression transmembranaire. Dans ce cas, la relation entre le flux de gaz et la pression transmembranaire appliquée n'est pas linéaire car les pores de la membrane sont remplis par un liquide mouillant.

Le test du point de bulle permet de mesurer le diamètre du plus grand pore de la membrane. Cependant, lorsque le pore est petit, une pression extrêmement élevée est nécessaire, ce qui peut faire déformer la structure du pore de la membrane. Quand la pression augmente, elle atteint un point où elle peut dépasser la tension superficielle du liquide mouillant au niveau des grands pores et évacuera le liquide en dehors de ces pores. Ce point est ce que nous appelons le point de bulle. A des pressions transmembranaires inférieures au point de bulle, les pores restent remplis de liquide mouillant et le flux gazeux est pratiquement nul. Au-dessus du point de bulle, le débit de gaz continue à augmenter avec l'augmentation de la pression car les pores les plus petits s'ouvrent progressivement avec l'augmentation de la pression jusqu'à ce que tous les pores deviennent vides à la pression qui correspond a la taille minimum de pores. La différence de pression appliquée en amont dépend donc de la taille des pores de la membrane. Les deux tests, humide et sec, doivent être effectués à la même température, généralement à la température ambiante, tout en maintenant le côté aval du système sous la pression atmosphérique.

Comme le montre la Figure 3, la courbe générée est généralement en forme de S.
Il est intéressant de noter que la taille moyenne des pores obtenue par les deux méthodes de mesure, à savoir la méthode de perméabilité au gaz et la méthode d'écoulement humide /sec, est légèrement différente. Le rapport entre le rayon des pores déterminé par la méthode de perméabilité au gaz et celui déterminé par la méthode d'écoulement humide/ sec varie entre 0,8 et 1,3.

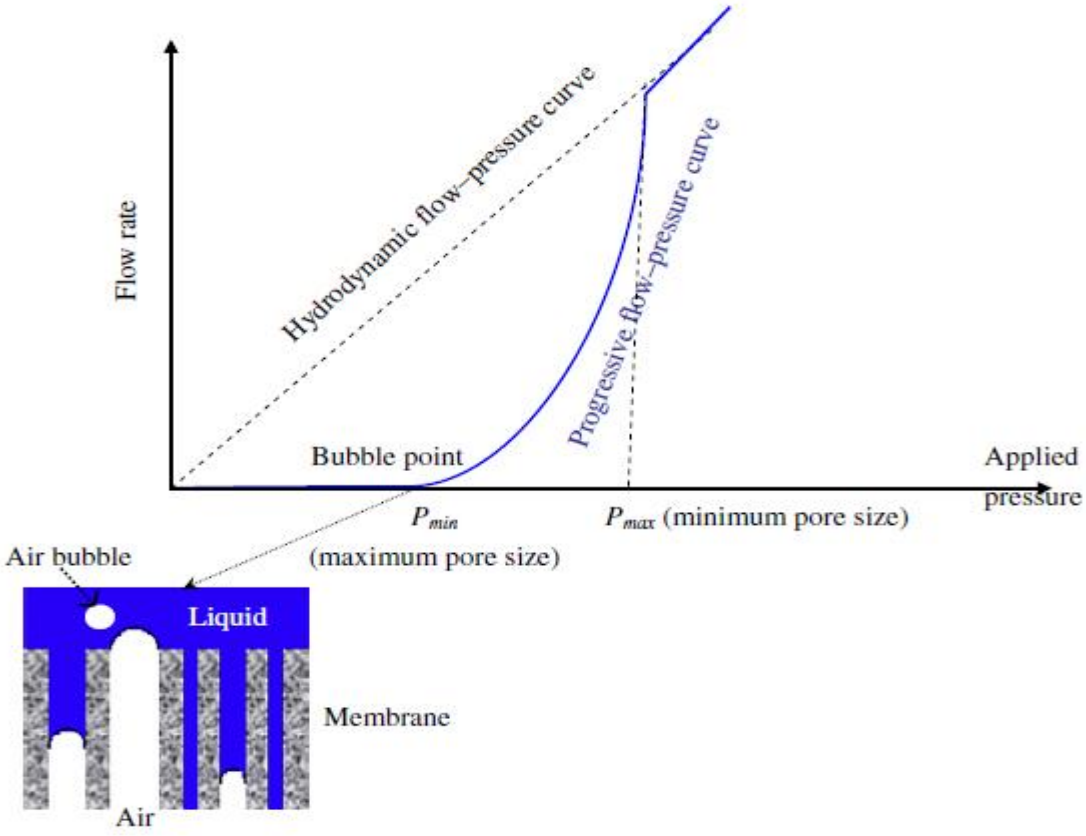


Figure. 3 : Représentation schématique du point de bulle correspondant à la taille maximale des pores et courbe de pression typique du flux de gaz obtenue par la méthode d'écoulement humide/sec (Wet/Dry Flow Method).

2 .3 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument qui produit des images d'un échantillon en balayant sa surface avec un faisceau électronique focalisé. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie de surface et la composition de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est analysé selon un modèle de balayage et la position du faisceau est combinée à l'intensité du signal détecté pour produire une image. Pour le MEB le plus courant, les électrons secondaires émis par les atomes excités par le faisceau d'électrons sont détectés par un détecteur Everhart-Thornley. Le nombre d'électrons secondaires qui peuvent être détectés, et ainsi l'intensité du signal, dépendent, entre autres, de la topographie des échantillons. Le MEB peut avoir une résolution supérieure à 1 nanomètre.

Le MEB a été utilisé dans nos différentes études MD pour étudier les phénomènes de colmatage. Avant chaque teste de MEB, les échantillons doivent être congelés avec de l'azote liquide et ensuite fragmentés pour obtenir des petites échantillons. Un des inconvénients de cette technique est que le revêtement par un métal lourd (l'or en générale), qui est nécessaire pour la préparation de l'échantillon donne certains défauts et risque d'endommager l'échantillon à étudier.



Microscope électronique à balayage (MEB)

2 .4 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une nouvelle technique à haute résolution qui permet d'étudier la morphologie de la surface membranaire jusqu'à l'échelle du nanomètre. Son principal avantage par rapport à la microscopie électronique est qu'aucune préparation préalable des échantillons n'est nécessaire. L'AFM permet d'obtenir directement les images topographiques tridimensionnelles de la surface membranaire (c'est-à-dire les surfaces supérieure et inférieure des membranes planes, les surfaces internes et externes des membranes en fibres creuses) ainsi que leurs section transversales et la taille des pores avec une résolution pouvant atteindre le niveau atomique.

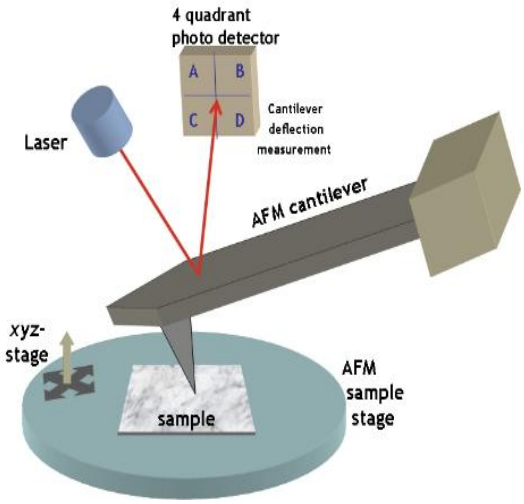
Les images AFM peuvent être obtenues en différents endroits de chaque échantillon membranaire à température ambiante en utilisant, par exemple, le Nanoscope III équipé du scanner 1553D (Digital Instruments Inc.). Seuls de petits morceaux d'environ 0,5 cm × 0,5 cm de surface sont suffisants. Pour une analyse comparative adéquate, il est recommandé d'utiliser la même sonde pour scanner toutes les surfaces de membrane et toutes les images capturées doivent être traitées de la même manière.

L'AFM peut être utilisée dans un certain nombre de modes différents : mode contact, mode sans contact… etc. La taille moyenne des pores, la distribution de la taille des pores, la porosité de surface ainsi que les paramètres de rugosité peuvent être déterminés par un seule analyse.

Le logiciel AFM permet de déterminer quantitativement les pores ou les nodules en utilisant les images en conjonction avec les profils de lignes enregistrés numériquement.

Pour déterminer la taille et la distribution moyennes des pores, il faut mesurer au moins 30 pores sur chaque échantillon membranaire en examinant les profils de lignes sur les images AFM dans les différents endroits de l'échantillon à étudier. Les paramètres de rugosité dépendent de la courbure, de la taille de la pointe AFM, de la zone balayée et du traitement des données des surfaces capturées.





Microscopie à force atomique (AFM)

2 .5 Pression d'entrée du liquide (Liquid entry pressure)

Le mouillage des pores peut se produire et la qualité de l'eau produite peut se détériorer si la pression hydrostatique transmembranaire appliquée dépasse la pression d'entrée du liquide (LEP) de la solution aqueuse d'alimentation. La LEP est la pression minimale requise pour que la solution aqueuse pénètre dans les pores secs de la membrane.

Les membranes capillaires ou à fibres creuses sont d'abord placées dans des modules tubulaires en acier inoxydable, tandis que les membranes en tôle plate sont placées dans une cellule en acier inoxydable. Pour les membranes planes, on place la membrane entre la chambre supérieure, (le côté alimentation) qui est rempli de la solution liquide à traiter, et la chambre inférieure (le côté perméat) qui est relié à un débitmètre numérique.

On applique d'abord une faible pression d'environ 0,3 × 10^5 Pa sur la solution d'alimentation pendant au moins 10 minutes, puis on augmente progressivement la pression jusqu'à faire apparaitre une première goutte du côté perméat. La pression finale enregistrée pour faire apparaitre la première goutte est appelée la pression d'entrée liquide LEP. La LEP diminue avec l'augmentation de la taille maximale des pores de la membrane.

2 .6 L'angle de Contact avec l'eau (Water Contact angle)

Les angles de contact avec l'eau des membranes sont mesurés à 25°C au moyen d'un appareil de mesure optique CAM 100 équipé d'une caméra CCD, d'un capteur d'image et d'un logiciel d'analyse d'images.Les angles de contact avec l'eau sont obtenus en plaçant l'extrémité de la seringue près de la surface de l'échantillon membranaire et en appuyant sur la seringue pour produire des gouttelettes constantes avec un volume environ de 2 µl d'eau. Cinq à six gouttes par échantillon et vingt lectures par goutte peuvent être effectuées dans un temps de 1 s. Les valeurs de l'angle de contact sont déterminées par un logiciel informatique. La figure 4 montre des images des angles de contact avec l'eau mesurés des membranes en PVDF.

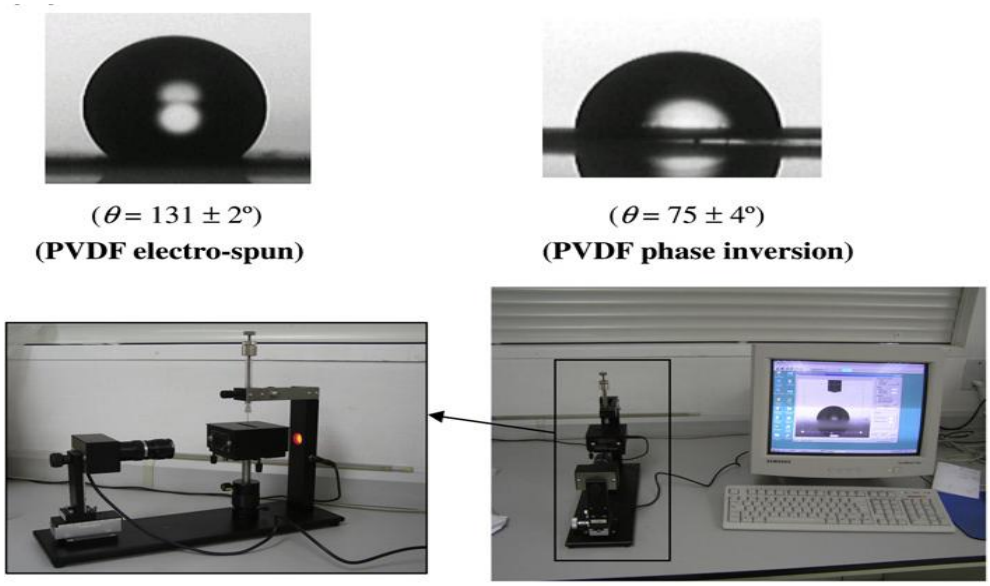


Figure. 4 Les angles de contact avec l'eau mesurés pour deux differents membranes planes en PVDF