

THESE DE MAGISTER

MAZIGHI Ahmed

Thème

DEFLUORURATION DES EAUX
PAR OSMOSE INVERSE
ET ELECTRODIALYSE

Soutenue Publiquement en Octobre 1997
Devant le jury composé de :

- | | | |
|---------------------|------------------------------|--------------|
| - Mr : CH.CHITOUR | Pr.à l'ENP | Président |
| - Mr : N.MAMERI | MC.à l'ENP | Rapporteur |
| - Me : F.BENTAHAR | MC.à l'USTHB | Examinatrice |
| - Me : N.BELHANECHÉ | MC.à l'ENP | Examinatrice |
| - Mr : A.ALIANE | Chargé de recherche au C.D.M | Invité |



تهدف هذه الدراسة إلى تطبيق طرق جديدة عن طريق الفصل الغشائي في ميدان تنحية الفلور من الماء.
لقد انصب اهتمامنا على الأسبوز المعاكس و الإلكترودياليز نظرا لنجاح تطبيقهما في ميدان تحلية مياه البحر و المياه الملحة.
لقد تم تصفية نوعين من المياه، الأول اصطناعي و الثاني أت من الصحراء الجزائرية.

ABSTRACT

The purpose of this study is apply new method of membrane separation to remove fluoride from water.

We interested to reserve Osmosis and Electrolysis, as a techniques recognized by their efficiency in the desalination of seawater and brackish-water.

Two kind of water were treated, synthetic and natural, become from South of Algeria.

RESUME

Le but de cette étude est d'appliquer de nouvelles méthodes de séparation par voie membranaire, dans le domaine de défluoruration des eaux fluorées.

Les techniques utilisées sont l'Osmose inverse et l'Electrodialyse, deux méthodes reconnues par leur efficacité dans le dessalement des eaux de mer et saumâtre.

L'étude est faire sur une eau synthétique fluorée en premier temps, puis sur une eau du sud Algérien dans un deuxième temps.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué en partie au laboratoire de biotechnologies du Département Génie de l'Environnement à l'École Nationale Polytechnique sous la direction de *Mr N. MAMERI*. La deuxième partie a été réalisée au laboratoire d'Agrochimie et Génie des Procédés de séparation à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (*FRANCE*), dirigé par le Professeur *B. BARIOU*.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur *Nabil MAMERI* mon promoteur pour avoir accepté de me guider, orienté et conseiller durant toutes les années de recherche que j'ai passé au sein de son équipe. Je remercie également mon codirecteur de thèse, Monsieur *B. BARIOU* pour m'avoir reçu dans son laboratoire et m'avoir permis d'élaborer l'ensemble de mes expériences sur le pilote d'osmose inverse sans oublier de signaler ses nombreux conseils et recommandations qui m'ont été d'une très grande utilité. Je dois remercier aussi le Professeur *A. MARCHAND*, Enseignant à l'ENSC de Rennes pour son suivi de mon travail expérimental.

J'adresse mes vifs remerciements à l'ensemble des membres de jury qui ont accepté de débattre et juger ce travail. Par ailleurs, je suis très honoré que le Professeur *CHITOUR* préside ce jury et par la présence de Madame *BENTAHAR*, Madame *BELHANACHE* et Monsieur *ALIANE*.

Je remercie par l'occasion l'ensemble du corps enseignant du Département Génie Environnement, et tout particulièrement le Professeur *R. KERBACHI* pour ses conseils et son soutien moral, et j'exprime ma gratitude pour les techniciens, *NOUAR* et *MAHFOUTH* et pour la secrétaire *Lila*.

Mes remerciements s'adressent aux jumeaux *AMOKRANE Ahcène* et *Hocine*, à *Hakim Lounici*, à *Abdelmalek CHERGUI*, à *Mourad AHMED TALEB* et à *Mohamed NEDJIOUI*, pour toute l'aide qui m'ont procuré durant la réalisation de ce travail.

CHAPITRE III CHOIX DES MÉTHODES DE DÉFLUORURATION

III-1	L'osmose inverse	19
III-1-1	Les membranes d'osmose inverse	20
III-1-2	Les modules d'osmose inverse	21
III-1-3	Mécanisme de transfert en osmose inverse	24
III-1-4	Facteurs influençant le traitement par O.I.	25
III-1-5	Application de l'osmose inverse	26
III-2	L'électrodialyse	27
III-2-1	Principe de l'électrodialyse	27
III-2-2	Les membranes d'électrodialyse	27
III-2-3	Les modules d'électrodialyse	29
III-2-4	Fonctionnement d'un électrodialyseur	30
III-2-4-1	Procédé discontinu	30
III-2-4-2	Procédé continu	31
III-2-4-3	Procédé continu à recirculation	31
III-2-5	Influence de quelques paramètres sur le traitement par l'électrodialyse	32
III-2-6	Application de l'électrodialyse	33
	Références bibliographiques	34

CHAPITRE IV ESSAIS DE DÉFLUORURATION PAR OSMOSE INVERSE

IV-1	Détermination de la concentration réelle des espèces ioniques	36
IV-2	Détermination du taux de concentration	43
IV-3	Traitement d'élimination des sulfates sur résine échangeuse d'ions	46
IV-3-1	Généralités sur les échangeurs d'ions	46
IV-3-1-1	Définitions	46
IV-3-1-2	L'échange d'ion dans les résines	46
IV-3-1-3	Capacité d'échange	47
IV-3-1-4	Équilibre entre phase	48
IV-3-1-5	Fonctionnement d'une colonne	49
IV-3-2	Essai d'élimination des sulfates sur une résine anionique	50
IV-3-2-1	Préparation de l'eau synthétique	50
IV-3-2-2	Choix de la résine	51

IV-3-2-3 Dessulfatation sur colonne

IV-3-2-4 Régénération de la résine

IV-4	Passage de l'eau par osmose inverse	58
IV-4-1	Appareillage	58
IV-4-2	Détermination des paramètres de fonctionnement	59
IV-4-3	Passage de l'eau par O.I. sans aucun traitement préalable	62
IV-4-4	Passage de l'eau préalablement traitée sur résine par osmose inverse	63
	Références bibliographiques	66

CHAPITRE V ESSAIS DE DEFLUORURATION DES EAUX PAR ÉLECTRODIALYSE

V-1	Utilisation de l'électrodialyseur à deux compartiments E1	68
V-1-1	Description du pilote	68
V-1-2	Détermination des paramètres de fonctionnement	68
V-1-3	Influence du courant et de la tension	72
V-1-4	Concentration de la saumure	77
V-2	Défluoruration d'une eau du Sud par utilisation d'un électrodialyseur à quatre compartiments E2	79
V-2-1	Description de l'électrodialyseur E2	79
V-2-2	Fonctionnement de l'électrodialyseur E2	81
V-2-3	Composition de l'eau de Débila (El-Oued)	83
V-2-4	Établissement de la courbe de polarisation du l'E2	83
V-2-5	Déminéralisation de l'eau de Débila sur E2 à une intensité constante de 280 mA	84
	Références bibliographiques	91

CONCLUSION 92

ANNEXES

A1	Dosage des ions Fluorures	i
A1	Dosage des sulfates	ii
A3	Composition des eaux de quelques régions du Sud	iv
A4	Programme P1 pour le calcul des concentrations réelles	vi
A5	Programme P2 pour le calcul du taux de concentration	viii

LISTE DES FIGURES

I-1	Zone de contamination par la fluorose en Algérie	6
III-1	L'osmose et l'osmose inverse	20
III-2a	Module plan	21
III-2b	Module tubulaire	22
III-2c	Module spiral	23
III-2d	Module à fibres creuses	23
III-3	Schéma de principe d'un électrodialyseur	28
III-4a	Procédé d'électrodialyse discontinu	30
III-4b	Procédé d'électrodialyse continu	31
III-4c	Procédé d'électrodialyse continu à recirculation	32
IV-1	Organigramme du programme P1	41
IV-2	Organigramme du programme P2	54
IV-3	Isothermes d'échange	49
IV-4	Fonctionnement d'une colonne de résine d'échange ionique	50
IV-5	Courbe d'équilibre de la résine	53
IV-6	Colonne de déminéralisation	54
IV-7	Variation de la concentration des sulfates dans le bac de régénération	56
IV-8	Schéma de principe du pilote d'osmose inverse	58
IV-9	Schéma détaillé du pilote d'osmose inverse	59
IV-10	Effet de la pression sur le flux du perméat	61
IV-11	Évolution de J_e , $(F^-)_R$ et χ_R en fonction du temps	63
IV-12	Évolution de J_e , $(F^-)_R$, $(F^-)_P$ et χ_R en fonction du temps de concentration pour une eau préalablement dessulfatée	64
V-1	Schéma de fonctionnement de l'électrodialyseur E1	69
V-2	Courbe de polarisation d'un électrodialyseur	70
V-3	Courbe de polarisation de l'ED E1 avec l'eau synthétique	71
V-4	Évolution de U en fonction du temps	73
V-5	Évolution de (F^-) dans le diluât au cours du temps	73
V-6	Évolution de la conductivité dans le diluât au cours du temps	74
V-7	Évolution du pH du diluât au cours du temps	74
V-8	Évolution de (F^-) du diluât à U constant	76

V-9	Évolution de I et de U au cours de la déminéralisation pour une tension imposée au départ de 15 V	76
V-10	Évolution de la conductivité et de la turbidité dans la saumure au cours de la déminéralisation	77
V-11	Évolution de (F ⁻) du diluât durant les cinq essais	78
V-12	Assemblage général de l'électrodialyseur E2	80
V-13	Diagramme de circulation dans l'électrodialyseur E2	81
V-14	Mode de fonctionnement d'une cellule d'un électrodialyseur à quatre compartiments	83
V-15	Courbe de polarisation de l'électrodialyseur E2 avec l'eau de Débila	84
V-16	Évolution de I et U au cours de la déminéralisation	85
V-17	Évolution de (F ⁻), de la conductivité et du pH dans le Diluât D1 au cours de la déminéralisation	85
V-18	Évolution de la conductivité et du pH dans le bac de concentration C1 au cours de la déminéralisation	86
V-19	Évolution de U et I au cours de la déminéralisation de 80 litres d'eau de Débila	88
V-20	Évolution de (F ⁻), de la conductivité et du pH dans le bac de dilution D1 au cours de la déminéralisation de 80 litres d'eau de Débila	88
V-21	Évolution du pH, de la conductivité et de la turbidité dans le bac de concentration C1 au cours de la déminéralisation de 80 litres d'eau de Débila	89

LISTE DES TABLEAUX

I-1	Taux d'atteinte par la fluorose dans quelques régions sahariennes	5
I-2	Composition des fruits et légumes en fluorures	7
I-3	Normes américaines concernant la présence des fluorures dans les eaux de boisson	8
IV-1	Différentes constantes d'équilibre	40
IV-2	Concentrations réelles des espèces ioniques	42
IV-3	Taux de concentration possible des eaux	43
IV-4	Définitions de la capacité d'échange	48
IV-5	Tracé de la courbe d'équilibre d'une résine anionique Amberlyst 21	52
IV-6	Caractéristiques de l'eau avant et après dessulfatation	55
V-1	Composition de l'eau de Débila (El-Oued)	83
V-2	Paramètres de fonctionnement du E2 pour l'établissement de la courbe de polarisation	83
V-3	Paramètres de fonctionnement du E2 pour déminéraliser 80 litres d'eau de Débila	87

MOTS CLES

FLUOR

DEFLUORURATION

OSMOSE INVERSE

ELECTRODIALYSE

ADOUCCISSEMENT

DEMINERALISATION

RESINES

ECHANGES IONIQUES

INTRODUCTION

Avec la croissance rapide de la population mondiale, l'inquiétude se répand partout concernant la mobilisation de ressources en eau suffisantes. L'eau pour l'alimentation humaine est bien sur le besoin prioritaire, mais la demande des industries est de loin plus importante en volume.

Les progrès technologiques majeurs des deux décennies écoulées ont provoqué une élévation du niveau de vie dans le monde accompagné par des exigences pour satisfaire les besoins en eau en grande quantité et de qualité supérieure.

Le manque d'eau fraîche de bonne qualité est un problème qui est devenu plus pressant sur plusieurs pays et régions du monde. Avec cette évolution des choses, il y a eu un changement significatif dans les méthodes et les sources traditionnelles d'approvisionnement en eau, pour passer aux techniques de traitement et aux systèmes centralisés dans la distribution d'eau domestique, industrielle et agricole.

Dans les endroits où l'eau superficielle est rare, il y a une tendance évidente de rendre l'utilisation de l'eau souterraine plus large, malheureusement ce choix est souvent entravé par la nature saumâtre de ces eaux, ce qui empêche sa distribution et son utilisation à des fins domestiques sans avoir subi un traitement d'adoucissement préalable.

C'est ainsi que l'intérêt porté aux techniques de dessalement des eaux souterraines et des eaux de mer ne cesse d'augmenter. Le dessalement d'une eau salée ou saumâtre, qui est actuellement activement introduit comme une méthode prometteuse s'ajoutant aux ressources naturelles d'eau pures, a rapidement changé l'idée qu'on avait jusqu'à présent sur les systèmes d'alimentation en eau pour les populations situées en zones où la disponibilité de l'eau est très faible. Cette technique constitue donc le seul moyen pratique pour se procurer de l'eau potable dans ces régions.

Notre vaste pays caractérisé par un climat et un relief variant d'une région à une autre, n'a pas cessé de souffrir du problème de manque d'eau propre à la consommation. Au nord du pays, la crise résulte de la concentration de plus de 80% de la population où la quantité d'eau mobilisée ne couvre pas les besoins croissants en eau liés au développement et à la croissance démographique rapide. Tandis qu'au sud, le problème est de nature différente, malgré sa disponibilité en quantité abondante, l'eau des nappes souterraines a un caractère salin ce qui affecte considérablement la santé du consommateur.

Nous savons tous que la présence de la plupart des éléments minéraux est recommandée, voire indispensable, à de faibles doses, mais qu'elle devienne néfaste et dangereuse au-delà des teneurs préconisées par les organismes internationaux de santé.

Le fluor, compté parmi ces éléments minéraux, doit être apporté au corps humain régulièrement par le biais de l'eau de boisson à des teneurs allant de 1 à 1,5 mg/l suivant la région considérée. En effet, la consommation d'une eau pauvre en fluor provoque l'apparition des caries dentaires et des malformations osseuses, alors que l'ingestion continue d'une eau à des concentrations élevées en fluor engendre la fluorose dentaire et l'hypercalcification des os.

L'Algérie comme beaucoup d'autre pays se trouve confrontée au problème de la salinité des eaux souterraines. En particulier, on note les régions du Sahara septentrional connues par ses nappes phréatiques assez salines et fortement riches en ion fluorure, conséquence directe de l'existence abondante des formations rocheuses fluoro-phosphatées.

Les préjudices causés à la santé des populations s'alimentant de ces eaux ont été remarqués depuis plusieurs décennies, de sorte que les rapports de l'Organisation Mondiale de la Santé depuis sa création en 1948, font état de l'existence de la fluorose parmi la majorité de la population concernée.

Malheureusement, et jusqu'à nos jours rien n'a été fait pour stopper ou faire face à ce problème qui ne cesse d'aggraver la santé des habitants en question.

Il est clair que les solutions ne sont pas évidentes ni faciles à réaliser, mais pour arriver à résoudre définitivement ce problème, il va falloir construire des installations de dessalement des eaux avant leur distribution pour réduire la concentration des sels minéraux, en particulier le fluor.

C'est dans ce contexte que cette étude a été entreprise visant essentiellement à trouver une solution, pratiquement simple à exploiter et économiquement efficace, pour défluorurer une eau.

Cependant, c'est pour éviter les techniques anciennes basées sur le principe de précipitation, d'adsorption ou d'échange ionique, avec tous leurs inconvénients, on s'est proposé d'étudier l'application de nouvelles méthodes dans ce domaine, dites méthodes de séparation par membrane.

Les deux méthodes retenues et qui font l'objet de notre étude sont l'osmose inverse et l'électrodialyse connues mondialement par leur efficacité dans le domaine de dessalement des eaux.

CHAPITRE I

PROBLEME DU FLUOR EN ALGERIE

I.1 Généralités sur le fluor

Le fluor est un gaz jaune, corrosif, puissant oxydant et est considéré comme étant le plus réactif de tous les éléments chimiques [1].

Du fait de sa très haute réactivité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais dans la nature à l'état libre, mais en combinaison avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux sous forme de fluorures. Les minerais les plus importants contenant du fluor sont la fluorine CaF_2 , la cryolithe Na_3AlF_6 et l'apatite $Ca_{10}(PO_4)_2F_6$ [1].

Depuis plus de deux siècles, les minerais du fluor ont été largement employés dans plusieurs industries, à savoir l'industrie sidérurgique (agents de désulfuration), l'industrie de verre, de la céramique et de l'émail et dans l'industrie du ciment. D'autre part, on note l'utilisation de quelques produits fluorés comme les fluorocarbures (composés polyfluorés et fluorochlorés de type Fréon), connus par leurs propriétés thermodynamiques et diélectriques, comme agents de réfrigération, propulseurs et vaporisateurs des produits cosmétiques et insecticides et, enfin, comme extincteurs [2].

I.2 Origine de la pollution fluorée

la pollution fluorée est de deux types :

- une pollution naturelle due à l'existence des roches fluorées et leur lixiviation ainsi que les précipitations fluorées.
- une pollution engendrée par l'homme issue d'une utilisation diversifiée et abusive des produits fluorés et leurs dérivés dans plusieurs domaines de la vie quotidienne.

I.2.1 L'atmosphère

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures provenant des sols fluorés, fumées industrielles, feux de charbon et émanations volcaniques, ce qui entraîne la présence en quantités notables de fluorures dans les précipitations [2].

1.2.2 Eaux usées industrielles

Certaines activités industrielles engendrent des eaux usées contenant des quantités importantes en fluorures et qui sont souvent rejetées dans les cours d'eaux. Citons principalement, le décapage du fer et des aciers, les opérations de galvanisation, l'industrie du verre et les distilleries.

En Algérie, la seule usine connue par ses déversements abusifs d'eaux usées chargées en fluorures se trouve à ANNABA. Elle est spécialisée dans la production des engrais phosphatés (ASMIDAL), en effet, ses rejets dans la Méditerranée atteignent les 500 kg de fluorures par jour [3].

1.2.3 Engrais phosphatés

L'application d'engrais phosphatés contenant des fluorures peut contribuer d'une manière notable à augmenter la concentration de cet élément dans les sols et accroître ainsi son apport dans les eaux souterraines.

1.2.4 Ecorce terrestre

La lixiviation des roches et des sols superficiels fluorés aboutit à un apport particulièrement important des fluorures dans les eaux souterraines, ceci principalement dans les régions où sont localisés les gîtes minéraux fluorés en exploitation. Les gisements de phosphates sont très répandus dans plusieurs régions de l'Afrique du Nord. En Algérie, le site le plus important est celui de Djbel-Onk à TEBESSA. L'existence de ces gisements confère aux eaux des nappes en contact, une composition relativement élevée en ions fluorures [4].

1.3 Impacts de la pollution fluorée sur les populations

Après une longue période de recherche, suivant TRUHAUT [5], CHURCHIL Smith en 1931 puis DEAN en 1935 ont été amenés à constater que l'affection dentaire sévissant à l'état endémique est caractérisée par l'apparition, au niveau de l'émail, des tâches particulières, se manifestant chez les populations s'alimentant avec des eaux à forte teneur en ion fluorure, la maladie était appelée alors la *FLUOROSE*.

La même maladie est observée en Afrique du Nord, elle est connue sous le nom de *DERMOUS*. Dans le sud-est Algérien, la fluorose affecte une bonne partie de la population, c'est là une conséquence directe de l'existence de gisements de phosphates qui d'après AZOUT [6], renferment plus de 29000 ppm en fluorures.

D'une manière générale, la fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara septentrional et plus particulièrement la zone orientale : Ouargla, Tougourt, El-Meghair, El-Oued et Tébessa. La figure I-1 montre les différentes régions concernées par ce problème.

I.3.1 Données épidémiologiques

Dans le Sud Algériens, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger permanent de la fluorose, les statistiques bien que rares et incomplètes, donnent cependant, une idée éloquente de l'endémie.

Selon AROUA [7], Une enquête faite par le professeur SCAND de l'Institut de Stomatologie et de Chirurgie Dentaire d'Alger en 1966 a montré que 75% de la population d'El-Oued était porteuse du Dermous et 98% des villageois du Souf étaient atteints. Une autre enquête faite en 1980 à l'Institut National de Santé publique a montré l'importance de la fluorose dans ces régions et dont les résultats sont reportés sur le tableau I-1.

Ville	Pourcentage d'atteinte %
Ouargla	44
El-Meghair	45
Djemaa	36
El-Oued	20
Tougourt	18
Ghardaia	13
El-Golea	3,3
Laghouat	2,5

Tableau I-1 : Taux d'atteinte par la fluorose dans quelques régions sahariennes [7].

Les principales causes d'atteinte par la fluorose se résument dans la présence des fluorures en concentrations relativement élevées dans les eaux et les aliments consommés dans les régions en question.

I.3.2 Ressources et qualité des eaux du Sahara septentrional

Parmi les plus importantes ressources en eau du Sahara septentrional, on note celles contenues dans les formations continentales. Elles sont constituées par la nappe

continentale intercalaire et la nappe du complexe terminal. La première appelée souvent la nappe Albienne contient le plus grand réservoir aquifère du Sahara, elle couvre une surface estimée à 600 000 km² sur une profondeur allant de 250 à 1000 m, elle constitue la ressource en eau essentielle pour les régions de Timimoun, Adrar, In-Sallah et Ghardaïa. La nappe du complexe terminal couvre la majeure partie du territoire saharien septentrional, la quantité d'eau mobilisée est estimée à 240 millions de m³ par an, elle alimente surtout la partie orientale du Sahara [8-9-10].

La nature chimique des eaux varie suivant les nappes et les régions, mais elles sont toutes caractérisées par une minéralisation excessive. Ce caractère minéral exerce un double effet néfaste, d'une part, au niveau des réseaux d'alimentation en eau avec ses répercussions sur le consommateur, et d'autre part, au niveau des forages destinés à

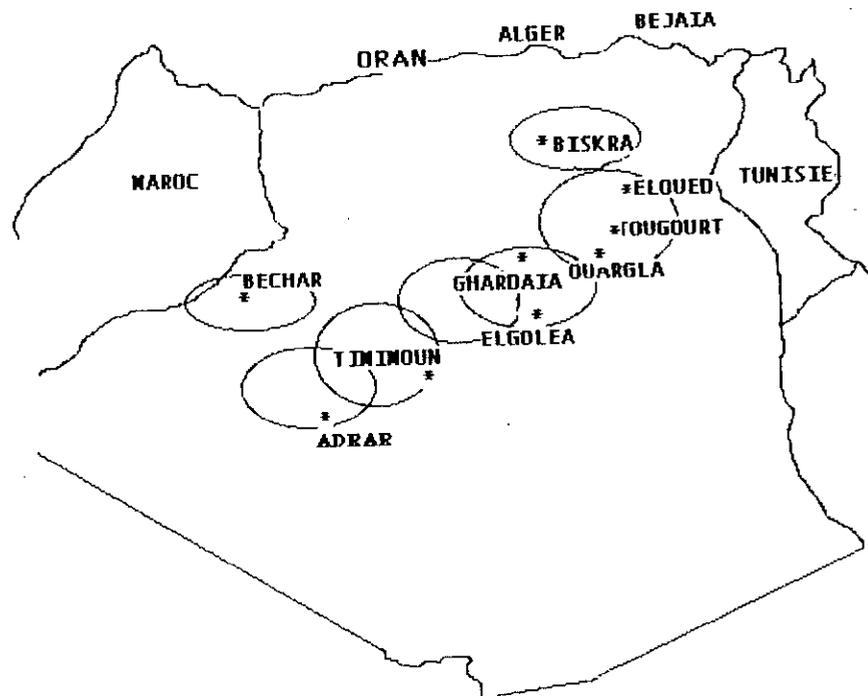


Figure I-1 : Zones de contamination par la fluorose en Algérie [7].

l'agriculture, la quantité d'eau utilisée dans ce secteur étant de loin plus importante par rapport à celle destinée à la boisson, et de ce fait elle constitue un risque très étendu de contamination des récoltes issues des terres irriguées.

Les rares études entreprises pour déterminer la composition chimique des eaux en question, nous donne une idée claire sur leur minéralisation, cette dernière est dans la

majorité des cas beaucoup plus supérieure aux normes internationales concernant la composition des eaux de boisson.

Les tableaux A-1, A-2 et A-3 donnés en annexe regroupent les valeurs d'analyse d'eau souterraines pour quelques régions sahariennes.

I.3.3 Les aliments source d'apport de fluor à l'organisme

Les aliments participent d'une manière non négligeable à l'apport du fluor dans l'organisme, cet apport est fonction des régions et de la nature du sol où sont cultivés ces aliments. Le tableau I-2 regroupe les compositions en fluorures des aliments de certaines régions sahariennes.

A cela, on ajoute la consommation régulière tout au long de l'année des dattes et du thé, qui contiennent à leur tour de très fortes teneurs en fluorures, En effet, les dattes peuvent contenir entre 14 et 23 mg/kg de fluor et la teneur habituelle du thé en fluor est de 125 mg/kg, c'est-à-dire 0,41 à 2,2 mg/l d'infusion [7].

Élément	Région	Teneur en F ⁻
Carottes	El-Oued Mograne Tougourt	3 à 4,65 mg/kg 7,60 mg/kg 10 mg/kg
Oignons	El-Oued El-Mghair	2,4 mg/kg 3,6 mg/kg
Laitues	El-Mghair	3,12 mg/kg

Tableau I-2 Composition des fruits et légumes en fluorures [7].

I.4 Normes Internationales concernant la présence des fluorures dans les eaux d'alimentation

La présence d'une faible quantité de fluorures dans l'eau de boisson est bénéfique, car la preuve semble faite que l'absorption du fluor protège les dents contre la carie dentaire. Un certain nombre de pays pratiquent la fluoruration des eaux de boisson afin d'assurer la quantité suffisante en fluorures pour le consommateur. D'autre part, une très forte teneur en fluor peut toutefois avoir des effets néfastes sur la santé de l'être humain. Ainsi, pour rester dans les normes, il est nécessaire d'assurer une concentration optimale en fluorures dans les eaux de boisson. Cette dernière est généralement fonction de la température ambiante de la région considérée [11].

Nous reportons dans le tableau I-3 les concentrations limites en fluorures dans les eaux de consommation, suivant les normes Américaines.

Les concentrations maximales en fluorures admissibles dans les eaux de boisson ont été fixées sur la base de la valeur de la température moyenne annuelle, pour la simple raison que la quantité d'eau consommée quotidiennement par une personne est elle même fonction de la température ambiante, de sorte que dans les régions chaudes on a tendance à consommer beaucoup d'eau au cours de la journée, ce qui a pour effet d'entraîner de grandes quantité de fluorures dans l'organisme et inversement dans les régions froides.

C'est ainsi qu'il a fallu trouver un compromis entre la teneur en fluorures et la quantité d'eau consommée qui est généralement fonction de la température.

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales Quotidiennes en °C	(F ⁻) en mg/l			
	Min.	Opt.	Max.	Lim. (*)
10,0-12,1	0,9	1,2	1,7	2,4
12,2-14,6	0,8	1,1	1,5	2,2
14,7-17,7	0,8	1,0	1,3	2,0
17,8-21,4	0,7	0,9	1,2	1,8
21,5-26,2	0,7	0,8	1,0	1,6
26,3-32,5	0,6	0,7	0,8	1,14

(*) Valeur limite au dessus de laquelle, l'ion fluorure est considéré comme contaminant.

Tableau I-3 Normes Américaines concernant la présence des fluorures dans les eaux de boisson [12].

1.5 Effets biologiques des fluorures

1.5.1 Effets biologiques à faibles doses

De nombreuses études expérimentales et épidémiologiques ont montré les effets bénéfiques de faibles doses de fluorures sur la réduction des caries dentaires chez les enfants. Le mode d'action dans la réduction des caries dentaires, suivant plusieurs chercheurs [2], peut se résumer dans les deux hypothèses suivantes :

- Les fluorures diminuent la solubilité de l'émail en milieu acide
- Les fluorures se conduisent en inhibiteurs des enzymes bactériens responsables de la production de l'acide auquel est attribuée l'attaque dans la carie.

1.5.2 Effets toxiques

a/ Intoxication aigüe :

L'intoxication aigüe due à l'ingestion des composés fluorés est rare et le plus souvent accidentelle. Les cas répertoriés sont dus à l'absorption des aliments dans lesquels des composés fluorés ont été ajoutés par erreur. Pour l'homme la dose létale du fluorure de sodium est de 5 grammes. L'empoisonnement aigü par des composés fluorés est caractérisé par une atteinte précoce des appareils digestif, cardio-vasculaire et du système nerveux central. L'issue fatale survient en espace de deux ou trois minutes [2].

b/ Intoxication chronique :

Ce type d'intoxication est beaucoup plus fréquent chez l'homme. Elle est à étudier dans les régions du monde où les fluorures sont présents naturellement en grande quantité dans l'eau de boisson et les aliments. L'exposition chronique aux fluorures présente des effets toxiques principalement au niveau des dents et de l'ossature.

Selon certains chercheurs [6], à partir des concentrations de 1,7 ppm, les fluorures attaquent la structure de l'émail dentaire au cours de sa formation et entraînent l'apparition de l'émail tacheté. Il existe cependant, des autres facteurs qui interviennent dans l'apparition de l'émail tacheté comme la composition en calcium et en vitamine C du régime alimentaire ainsi que la température [13-14].

La fluorose osseuse se manifeste au bout d'un certain nombre d'années chez la personne ayant ingérée quotidiennement des doses en fluorures supérieures ou égales à 4-6 mg/l [2].

D'après un rapport de l'O.M.S. [14], la fluorose osseuse apparaît quand les quantités ingérées quotidiennement sont comprises entre 2 et 8 mg/l. La fluorose du squelette est caractérisée par une augmentation de la densité des os décelables par Radiographie, une hypercalcification des os et un aspect rugueux et irrégulier dans la structure du squelette [2].

1.5.3 Fluorures et cancer

Plusieurs études, faites principalement au Japon et en Angleterre, ont laissé entendre que les fluorures peuvent jouer un rôle dans l'apparition du cancer chez l'homme [2].

Des chercheurs Japonais ont montré l'existence de corrélations entre le taux de fluorures dans le riz et la répartition géographique des décès dûs à un cancer, et entre le taux de mortalité et les quantités d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières, les engrais contenaient de 0,01 à 9,88 % de fluorures [2].

D'autres études ont montré qu'au cours des années où la fluoruration des eaux a commencé à avoir lieu dans certaines villes Américaines et Canadiennes, que le taux de morts par leucémie ou toute autre forme de cancer était significativement plus important entre 1965 et 1969 qu'entre 1958 et 1964, on notera que la fluoruration des eaux dans ces villes a débuté en 1964 [15-16].

D'après ces études statistiques nous concluons que les fluorures semblent contribuer dans l'atteinte par le cancer, mais cela reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisantes pour l'apparition de cette maladie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) DONALD A. Mc Quarrie et PETE A. Rock
General chemistry. Freeman W.H. and company. New-York, 1984.
- (2) ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'ÉTUDE DES EAUX-CENTRE NATIONAL
D'INFORMATION ET DE DOCUMENTATION SUR L'EAU.
*Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles et
continentales. Rapport n°5 : le fluor, le chlore, le brome et l'iode.*
Paris 1974.
- (3) JOURNAL ALGERIE ACTUALITE
n°1256, semaine du 9 au 15 novembre 1989.
- (4) SAHMOUNE N.
*Contribution à l'étude de la défluoruration du phosphate de Djebel-Onk
(Algérie)*. Thèse de magister, E.N.P. d'Alger, 1991.
- (5) TRUHAUT R.
Les fluorures. Rapport de l'O.M.S. 1972.
- (6) AZOUT B. et ABRAHAM J.
*Existence et causes des fluoroses humaines dans les régions
d'El-Oued*. Extrait des Annales de l'I.N.A. d'Alger, Vol 8, n°3, Alger 1978.
- (7) AROUA A.
*Problème de santé lié à l'hyperminéralisation de certaines eaux en
Algérie*. Congrès de l'OMS à Alger, Novembre 1981.
- (8) UNESCO
Études des ressources en eau du Sahara septentrional, Rapport de 1972.
- (9) ACHOUR S.
La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie, Tribune de l'eau,
42(542), p53-57. mars 1990.
- (10) ONU.
Les eaux souterraines de l'Afrique. Rapport 1971, B.N. Alger.

- (11) TJIOOK T.K.
La coopération technique en matière de défluoruration.
Centre National pour l'approvisionnement technique en eau et
l'assainissement. Rapport du séminaire de l'OMS, Alger 1981.
- (12) DESJARDINS R.
Le traitement des eaux. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal,
Canada, 1988.
- (13) ZIEGELBECKER R.
A critical review on the fluorine caries problem. Fluoride, vol 3, n° 4,
p71-79, avril 1970.
- (14) TSUNODA H., MORIOKA et YU M.H.
Environmental fluoride problems in china. Fluoride, vol 21 n°4,
p163-224, october 1988.
- (15) FRONT COMMUN CONTRE LA FLUORURATION DES-VILLES SAINT
LAURENT QUEBEC. *Incidence du cancer et la fluoruration.* Eau de
Quebec, n°4, p206-265, ABS.ENG. Canada 1978.
- (16) OLDHAM P.D. et NEWELL D.J.
Fluoridation of water supplies and cancer. The journal of the Royal
Statistical Society, vol 26 n° 2, p125-135, séries c, 1977.

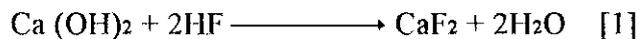
CHAPITRE II

METHODES NON MEMBRANAIRES DE DEFLUORURATION DES EAUX

Les techniques d'élimination du fluor dans les eaux destinées à la consommation humaine sont assez nombreuses, mais à la fois mal connues et peu appliquées en raison de leur coût d'exploitation élevé. Toutefois, aux U-S-A quelques installations de défluoruration des eaux potables sont en service. Ces installations utilisent, en général, des techniques basées sur les phénomènes de précipitation, d'adsorption ou d'échanges ioniques.

II.1 Elimination des fluorures par précipitation

Certains sels de calcium comme le $Ca(OH)_2$ et le $CaCl_2$ peuvent être utilisés pour précipiter l'ion fluorure sous forme de CaF_2 appelée fluorin :



Théoriquement, la quantité résiduelle en ions fluorures est fonction de la solubilité de CaF_2 (Produit de solubilité égal à $4 \cdot 10^{-11}$) [2].

Selon DESJARDINS [3], BENIEFIELD a développé en 1982 une équation empirique qui donne la concentration résiduelle en ion fluorure $(F^-)_R$ après traitement par une solution de Ca^{2+} :

$$(F^-)_R = \left(\frac{4 \cdot 10^{-10}}{(Ca^{2+})} \right)^{0,5} \left(1 + 10(Ca^{2+}) + 1500(H^+) + 5850 \left(\frac{4 \cdot 10^{-10}}{(Ca^{2+})} \right)^{0,5} (H^+) \right) \quad (1)$$

* Toutes les concentrations sont exprimées en moles/l.

La résolution de l'équation (1) nous conduit à conclure que la méthode de précipitation par le calcium ne permet pas d'obtenir une concentration acceptable en ions fluorures (de l'ordre de 1mg/l) lorsque la durezza calcique est inférieure à 200mg/l [3].

Suivant MAZOUNI [4] BORUFF montra en 1934 qu'un adoucissement à la chaux avec précipitation du magnésium s'accompagnait d'une élimination simultanée des fluorures, et ultérieurement, SCOTT précisa que la réduction des fluorures était

fonction de la quantité de magnésium précipité durant l'adoucissement suivant la formule empirique:

$$(F^-)_R = (F^-)_0 (1 - 0,07(Mg^{2+}))^{1/2} \quad (2)$$

Les constatations de MAZOUNIE ET MOUCHET [4] sur la méthode d'élimination des fluorures par précipitation étaient les suivantes :

-Une décarbonatation à la chaux s'accompagne d'une réduction simultanée de la teneur en fluorures de l'eau brute de l'ordre de 20%;

- la formule empirique (2) établie par SCOTT est vérifiée à condition que la quantité du magnésium précipité n'excède pas 60% du magnésium disponible dans l'eau brute, au delà de cette valeur, il y a remontée du fluor résiduel dans l'eau traitée.

En raison des fortes quantités de réactifs mis en jeu (dopage éventuel par un sel de magnésium, chaux et carbonate de sodium pour l'élimination de la dureté permanente, ce procédé ne semble envisageable que pour les eaux fortement magnésiennes et faiblement chargées en fluorures.

D'autre part, BAHATTCHARYYA et ses collaborateurs [5], ont étudié expérimentalement la coprécipitation du fluor avec les orthophosphates par addition de chlorures de lanthane, suivie d'une coflotation des précipités obtenus (LaF_3 et $LaPO_4$) par un détergent anionique, le laurylsulfate de sodium. Une flottation maximale de 98% est obtenue à un pH=4.

II.2 Elimination des fluorures par échanges ioniques et adsorption

L'utilisation d'adsorbants et d'échangeurs d'ions permet de traiter une eau faiblement contaminée par les fluorures. Les produits les plus couramment utilisés sont les phosphates tricalciques, l'alumine activée et les résines synthétiques.

II.2.1 Les phosphates tricalciques

On a remarqué depuis longtemps que le fluor avait une certaine affinité pour les phosphates, en effet, il existe des concentrations notables en ion fluorure dans les phosphates naturels comme les apatites, les phosphorites et dans les os [6]. Ces produits sont utilisés pour défluorurer les eaux. On peut citer l'exemple de l'apatite ($(PO_4)_2.CaCO_3$) où l'ion carbonate sera substitué par deux ions fluorures et on aboutira à la formation du fluorapatite de formule $Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$, composé insoluble dans l'eau. Le même rôle d'échange d'ion est joué par l'hydroxyapatite $Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2$.

En pratique, on utilise la cendre d'os, la poudre d'os et l'apatite synthétique formée à partir d'un mélange spécial de phosphates tricalciques $Ca_3(PO_4)_2.H_2O$ et

d'hydroxyapatite. La méthode de régénération de ces produits adsorbants se fait le plus souvent à la soude [4].

II.2.2 Utilisation des résines synthétiques

Les résines anioniques fortes disponibles sur le marché ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis de l'ion fluorure, fonction notamment de la proportion des fluorures par rapport à la salinité initiale de l'eau à traiter. Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de résines sélectives à l'ion fluorures [4].

II.2.3 L'alumine activée

L'alumine activée est constituée de 92% d' Al_2O_3 , ce produit très apprécié par ses propriétés dessiccatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire très poreux.

Les alumines activées sont généralement obtenues par traitement thermique des hydroxydes. Il en existe différentes variétés en fonction de la température de calcination. Les alumines activées utilisées en traitement des eaux pour éliminer des composés tant minéraux qu'organiques sont les alumines basses température de formule $Al_2O_3.nH_2O$ où n est inférieur à 0,6, en raison de leur surface spécifique importante et leur pouvoir adsorbant [4].

La filtration d'une eau à travers un lit d'alumine activée semble être le procédé de défluoruration le plus utilisé et le plus prometteur. On y a recours déjà dans plusieurs régions du monde.

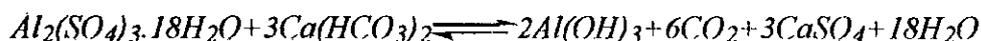
Sans entrer dans les détails des mécanismes abordés dans la littérature, rappelons seulement que la surface des alumines est constituée d'acides. Le groupement formé en milieu acide pourra donc fixer un anion.

D'après une étude faite en 1984 par MAZOUNIE [4], Les paramètres influençant le traitement par alumine activée sont la granulométrie du matériau filtrant, la concentration initiale en ion fluorure, le pH, l'alcalinité de l'eau brute et le débit volumique.

La méthode de régénération de l'alumine activée est basée principalement sur l'utilisation de la soude, du sulfate d'alumine ou de l'aluminate de soude.

II.2.4 Utilisation de l'alun

L'alun est l'un des premiers produits chimiques qui a été utilisé dans le domaine de défluoruration des eaux. En effet, une fois ajouté à l'eau, l'alun $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ réagit avec l'alcalinité de l'eau pour former l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, produit insoluble dans l'eau [6].



Suivant KENNETHY ROBOSKY [6], et MILLER, ont pu arriver en 1974 à conclure que les fluorures sont adsorbés sur l'hydroxyde d'aluminium ainsi formé, et pouvant être éliminés, par la suite, par simple coagulation.

II.2.5 Utilisation du charbon actif

D'après MAZOUNIE [4], ce type de traitement avec régénération à la soude et le gaz carbonique ne peut s'appliquer qu'à condition de travailler en milieu très acide (pH=3) et de pratiquer ensuite une récarbonatation. Ces conditions le rendent pratiquement inapplicable dans la plupart des cas.

II.2.6 La bauxite activée

La bauxite est constituée essentiellement par un mélange de deux composés, $AlO-OH$ et $FeO-OH$, et contient en plus l'oxyde de titane et des traces de gallium et de vanadium, c'est un extrait d'aluminium.

Le procédé de défluoruration par la bauxite est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais avec une efficacité un peu moindre, Cependant il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau traitée est située entre 5,5 et 7 [6].

II.3 Elimination des fluorures par électrolyse

L'élimination de l'excès du fluor dans les eaux potables, par coagulation causée par électrolyse en utilisant une anode en aluminium, a été appliquée avec succès en Chine en 1990 par Lin Ming [7]. Ces auteurs ont réussi à amener la concentration en ion fluorure de 4-5 mg/l à 0,5-1 mg/l. La composition globale de l'eau à la fin du traitement reste presque inchangée sauf une réduction notable de la turbidité et des germes microbiens initialement présents.

Au cours de l'électrolyse, les anodes pures en aluminium se dissolvent, sous l'effet du champ électrique appliqué, donnant naissance à des composés ioniques susceptibles de former avec l'ion fluorure des complexes insolubles pouvant être éliminés par la suite par coagulation.

La formation des différents complexes fluoro-aluminés insolubles dans l'eau est fortement conditionnée par le pH de l'eau.

En Algérie, une étude faite par A. YEDDOU en 1995 [8], portant sur l'utilisation d'un électrolyseur à électrodes en aluminium dans l'élimination des ions fluorures à partir des eaux fluorées synthétiques, possédant des composition semblables à celles des eaux de quelques régions du Sahara septentrional Algérien, ont donné des résultats satisfaisants. L'optimisation du procédé est réalisé en agissant sur quelques paramètres de fonctionnement, à savoir, le pH, la densité du courant, la distance inter-électrodes, l'agitation et la température de l'eau.

R É F É R E N C E S B I B L I O G R A P H I Q U E S

- (1) BIVER C. et DEGOL A.
Épuration physico-chimique des effluents par le chlorure de calcium. La Technique de l'eau et l'Assainissement, 428/429, 1982.
- (2) ROBER C., MERRIN J. et WILIAM H.
Handbook of Chemistry and Physics, 68th édition 1987-1988.
- (3) DESJARDINS R.
Le traitement des eaux, Edition de l'École Polytechnique de Montreal, CANADA 1988.
- (4) MAZOUNIE P. ET MOUCHET P.
Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires,
Revue Française des Sciences de l'eau. Vol 3, 29-51, 1984.
- (5) BAHATACARYYA D., GRIEVES R.B. et ROMANS J.D.
Precipitate coflotation of orthophosphate and fluoride, Engineering
Bulletin of PURDUE University, n°41 paper 1, p270-280, 1972.
- (6) KENNETHY C.
The removal of fluoride from water by adsorption. Fluoride, 71(10),
p54-63, October 1979.
- (7) MING L.
*Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by
electrolysis using an aluminum anode.* Institute of Environmental
Science, 13 Mars 1990.
- (8) YEDDOU A. R.
*Défluoruration des eaux du Sahara Septentrional par électrolyse
bipolaire.* Thèse de Magister, ENP Alger, Janvier 1995.

CHAPITRE III

LES TECHNIQUES MEMBRANAIRES DE DEFLUORURATION DES EAUX

L'ensemble des techniques d'élimination du fluor, citées au chapitre II, sont des méthodes classiques basées sur des principes de séparation utilisant l'adsorption ou la précipitation. Elles nécessitent, dans la majorité des cas une forte consommation de produits chimiques traitants: agents de précipitation, adsorbant et produits de régénération. D'autre part, on est souvent confronté à un problème de production excessive de boues, ces dernières doivent être traitées avant leur rejet dans la nature pour empêcher une pollution éventuelle. Ces deux inconvénients majeurs font de ces méthodes des procédés très coûteux pour l'exploitation à l'échelle industrielle.

Dans le but de présenter des techniques de défluoruration plus efficaces, moins coûteuses et facilement exploitables, nous nous pencherons à étudier l'application de nouvelles méthodes, utilisant de nouveaux principes de séparation, dans ce domaine. On s'intéressera en particulier aux techniques à membrane, à savoir, l'électrodialyse et l'osmose inverse.

III.1 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose consiste en un transport de solvant au travers d'une membrane permsélective sous l'action d'un gradient de concentration, il se traduit encore par un flux de solvant à travers la membrane de la solution diluée vers la solution concentrée. La pression à l'annulation de ce flux est appelée pression osmotique [1].

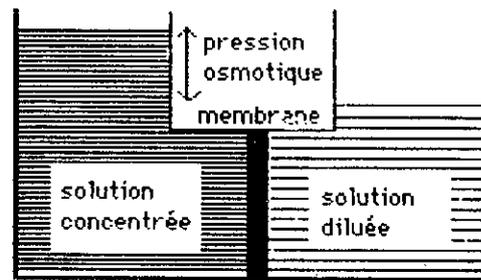
La pression osmotique (π) est fonction de la concentration ionique de la solution (C) et de la température (T), elle est donnée par la formule (3) [2].

$$\pi = C.R.T \quad (3)$$

Où R est la constante des gaz parfaits

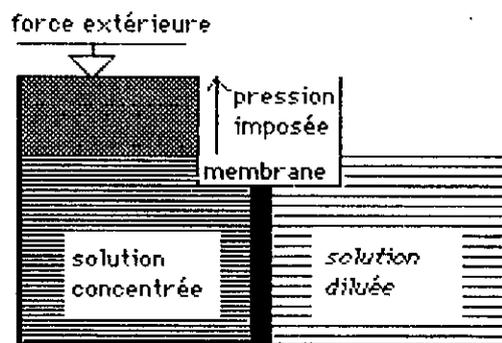
Ce type d'osmose direct ne présente aucun intérêt pour l'industrie, d'abord parce que le procédé est trop lent, ensuite, car il s'agit de diluer une solution.

En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique au compartiment le plus concentré, on assiste à un passage du solvant vers le compartiment le moins concentré, le phénomène est appelé alors osmose inverse (Figure III-1).



←
passage du solvant vers la solution concentrée

Osmose directe ou endosmose



→
passage du solvant vers la solution diluée

Osmose inverse ou exosmose

Figure III-1 L'osmose et l'osmose inverse [1]

III.1.1 Les membranes d'osmose inverse

Les membranes d'osmose inverse dites asymétriques se présentent sous forme d'une feuille mince comportant deux couches, une couche en contact avec l'eau à dessaler dense et extrêmement fine appelée "couche active" et constitue la barrière aux sels, tout en présentant une certaine perméabilité à l'eau, et une partie plus épaisse ne constituant que la "couche support" perméable et n'assurant qu'une résistance mécanique.

Actuellement, les membranes les plus répandues sont :

- Les membranes en acétate de cellulose (mélange de mono, di et triacétate) : ce sont les premières membranes commercialisées pour l'osmose inverse. ce type de

membrane est très sensible à l'activité microbienne et travaillant dans une gamme de pH très restreinte, de 4 à 7.

- Les membranes en polyamides aromatiques : elles ne sont pas biodégradables, mais elles peuvent être oxydées chimiquement, elles acceptent des pH allant de 4 à 11.

- Les membranes formées par d'autres polymères comme le polysulfone, polyacrylonitrile et polyfluorure de vinylidène.

- Les membranes composites : caractérisées par leur couche active très mince (0,04 - 0,1 mm) permettant des flux élevés et tolèrent une gamme de pH très large, de 2 à 12 [3-4-5-6-7].

III.1.2 Les modules d'osmose inverse

- Modules à plaques : ils sont composés d'un empilement de membranes et de plaques supports. La membrane est souvent collée à son support. Les canaux de circulation sont de faible épaisseur (0,1 à 3 mm). Les très grandes pertes de charge enregistrées lors de l'écoulement font limiter leur application, voire même abandonnée (figure III-2a).

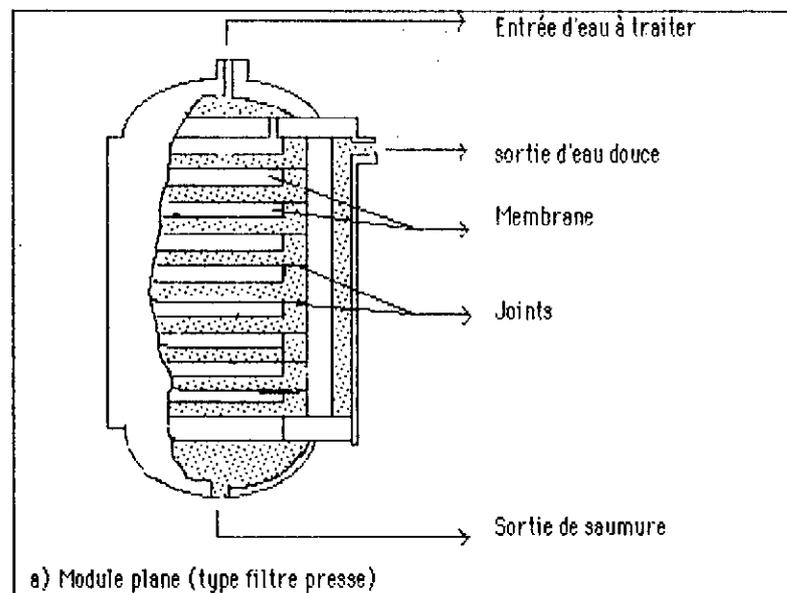


Figure III-2a Module plan [8].

- Les modules tubulaires : ils sont constitués de tubes creux, poreux, de 10 à 25 mm de diamètre internes. les membranes sont fixées sur la face interne de ces tubes.

En opération, l'eau à traiter circule à l'intérieur du tube, le perméat étant récupéré à l'extérieur (figure III-2b).

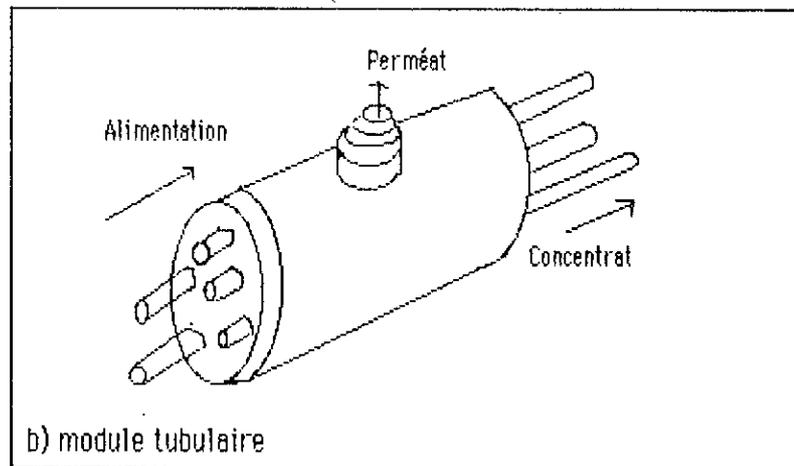


Figure III-2b Module tubulaire [8].

- Les modules spirales : dans ce type d'appareil, la membrane est enroulée autour d'un support poreux souple. L'eau à traiter entre à l'une des extrémités de la spirale, passe axialement à travers la membrane, et, par l'intermédiaire d'une cavité centrale, est conduite jusqu'à la partie médiane de la cartouche. L'eau pure accumulée dans les cavités centrales passe en spirale jusqu'à un tube perforé qui se trouve au centre de la cartouche. La solution concentrée résiduelle demeure dans la couche poreuse et apparaît à l'extrémité de la cartouche du perméat (figure III-2c).

- Les modules à fibres creuses : ces modules utilisent des membranes sous forme de capillaires de diamètre compris entre quelques microns et quelques millimètres, groupées sous forme de faisceau en U dans une cartouche cylindrique. Dans les procédés de filtration, l'alimentation circule sous pression soit à l'intérieur des tubes soit à l'extérieur (figure III-2d), [8].

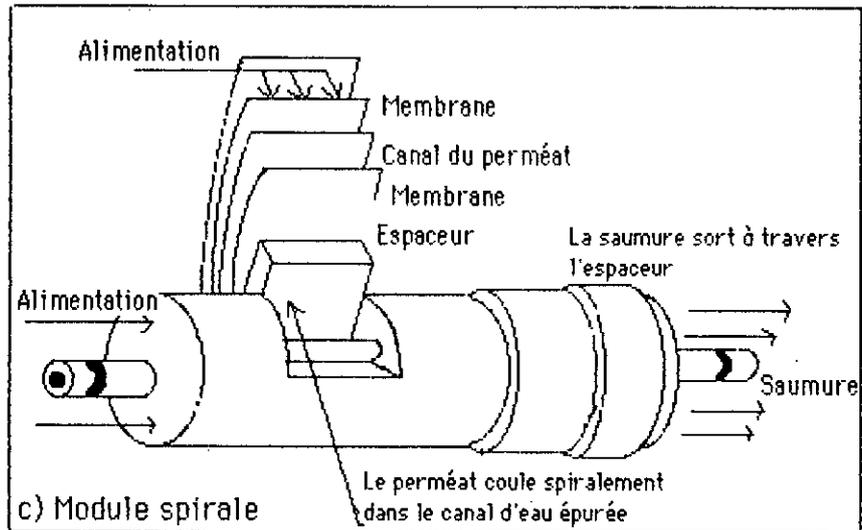


Figure III-2c Module spiral [8]

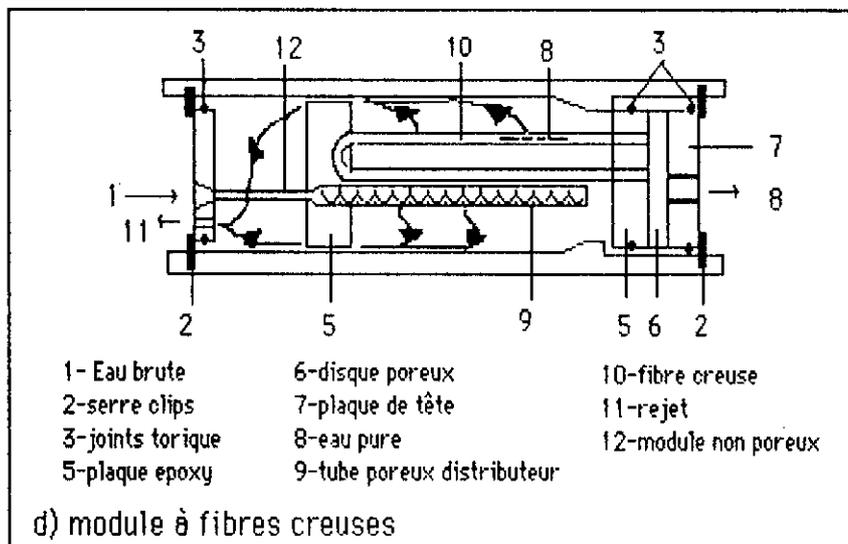


Figure III-2d module à fibres creuses [8]

III.1.3 Mécanisme de transfert en osmose inverse

Plusieurs schémas ont été présentés pour expliquer le phénomène de séparation eau-sels minéraux au niveau de la membrane semi-perméable dans le processus de traitement.

SOURIRAJAN [9] suppose qu'il existe une adsorption négative des sels dissous dans l'eau par la paroi semi-perméable ce qui entraîne l'existence d'une couche d'eau pure d'une épaisseur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines d'angstr. ms sur celle-ci. L'eau traverse alors la membrane par des pores dont le diamètre est de l'ordre de l'épaisseur de la couche d'eau pure.

MERTEN [10] montre que le passage d'eau et de sel peut être interprété par un modèle de diffusion en milieu homogène régi par la loi de FICK et HENRY mais il pourrait s'y superposer aussi un écoulement par des imperfections.

GLUECKAUF [11] présente un modèle qui fait intervenir la répulsion que subissent les ions au voisinage des corps de faible constante diélectrique ce qui se rapproche de l'interprétation de SOURIRAJAN, seulement GLUECKAUF montre que ces forces sont beaucoup plus importantes à l'intérieur des pores que sur une surface plane.

En appliquant ce modèle à des résultats de SOURIRAJAN, GLUECKAUF trouvait pour les pores de rayons de 5 à 12 Å une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Le modèle le plus utilisé jusqu'à nos jours est celui de solubilisation-diffusion, selon lequel chaque composant de la solution à traiter se dissout dans la membrane selon les lois de la distribution et d'équilibre bien définies, et diffuse ensuite au travers de celle-ci en fonction des différences de concentrations et de pressions existant de chaque côté de la membrane.

Deux forces contribuent donc au passage d'un composant au travers d'une membrane : gradient de concentration et gradient de pression.

Ainsi, deux équations de base peuvent être utilisées pour l'application pratique de l'osmose inverse au traitement des eaux [2-12].

La première est relative au débit d'eau pure J_e traversant une membrane semi-perméable:

$$J_e = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4)$$

avec :

J_e : le flux de solvant en l/h

L_p : La perméabilité de la membrane à l'eau pure en l/h.atm

ΔP : pression différentielle entre la pression de l'eau brute et l'eau épurée en atm.

$\Delta \pi$: Pression osmotique différentielle entre la pression de l'eau brute et l'eau épurée en atm.

La seconde équation est relative au passage de la salinité à travers la membrane :

$$J_s = L_p' \cdot \Delta C \quad (5)$$

avec:

J_s : flux du soluté à travers la membrane en $\text{Kg/m}^3 \cdot \text{h}$

L_p' : la perméabilité de la membrane aux sels en h^{-1}

ΔC : Différence de concentration entre l'eau brute et l'eau épurée en kg/m^3

Le débit du sel est fonction de la différence des concentrations existant entre les deux solutions constituées par l'eau brute et l'eau épurée.

Il est à signaler, comme en ultrafiltration, qu'il y a accumulation progressive du sel sur la membrane (phénomène de polarisation). Cela va se traduire par une augmentation de la pression osmotique de la solution et une diminution de la pression efficace; le flux de solvant va ainsi diminuer [4].

III.1.4 Facteurs influençant le traitement par osmose inverse

III.1.4.1 Influence de la pression

La pression habituelle d'exploitation est de 28 bars. Un fonctionnement à des pressions inférieures entraîne une baisse de débit d'eau pure, et comme la diffusion des sels est indépendante de la pression, la qualité du fluide épuré sera inférieure à celle obtenue avec une exploitation du module à haute pression [13].

III.1.4.2 Influence de la température

La viscosité de l'eau évolue inversement avec la température. Si la température s'élève sa fluidité augmente et le débit d'eau épurée est accru sans que change sa qualité. La température servant de référence pour définir la capacité de production est de 20 c. Toute variation de la température de l'eau à traiter dans un domaine allant de 7 à 30 c entraîne une variation de débit de 3% par degré celcius.

Le débit augmente de 3% par degré au-dessus de 20°C et diminuera proportionnellement et d'autant pour les températures inférieures.

Toute étude doit tenir compte impérativement de ce paramètre pour définir les capacités de production d'une installation [13].

III.1.4.3 La précipitation des sels minéraux

Au cours de la concentration par osmose inverse, certains sels peu solubles peuvent atteindre les valeurs de leurs constantes de solubilité et précipiter provoquant ainsi un colmatage du module. Dans ce cas, un prétraitement doit être mis en œuvre pour réduire la concentration de l'un des ions constituant le sel pouvant précipiter [4,14].

III.1.4.4 Le pH

Un liquide ayant un pH trop acide ou basique peut provoquer des hydrolyses des chaînes de polymères constituant la membrane [4].

Le domaine acceptable, variable suivant les membranes, est malgré tout étendu : de pH 2 à 11.

III.1.4.5 Les facteurs microbiologiques

Dans certaines chaînes de traitement, l'effet des bactéries sur les membranes est à prendre en considération. Elles agissent soit en colmatant les pores soit directement en les digérant. Il faut donc envisager un prétraitement de désinfection [2,4].

III.1.5 Application de l'osmose inverse

Les applications de l'osmose inverse à l'industrie sont variées et continuent à se diversifier. Nous citerons ci-dessous, et sans entrer dans les détails, les plus importantes applications connues à nos jours.

- Production d'eau douce à partir d'eau salée ou saumâtre.
- Pharmacie, hôpitaux et cosmétiques : production d'eau très pure.
- Industrie électronique : production d'eau ultra-pure.
- Industries agricole et alimentaire : purification des jus, des résidus de distilleries, du lait et du lactosérum,...[4,15].

III.2 L'électrodialyse

III.2.1 Principe de l'électrodialyse

L'Electrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous dans les eaux salines par migration à travers des membranes sélectives sous l'action d'un champ électrique.

L'Electrodialyse repose sur la mise au point et l'utilisation des membranes imperméables à l'eau et sélectives pour les ions. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane échangeuse d'anions (MEA) et seuls les cations peuvent traverser une membrane échangeuse de cations (MEC). Pour former un électrodialyseur, on place dans un bac, des MEA en alternance avec des MEC. Lorsque le bac est rempli d'une solution à traiter, on crée une différence de potentiel continue entre le premier et le dernier compartiment. Sous l'influence du champ électrique, les ions seront attirés vers les électrodes suivant la nature de la charge portée, figure III-3. Les anions traversent les MEA et les cations traversent les MEC, en même temps, lorsque les anions rencontrent une MEC ils seront arrêtés et la même chose se passe pour les cations une fois qu'ils rencontrent une MEA. Ainsi, et après un certain temps de fonctionnement, on arrive à recueillir à la sortie du bac deux sortes de solution, une solution concentrée issue des compartiments où a lieu la concentration des ions (anions et cations) et une solution diluée issue des compartiments de dilution. Il est à noter que les compartiments de concentration et de dilution sont aussi disposés en alternance à l'intérieur du bac et possèdent des circuits hydrauliques indépendants.

III.2.2 Les membranes de l'électrodialyse

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions qui se présentent sous la forme de feuilles minces dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8 mm. Elles doivent présenter une perméabilité sélective soit aux anions, soit aux cations. Elles peuvent être définies comme des membranes à exclusion ionique, mais on parle plus fréquemment de membranes permsélectives, ou membranes échangeuses d'ions.

En effet, toutes les membranes à exclusion ionique sont caractérisées par la présence de groupements ionisés. Le signe de la charge de ces groupements détermine le signe opposé, de la charge des ions susceptibles de traverser la membrane. Chaque membrane porte donc, des groupes ionisés fixes, neutralisés électriquement par un ion mobile de signe contraire, ou contre-ion. En présence d'électrolyte, une telle membrane tend à rejeter les ions de même signe que les groupes ionisés ou co-ions.

Les membranes utilisées en électrodialyse sont principalement des membranes homopolaires comportant des groupes ionisés tous du même signe, dites échangeuses d'anions lorsqu'elles laissent passer les anions et échangeuses de cations lorsqu'elles laissent passer les cations [7,8,16,17].

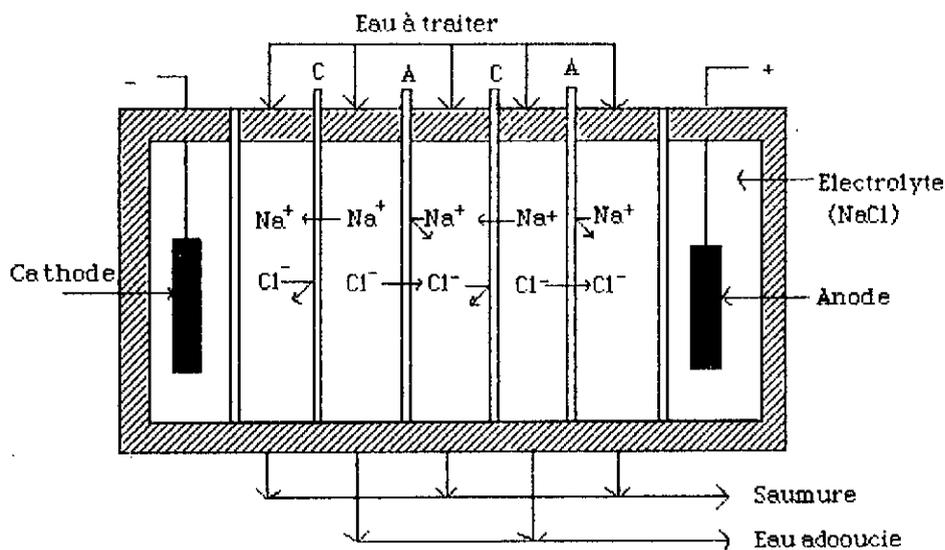


Figure III-3 Schéma de principe d'un électrodialyseur [8]

Les membranes d'électrodialyse sont caractérisées par deux propriétés essentielles :

- La sélectivité : est l'une des propriétés fondamentales d'une membrane échangeuse d'ions. Elle est caractérisée par la valeur de nombre de transport de l'ion mobile ou contre-ion dans la membrane. Par définition, ce nombre de transport pour une membranes parfaitement sélective est égale à l'unité. En fait, il est plus exact de mesurer l'augmentation de la valeur du nombre du transport dans la membrane par rapport à sa valeur en solution. C'est pourquoi l'on a coutume de définir la sélectivité d'une membrane par la relation :

$$\Psi = \frac{t' - t}{1 - t} \quad (5)$$

avec

- t' : nombre de transport du contre-ion dans la membrane
- t : nombre de transport du même ion dans la solution
- Ψ : varie de 0 ($t'=t$) à 1 ($t'=1$)

- La résistance électrique d'une membrane doit être la plus faible possible de manière à ne pas entraîner une consommation d'énergie trop importante.

En électrodialyse, on parle de résistance électrique spécifique plutôt que de résistance, pour tenir compte de l'épaisseur de la membrane [8].

La résistance spécifique est définie par :

$$r_M = r_M \cdot e \quad (7)$$

avec: r_M : Résistance électrique spécifique de la membrane
 r_M : Résistivité électrique de la membrane
 e : Epaisseur de la membrane

III.2.3 Modules d'électrodialyse

Un Electro dialyseur est constitué par un empilement de membranes alternativement MEA et MEC, séparées par des compartiments dans lesquels circulent les solutions salines. Cet empilement est serré entre deux presses, soit à l'aide de tiges filetées, soit à l'aide d'un vérin hydraulique.

Un module d'électrodialyse peut être considéré comme une succession de cellules d'électrodialyse unitaires, une cellule unitaire étant l'ensemble constitué par:

- Un compartiment de déminéralisation;
- une membrane cationique;
- un compartiment de concentration;
- une membrane anionique.

Le nombre de cellules unitaires par module doit être assez élevé de manière à minimiser les pertes d'énergie aux électrodes d'une part, et d'autre part à rendre l'installation la plus compacte possible. Ce nombre est, en général, compris entre 100 et 500.

Les électrodes utilisées dans les différents types d'lectrodialyseurs sont de deux types : les électrodes métalliques et les électrodes de graphite.

- Les électrodes métalliques : elles comportent un métal de base (titane) recouvert de platine et/ou d'oxyde de ruthénium. Elles sont caractérisées par une longue durée de vie. Le seul problème rencontré, est le fait qu'elles se corrodent rapidement une fois appliquées dans un électrodialyseur à inversion de polarité.

- Les électrodes en graphite : Elles sont de moindre coût et de durée de vie plus faible du fait de sa considération comme consommables. Leur emploi est indiqué quand la présence de produits très corrosifs interdit l'emploi des électrodes métalliques, le cas rencontré notamment dans les industries agro-alimentaires [8].

III.2.4 Fonctionnement d'un Electro dialyseur

III.2.4.1 Procédé discontinu :

Dans ce procédé, l'eau brute à dessaler est stockée dans un réservoir où une pompe la fait circuler en circuit fermé dans les compartiments de déminéralisation. Le temps de déminéralisation dépend du volume d'eau introduit, de la salinité initiale de l'eau brute, de la salinité de l'eau qu'on souhaite obtenir et de la différence de potentiel appliquée. La figure III-4a, illustre le mode de fonctionnement dans ce type de procédé.

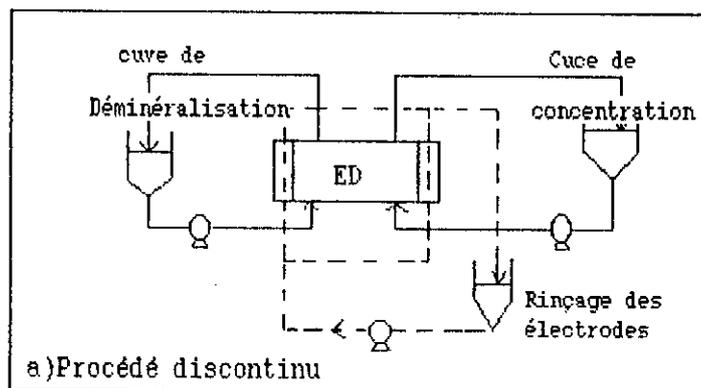


Figure III-4a Procédé d'électrodialyse en discontinu [8].

Les avantages présentés par ce procédé sont :

- Possibilité de traiter une eau de n'importe quelle salinité;
- possibilité d'obtenir une eau à n'importe quelle salinité désirée;
- les membranes travaillent dans de bonnes conditions.

Toutefois, il ne peut être utilisé pour des installations de grande capacité (au-dessus de 500 m³ /jour environ) par suite de la nécessité de cuves de stockage de plus en plus grandes ainsi que les difficultés qui peuvent être rencontrées pour le mélange de volumes importants.

III.2.4.2 Procédé continu :

Dans ce procédé, appelé aussi procédé à passage direct, la solution saline à déminéraliser ne passe qu'une seule fois dans un module d'électrodialyse. Pour obtenir des capacités de production élevées, il est souvent nécessaire de mettre plusieurs lignes

en parallèles ou en cascades. Ce type de procédé est utilisé pour toutes les installations de grande capacité. Par rapport au procédé discontinu, celui-ci présente quelques inconvénients tels que, les membranes ne travaillent pas toutes dans les mêmes conditions (concentrations différentes) et la variation de la salinité d'entrée entraîne une variation de la salinité à la sortie (figure III-4b).

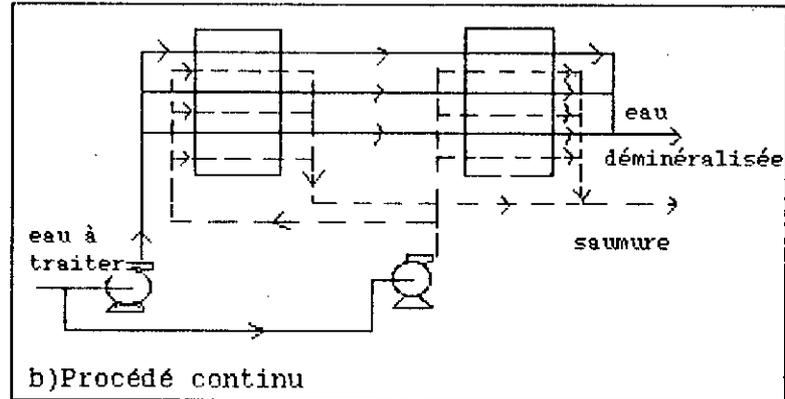


Figure III-4b Procédé d'électrodialyse continu [8].

III.2.4.3 Procédé continu à recirculation

Il consiste à renvoyer en tête de l'électrodialyseur une fraction de la production de manière à obtenir des vitesses élevées. Si on compare ce procédé à celui fonctionnant en continu, la concentration du circuit de déminéralisation est toujours plus faible, il en résulte un accroissement important de la résistance électrique du module d'où une augmentation de la consommation d'énergie et une diminution de la densité de courant limite et par la suite une augmentation de la surface de membrane pour une production donnée (figure III-4c).

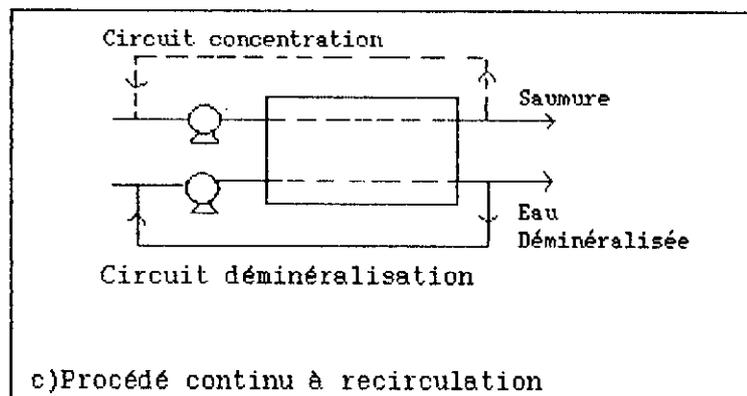


Figure III-4c Procédé d'électrodialyse continu à recirculation [8].

III.2.5 Influence de quelques paramètres sur le traitement par électrodialyse

les facteurs qui influent sur le traitement par électrodialyse sont :

- les solides totaux dissous dans l'eau brute, ceux-ci ne doivent pas dépasser les 1450 ppm. Dans le cas contraire, on doit nettoyer souvent les membranes, ce qui entraîne une baisse de l'efficacité de l'électrodialyseur.

- Le nettoyage des membranes par un lavage à l'acide chlorhydrique, suivi de la soude caustique, peut entraîner des corrosions au niveau des canalisations, ainsi, il est recommandé d'utiliser le nettoyage à contre courant par inversion de polarité.

- Avant d'arriver au traitement par ED, l'eau doit subir, dans une station de traitement, une filtration.

- Plus la salinité d'une eau augmente, plus l'énergie dépensée est importante et les frais de traitement sont élevés.

- Le phénomène de précipitation conduit à une augmentation du pH de l'électrolyte en contact avec la membrane, plus précisément au sein de la couche limite, ce qui provoque souvent un colmatage.

- Le traitement de solutions complexes, en particulier contenant de grosses molécules organiques anioniques pose un grave problème, de sorte qu'au cours de leurs chemins sous l'action du champ électrique, les molécules viennent obstruer les pores des membranes anioniques de façon pratiquement irréversible.

- Si les concentrations de part et d'autre d'une membrane sont très différentes, il se produit une osmose entre les compartiments, et l'eau traversant la membrane tend à rediluer la solution concentrée, ce phénomène est appelé transport d'eau.

- Il faut essayer de travailler à des valeurs de densité de courant proches de i_{lim} , afin de minimiser la surface de membrane nécessaire à une séparation donnée. Toutefois, il ne faut pas dépasser cette valeur, car la résistance des solutions au voisinage des membranes devient très élevée, ce qui entraîne des champs électriques locaux très importants [8].

III.2.5 Application de l'électrodialyse

L'électrodialyse peut être utilisée pour réaliser plusieurs opérations dans différentes industries. Ainsi, dans le traitement de l'eau de mer ou saumâtre, elle a connue des applications dans le dessalement et la production de sels par concentration.

Dans les industries agro-alimentaires, des essais déjà anciens ont montré la possibilité de l'emploi de l'électrodialyse pour déminéraliser les jus sucrés, les vins et les moûts de raisin pour produire les sucres du raisin. Aussi, l'utilisation de l'électrodialyse dans la déminéralisation du lactosérum qui était considéré pour longtemps comme déchet, ce dernier une fois déminéralisé peut être incorporé dans les aliments du bétail. dans l'industrie chimique, on trouve également de nombreuses applications de l'électrodialyse dans la purification des produits non ionisés.

Dans le domaines des biotechnologies on a recours à l'électrodialyse pour déminéraliser les jus de fermentation et extraire les électrolytes de valeur à partir de ces jus.

L'industrie mécanique, notamment l'industrie automobile, utilisent l'électrodialyse pour recycler les eaux de rinçage des diverses opérations de traitement de surface, surtout dans les sites où l'eau est coûteuse et les contraintes de lutttes antipollution sont très sévères. La récupération des sels est dans la majorité des cas associée à ce recyclage [18,19,20].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) PIERRE DE LATIL
Les membranes. Sciences et Avenir. n° 353, pp 666-672, Juillet 1976.
- (2) LERAT H.
Initiation à l'osmose inverse. Permo-Traitement des eaux.
Edition 3 Dupont de Nemours, mars 1985.
- (3) APTEL A.
*Ultrafiltration et osmose inverse : préparation et caractéristiques
des membranes et modules.* Information Chimie , n°213, pp 189-200. 1981.
- (4) Aptel A.
Les procédés de séparation par membrane . Colloque organisé par
hydrotechnique de France 20 et 21 novembre 1985.
- (5) DANIEL L.
Application des membrane d'osmose inverse au traitement de l'eau.
Colloque organisé par hydrotechnique de France. 1985.
- (6) MAUREL A.
*Les membranes : Osmose inverse et ultrafiltration., technologies et
applications.* Cours sur les opérations unitaires. G.C. Toulouse. 1988.
- (7) PORTER M. C.
Membrane filtration, Nucleopore corporation, Pleasanton,
California. 1978
- (8) Aroua A.
La technologie appropriée de déminéralisation de l'eau potable.
Rapport du Séminaire de l'O-M-S. Alger 1981.
- (9) SOURIRAJAN S.
Reverse osmosis. Academie press., New-York 1959.
- (10) MERTEN U.
Desalination by revers osmosis. 3^e édition M.I.T. Press., Cambridge,
Mass., pp 115-154, 1966.
- (11) GLUECKAUF E.
First International symposium of Water Desalination.
Office of the saline water. Vol 1, pp 143-156 Washington, D. C. 1969.

- (12) SOLTANIAH M. and WILLIAM N. J.
Review of reverse osmosis and transport models. Chem. Eng. Com.,
Vol. 12, pp 279-363, june 1981.
- (13) DALE M. C. and OKOS M. R.
Reverse osmosis membrane as affected by temperature and pressure.
Am. Chem. Soc., 47 : 29-50. 1983.
- (14) HINKE E., LASLOP D. and STAUDE E.
The influence of charged surfactants upon reverse osmosis.
Progr. Colloid. and Polym. Scienc. 77 : 94-99. 1988.
- (15) PARKINSON G.
Reverse osmosis trying for wider applications. Chem. Eng., May 1983.
- (16) APTEL P.
Les procédés de séparation par membrane. La Houille blanche, Revue
Internationale de l'Eau. N 7/8 1986.
- (17) COHEN T.
*Nouvelles membranes perfluorées pour la récupération et la
reconcentration des acides par des procédés électro-membranaires.*
gème exposition et congré de la filtration et des techniques de
séparation. Paris du 18 au 20 octobre 1988.
- (18) BENAÏM R.
Techniques à membrane et procédés propres.
I-D Environnement et Technique. n°93, février 1990.
- (19) BONNIN E.
Opérations unitaires : Electrodialyse. Technique de l'ingénieur,
J2840. 1987, Paris
- (20) CLIFTON M.
Transfert de matière aux interfaces membrane-fluide.
La Houille Blanche, Revue Internationale de l'Eau. N7/8 1986.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE DEFLUORURATION PAR OSMOSE INVERSE

L'opération consiste à faire passer l'eau fluorée à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'une haute pression. La membrane retiendra le fluor ainsi que tous les autres éléments présents dans l'eau. La présence de certains ions comme les SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , etc..., entraîne souvent la précipitation d'un ou de plusieurs sels dans le bac de concentration au cours de la déminéralisation par osmose inverse. Cette précipitation surgie une fois le produit de solubilité de l'un de ces sels est atteint. La formation de tels précipités constitue un risque de colmatage et de détérioration de la membrane.

Ainsi, il est souvent recommandé, voire même nécessaire, de précéder l'opération de déminéralisation par osmose inverse par un traitement préliminaire visant à éliminer l'ion ou les ions responsables de formation de ces précipités.

En ce qui concerne les eaux du Sud-Algérien, elles renferment suffisamment de calcium et des sulfates pour entraîner la précipitation du sulfate de calcium, sel très peu soluble, au cours d'une éventuelle opération de déminéralisation.

Cela n'est qu'une simple hypothèse qui reste très probable, pour la soutenir, nous avons réalisé une étude mathématique informatisée ayant pour but de déterminer le taux de concentration possible à réaliser sur une telle eau sans pour autant aboutir à la formation du sulfate de calcium.

Cela va nous permettre de conclure quant à la nécessité ou non d'envisager un traitement préliminaire d'élimination soit des ions calcium soit des ions sulfates.

La détermination du taux de concentration nécessite l'évaluation, à chaque instant de l'opération de déminéralisation, du produit des activités de l'ion calcium et sulfate et de le comparer avec le produit de solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 .

IV.1 Détermination de la concentration réelle de chaque espèce ionique

Le dosage des espèces en solution fait appel à différentes méthodes qui, dans la plupart des cas, ne permettent de connaître que la quantité totale de la substance concernée, ne faisant aucune distinction entre les diverses formes sous lesquelles elle peut exister.

Pour une espèce ionique quelconque elle peut se trouver en solution à l'état libre et/ou sous forme associée. Cette association dépend de la nature de l'espèce considérée, de sa concentration et des autres espèces présentes.

La complexation des ions carbonates avec certains ions divalents a été admise dès 1932 par GREENBERG et MOBERG [1], puis confirmée par GREENWALD [2], ce dernier montra que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} formaient avec les anions HCO_3^- et CO_3^{2-} les complexes solubles CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , MgHCO_3^+ et MgCO_3^0 . De même, il détermina les constantes de dissociation correspondantes.

Depuis, de nombreuses études ont été publiées [3,4,5,6,7, 8], dans le but de mettre en évidence l'existence d'association entre ions et particulièrement entre ceux qui constituent la majeure partie des substances dissoutes dans les eaux naturelles, à savoir, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- et OH^- .

Les constantes de dissociation des paires d'ions ont elles aussi été déterminées, et leurs valeurs relevées dans la littérature varient d'un auteur à autre, cela est dû notamment

- à la méthode utilisée;
- au manque de la précision dans la détermination des coefficients d'activité des espèces chargées en solution;
- à la possibilité d'association d'ions dans les électrolytes de référence;
- à l'existence possible mais ignorée d'autres paires d'ions [4].

Ainsi la connaissance des différentes constantes de dissociation des paires d'ions permet de déterminer les produits de solubilité vrais de certains composés en apportant des corrections aux valeurs couramment rencontrées dans la littérature. De même, elle permet d'évaluer les activités des ions en solution.

Comme nous venons de le signaler, les cations et les anions peuvent réagir partiellement entre eux pour former des ions associés. l'ensemble des ions libres et associés non neutre permet de définir la force ionique du milieu à partir de laquelle il est possible de calculer, par application de la loi de DAVIS, le coefficient d'activité de chaque espèce non neutre [9].

$$\text{Log } \gamma_i = -0,5 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3 I \right) \text{ et } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (8)$$

Dans cette expression :

- γ_i : le coefficient d'activité de l'ion i
- I : la force ionique du milieu;
- Z_i : la charge de l'ion.

la concentration de chaque espèce chargée existant dans notre eau peut s'écrire en tenant compte de la présence de certaines formes de paires d'ions de la manière suivante :

$$(\text{Ca}^{2+})_T = (\text{Ca}^{2+}) + (\text{CaHCO}_3^+) + (\text{CaCO}_3^\circ) + (\text{CaOH}^+) + (\text{CaSO}_4^\circ) \quad (9)$$

$$(\text{Mg}^{2+})_T = (\text{Mg}^{2+}) + (\text{MgHCO}_3^+) + (\text{MgCO}_3^\circ) + (\text{MgOH}^+) + (\text{MgSO}_4^\circ) \quad (10)$$

$$(\text{Na}^+)_T = (\text{Na}^+) + (\text{NaHCO}_3^\circ) + (\text{NaCO}_3^-) + (\text{NaSO}_4^-) \quad (11)$$

$$(\text{K}^+)_T = (\text{K}^+) + (\text{KSO}_4^-) \quad (12)$$

$$(\text{SO}_4^{2-})_T = (\text{SO}_4^{2-}) + (\text{CaSO}_4^\circ) + (\text{MgSO}_4^\circ) + (\text{NaSO}_4^-) + (\text{KSO}_4^-) \quad (13)$$

$$(\text{CO}_3^{2-})_T = (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{CaCO}_3^\circ) + (\text{MgCO}_3^\circ) + (\text{NaCO}_3^-) \quad (14)$$

$$(\text{HCO}_3^-)_T = (\text{HCO}_3^-) + (\text{CaHCO}_3^+) + (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{MgHCO}_3^+) + (\text{NaHCO}_3^\circ) \quad (15)$$

Si certaines paires d'ions n'ont pas été prises en considération, entre autre, le $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^\circ$, $\text{K}_2\text{SO}_4^\circ$, $\text{Na}_2\text{SO}_4^\circ$, KHCO_3° ,..., c'est par ce qu'elles sont très solubles et se dissocient totalement dans l'eau et n'existant ainsi qu'en quantités négligeables [10].

Dans ces conditions, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) + (\text{CaHCO}_3^+) + (\text{MgHCO}_3^+) + (\text{CaOH}^+) + (\text{MgOH}^+) + (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + (\text{H}^+) = 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-}) + (\text{NaCO}_3^-) + (\text{NaSO}_4^-) + (\text{KSO}_4^-) + (\text{Cl}^-) + (\text{NO}_3^-) + (\text{OH}^-) \quad (16)$$

La combinaison de l'équation (16) avec celles des constantes d'équilibre données dans le tableau IV-1 et celles donnant les concentrations totales de chaque espèce ionique dans l'eau (9-15), permet d'obtenir une équation (17) du second degré en (Ca^{2+}) . Pour un pH donné, la racine positive de cette équation donne la concentration en calcium libre à condition de connaître la valeur des constantes de dissociation, les concentrations des autres ions libres données par les équations (18),(19),(20),(21) et les coefficients d'activité des différentes espèces. La concentration de CO_3^{2-} est calculée à partir du K_s .

Dans ce qui suit nous donnerons les différentes équations permettant de calculer la concentration de chaque espèce ionique dissoute dans l'eau.

$$C_1(\text{Ca}^{2+})^2 + C_2(\text{Ca}^{2+}) - C_3 = 0 \quad (17) \quad \text{avec :}$$

$$C_1 = \left[2 + 2 \frac{(\text{SO}_4^{2-})\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{\text{CS}}\gamma_{\text{CaSO}_4}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}K_e}{\gamma_{\text{CaOH}^+}K_{\text{CO}}10^{-\text{pH}}} \right]$$

$$C_2 = \left[X + \frac{K_s}{K_{\text{CH}}K_2\gamma_{\text{CaHCO}_3}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}^+}} - \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \left(\frac{1}{\gamma_{\text{CH}^+}} + \frac{(\text{Mg}^{2+})\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MG}}\gamma_{\text{MgOH}^+}} \right) \right]$$

$$X = 2(\text{Mg}^{2+})_{\text{T}} + (\text{K}^+)_{\text{T}} + (\text{Na}^+)_{\text{T}} - 2(\text{SO}_4^{2-})_{\text{T}} - (\text{Cl}^-)_{\text{T}} - (\text{NO}_3^-)_{\text{T}}$$

$$C_3 = \frac{K_s}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} \left[\frac{2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + 2 \frac{(\text{Mg}^{2+})\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MG}}\gamma_{\text{MgCO}_3}} + 2 \frac{(\text{Na}^+)\gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{NC}}\gamma_{\text{NaCO}_3}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_2} \left(\frac{1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{(\text{Mg}^{2+})\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MH}}\gamma_{\text{MgHCO}_3}} + \frac{(\text{Na}^+)\gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{NH}}\gamma_{\text{NaHCO}_3}} \right) \right]$$

$$(\text{Mg}^{2+}) = \frac{(\text{Mg}^{2+})_{\text{T}}}{1 + a_1 + a_2 + a_3 + a_4} \quad (18) \quad \text{avec : } a_1 = \frac{(\text{HCO}_3^-)\gamma_{\text{HCO}_3^-}\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MH}}\gamma_{\text{MgHCO}_3}} ; a_2 = \frac{K_e\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{TD}}10^{-\text{pH}}}$$

$$a_3 = \frac{(\text{CO}_3^{2-})\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MG}}\gamma_{\text{MgCO}_3}} ; a_4 = \frac{(\text{SO}_4^{2-})\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MS}}\gamma_{\text{MgSO}_4}}$$

$$(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{(\text{SO}_4^{2-})_{\text{T}}}{1 + b_1 + b_2 + b_3 + b_4} \quad (19) \quad \text{avec : } b_1 = \frac{(\text{Ca}^{2+})\gamma_{\text{Ca}^{2+}}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{CS}}\gamma_{\text{CaSO}_4}} ; b_2 = \frac{(\text{Mg}^{2+})\gamma_{\text{Mg}^{2+}}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{MS}}\gamma_{\text{MgSO}_4}}$$

$$b_3 = \frac{(\text{Na}^+)\gamma_{\text{Na}^+}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{NS}}\gamma_{\text{NaSO}_4}} ; b_4 = \frac{(\text{K}^+)\gamma_{\text{K}^+}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{KS}}\gamma_{\text{KSO}_4}}$$

$$(\text{Na}^+) = \frac{(\text{Na}^+)_{\text{T}}}{1 + \frac{(\text{HCO}_3^-)\gamma_{\text{HCO}_3^-}\gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{CS}}\gamma_{\text{NaHCO}_3}} + \frac{(\text{CO}_3^{2-})\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}\gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{NC}}\gamma_{\text{NaCO}_3}} + \frac{(\text{SO}_4^{2-})\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{NS}}\gamma_{\text{NaSO}_4}}} \quad (20)$$

$$(\text{K}^+) = \frac{(\text{K}^+)_{\text{T}}}{1 + \frac{(\text{SO}_4^{2-})\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\gamma_{\text{K}^+}}{K_{\text{KS}}\gamma_{\text{KSO}_4}}} \quad (21)$$

Tableau IV-1 Différentes constantes d'équilibre utilisées dans notre étude, valeurs numérique prises à 25°C [11].

$$\begin{aligned}
 K_e &= a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14}, & K_1 &= \frac{a_{HCO_3^-} a_{H^+}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{-6,35}, & K_2 &= \frac{a_{CO_3^{2-}} a_{H^+}}{a_{HCO_3^-}} = 10^{-10,33} \\
 K_s &= a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} = 10^{-8,48}, & K_{CH} &= \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{CaHCO_3^+}} = 10^{-1,11}, & K_{CC} &= \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3}} = 10^{-3,22} \\
 K_{CS} &= \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}} = 10^{-2,31}, & K_{CO} &= \frac{a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}}{a_{CaOH^+}} = 10^{-1,40}, & K_{MH} &= \frac{a_{Mg^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{MgHCO_3^+}} = 10^{-0,93} \\
 K_{MC} &= \frac{a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{MgCO_3}} = 10^{-3,40}, & K_{MS} &= \frac{a_{Mg^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{MgSO_4}} = 10^{-2,24}, & K_{MO} &= \frac{a_{Mg^{2+}} a_{OH^-}}{a_{MgOH^+}} = 10^{-2,60} \\
 K_{NH} &= \frac{a_{Na^+} a_{HCO_3^-}}{a_{NaHCO_3}} = 10^{0,25}, & K_{NC} &= \frac{a_{Na^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{NaCO_3}} = 10^{-1,27}, & K_{NS} &= \frac{a_{Na^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{NaSO_4}} = 10^{-0,23} \\
 K_{KS} &= \frac{a_{K^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{K_2SO_4}}
 \end{aligned}$$

La résolution du système d'équations que nous venons de décrire nécessite une méthode de calcul itérative que l'utilisation de l'informatique rend rapide et relativement aisée.

Nous avons mis au point un programme de calcul P1, en langage BASIC sur un ordinateur APPLE (Voire annexe), et dont l'organigramme est donné dans la figure IV-1, permettant de résoudre ce système d'équations.

Le principe de fonctionnement de ce programme est le suivant : Après avoir introduit les données sur l'eau, pH, concentrations totales des espèces ioniques et les constantes de dissociation des différentes associations d'ions, l'équation (17) est résolue une première fois en admettant que tous les coefficients d'activité sont égaux à 1 et les espèces présentes sont totalement ionisées.

On obtient alors une valeur approchée de (Ca^{2+}) permettant de calculer la valeur, également approchée, de la concentration des autres espèces chargées, puis de la force ionique. Celle-ci est alors utilisée pour déterminer de nouveaux coefficients d'activité à partir desquels sont obtenues de nouvelles concentrations. Le cycle est répété jusqu'à ce que la force ionique de la solution demeure constante.

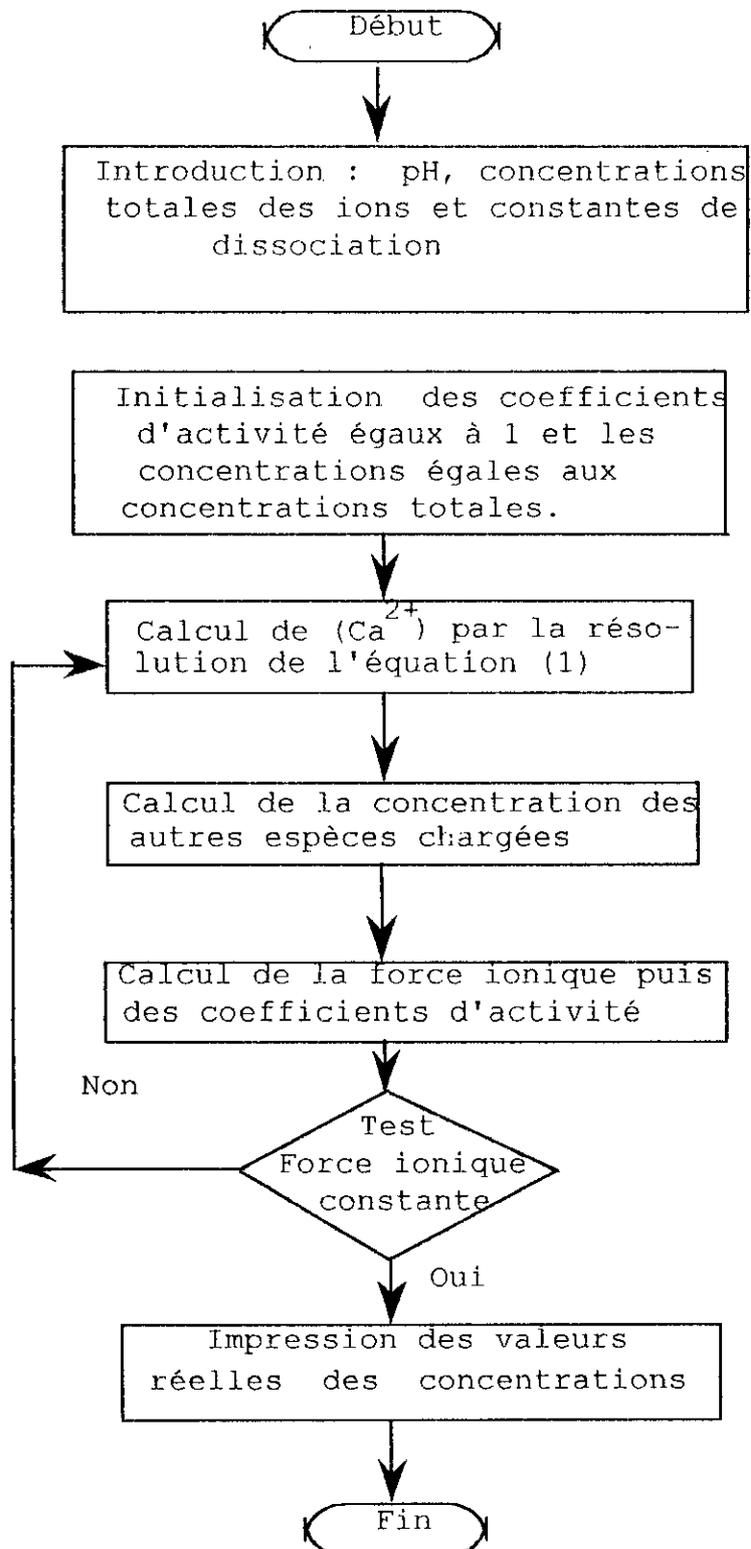


Figure IV-1 Organigramme du programme P1

Les résultats auxquels on est arrivé après L'introduction des données sur les eaux algériennes du tableau A-1, dans le programme P1 sont regroupés dans le tableau IV-2.

Les concentrations réelles des autres espèces ioniques, à savoir, les chlorures, les nitrates et les fluorures sont supposées être égales aux concentrations totales correspondantes, étant donné qu'elles ne participent pas à la formation des paires d'ions [12].

Nous remarquons bien que les valeurs obtenues à partir de ce programme sont toutes légèrement inférieures aux valeurs obtenues par dosage.

Région	Tammel-laht	El-goug	Forage Albien	Blidet Amor	Sidi Mehdi1	Sidi Mehdi2	Ain Sahara	Moggar
(Na ⁺) _T mmol/l	18,17	17,30	13,82	15,78	16,60	19,17	11,30	9,35
(Na ⁺) _R mmol/l	17,41	16,71	12,98	14,01	14,30	18,32	10,97	8,71
(K ⁺) _T mmol/l	0,92	1,23	1,08	0,02	1,08	1,05	0,97	0,97
(K ⁺) _R mmol/l	0,89	1,04	0,98	0,02	0,99	1,00	0,90	0,91
(Ca ²⁺) _T mmol/l	8,25	7,40	4,90	8,00	4,35	4,45	4,35	4,10
(Ca ²⁺) _R mmol/l	7,81	6,98	4,21	7,32	3,96	4,00	3,97	3,81
(Mg ²⁺) _T mmol/l	9,16	8,91	5,00	9,50	5,16	5,45	5,25	5,41
(Mg ²⁺) _R mmol/l	8,87	8,14	4,01	9,00	4,72	4,98	4,80	4,00
(SO ₄ ²⁻) _T mmol/l	15,88	10,31	6,90	12,13	6,85	6,77	7,42	6,59
(SO ₄ ²⁻) _R mmol/l	15,01	9,79	6,21	11,81	6,02	6,04	6,93	6,01
(HCO ₃ ⁻) _T mmol/l	2,20	2,30	2,60	2,00	2,20	2,40	2,50	2,83
(HCO ₃ ⁻) _R mmol/l	1,94	1,90	2,04	1,80	1,91	2,00	2,09	2,22
(CO ₃ ⁻) _R mmol/l	0,09	0,12	0,15	0,083	0,12	0,13	0,15	0,21

Tableau IV-2 Concentrations réelles des ions dans les eaux de quelques régions Algériennes obtenues à partir du programme P1.

IV.2 Détermination du taux de concentration

Pour estimer le taux de concentration possible (α), qu'on s'autorise à faire sur les eaux étudiées au cours d'une opération de déminéralisation par osmose inverse sans entraîner la précipitation du sulfate de calcium, nous avons réalisé un programme informatique en langage basic (P2) donné en annexe, et dont l'organigramme simplifié est représenté dans la figure IV-2, permettant d'évaluer cette grandeur.

Quantitativement, le taux de concentration est défini comme étant le rapport des volumes respectifs de l'eau destinée à être concentrée sur le volume du concentrât récupéré au moment de l'arrêt du traitement. Autrement, il peut être défini comme étant le rapport des concentrations des espèces dans le concentrât sur celles dans l'eau de départ au moment de l'arrêt. Le moment d'arrêt est défini comme étant l'instant où le produit des activités des ions sulfates et calcium atteint le produit de solubilité du sulfate de calcium [12,13].

Pour déterminer le taux de concentration possible pour les eaux algériennes étudiées, nous avons introduit les données relatives à ces eaux dans notre programme P2, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-3.

Région	Tamel-Lahl	El-Goug	Forage Albien	Blidet Amor	Sidi-Mehdi 1	Sidi-Mehdi 2	Ain-Sahara	Moggar
α	3,25	3,50	4,05	3,75	3,75	3,65	3,85	4,00

Tableau IV-3 Taux de concentration α pour quelques eaux algériennes.

Nous remarquons bien que dans le meilleurs des cas, eau faiblement chargée en sels, nous ne pouvons dépasser un taux de concentration de 4 fois, en d'autre terme, on ne peut récupérer plus de 75 litres d'eau épurée sur 100 litre d'eau traitée par osmose inverse. Ce chiffre étant pratiquement insignifiant, fait en sorte qu'un traitement préalable d'élimination de l'un des ions sulfates ou calcium soit nécessaire pour éviter le problème de précipitation du sulfate de calcium, et de pouvoir aller plus loin dans l'opération de concentration atteignant ainsi des rendements appréciables.

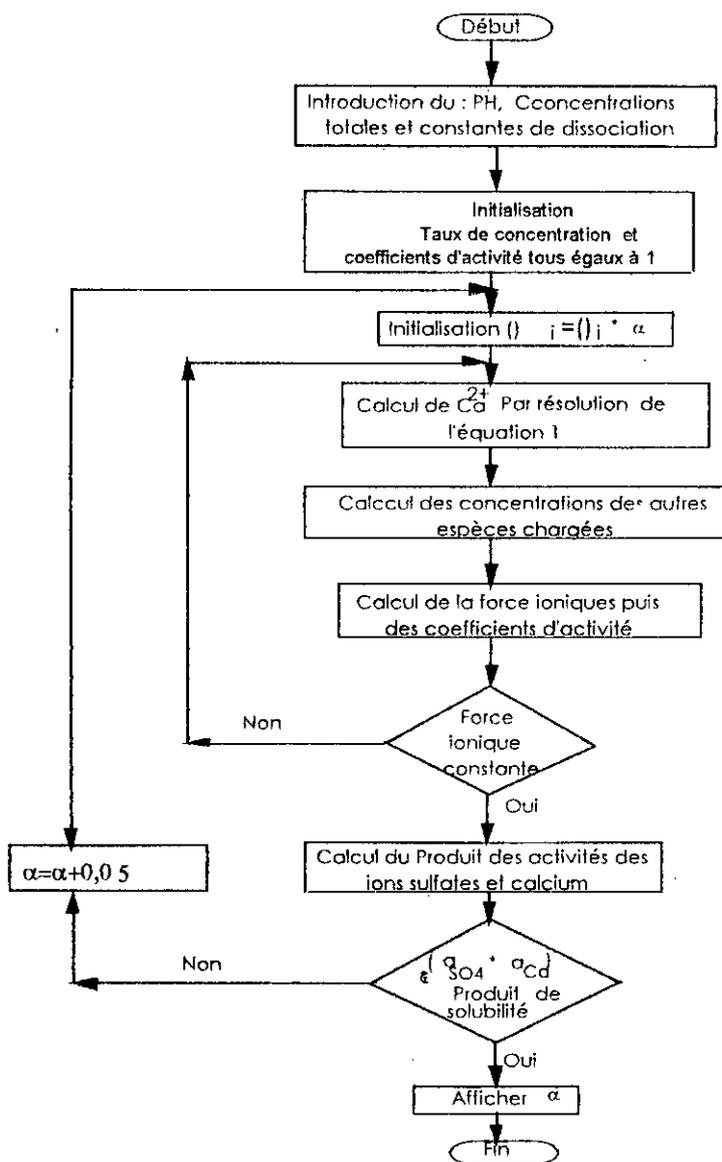


Figure IV-2 Organigramme du programme P2

La méthode de calcul, que nous venons d'exposer, permet de prévoir la nécessité ou non d'un traitement préliminaire d'adoucissement, ceci par estimation des concentrations réelles des espèces chargées à chaque instant de l'opération de déminéralisation par osmose inverse et en suivant l'évolution des produits des activités des ions soupçonnés de former des sels très peu solubles et en les comparant avec leurs produits de solubilité. Si cette méthode apporte des corrections concernant la présence des associations d'ions, il est à signaler que lors de la formulation du problème nous avons fait quelques approximations et suppositions, on citera entre autre :

- La présence dans l'eau d'autres éléments caractéristiques qui n'ont pas été analysés et mis en évidence.

- l'eau ne renfermant pas de matières organiques en quantité non négligeable, ces dernières pouvant réagir avec les ions contenus dans l'eau pour former des complexes.

- La présence d'autres formes d'association d'ions ignorée et que nous n'avons pas pris en considération.

- Les valeurs des différentes constantes de dissociation et des produits de solubilité sont prises à 25°C alors que l'opération de déminéralisation dans le module d'osmose inverse se déroule généralement à une température fixe de 30°C.

- Dans notre simulation nous avons considéré que la rétention des espèces ionisées par la membrane d'osmose inverse est totale, en d'autre terme, nous avons considéré un taux de rejet égale à 1. cette hypothèse n'est pas vérifiée en pratique, puisque la rétention des sels minéraux par la membrane d'osmose inverse est en générale située entre 90 et 99%. Toutefois ces deux dernières hypothèses ne sont pas gratuites, elles laissent prévoir des conditions de simulation plus favorable à la précipitation des sels. Ainsi, les résultats ne seront que plus valables compte tenu de la marge adoptée.

L'Hypothèse émise au départ, que le sel sulfate de calcium pourrait précipiter au court de la déminéralisation par osmose inverse, est confirmée et il reste alors à trouver le moyen d'éliminer soit le calcium soit les sulfates avant de faire passer l'eau par osmose inverse.

En général, ces deux anions s'éliminent facilement par un traitement d'échange ionique sur résine. plus encore, le calcium est souvent éliminé par précipitation à la chaux ou au carbonate de sodium, et pour éviter de faire appel à des techniques utilisant davantage de produits chimiques que notre choix est allé vers l'élimination des ions sulfates en utilisant un échangeur anionique.

IV.3 Traitement d'élimination des sulfates sur résine échangeuse d'anions

IV.3.1 Généralités sur les échangeurs d'ions

IV.3.1.1 Définitions

Les résines échangeuses d'ions sont des composés macromoléculaires, habituellement sous forme de gel contenant des groupements ionisables et constituant un ion géant insoluble, associé à des ions mobiles de charge opposée [13].

Actuellement, la plupart des résines utilisées sont des matières synthétiques produites à partir d'un polymère.

Suivant le groupe fonctionnel porté par le polymère, on distingue deux sortes de résines :

- Les résines échangeuses de cations, elles mêmes sont subdivisées en deux groupes : Les résines cationiques fortement acides portant des groupements sulfonés et les résines cationiques faiblement acides caractérisées par la présence des groupements carboxyliques.

- Les résines échangeuses d'anions, elles renferment également deux types de résines: Les résines fortement basiques possédant des groupements fonctionnels d'ammonium quaternaire et les résines faiblement basiques contenant des groupements fonctionnels aminés [14].

IV.3.1.2 L'échange d'ions dans les résines

L'échange d'ions est un procédé par lequel, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même charge.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène peut s'écrire de la manière suivante :



avec : R^- : Radical anionique ou polymère;
 A^+ : ion fixé sur la résine;
 B^{n+} : ion en solution.

Après un certain temps de contact entre résine et solution, cette équation atteint son équilibre qui se traduit par :

$$K_{A^+}^{B^{n+}} = \frac{(R_n^- B^{n+})_R (A^+)_S^n}{(R^- A^+)_R^n (B^{n+})_S} \quad (22)$$

avec:

$(R_n^- B^{n+})_R$: Concentration de l'ion B^{n+} dans la résine

$(B^{n+})_S$: Concentration de l'ion B^{n+} dans la solution

$(R^- A^+)_R$: concentration de l'ion A^+ dans la résine

$(A^+)_S$: Concentration de l'ion A^+ dans la solution

$K_{A^+}^{B^{n+}}$: constante d'équilibre ou coefficient de sélectivité, elle est fonction des conditions opératoires et applicable uniquement dans le cas des solutions diluées, dans le cas contraire, il faut faire intervenir les activités des ions.

On peut évaluer la préférence d'une résine pour un ion plutôt que pour un autre à l'aide du quotient de sélectivité Q_S :

$$Q_S = \frac{(R_n^- B^{n+})_R (A^+)_S}{(R^- A^+)_R (B^{n+})_S} \text{ ou autrement } K_{A^+}^{B^{n+}} = \left(\frac{(A^+)_S}{(R^- A^+)_R} \right)^{n-1} \cdot Q_S \quad (23)$$

Le quotient de sélectivité indique la préférence relative de la résine pour certains ions. Ainsi, lorsque, Q_S est supérieur à 1 cela signifie que la résine préfère l'ion B^{n+} à l'ion A^+ et inversement. Cette grandeur permet donc de classer les ions selon leur ordre d'affinité pour la résine [14].

IV.3.1.3 Capacité d'échange

Les échangeurs d'ions sont caractérisés d'une manière quantitative par leur capacité qui, dans l'usage commun, représente le nombre d'équivalents du contre-ion qu'offre une quantité spécifique d'échangeur.

Cependant, cette définition reste insuffisante pour tous les cas pratiques rencontrés, d'où plusieurs autre caractérisations qui en découlent et qui sont utilisées en fonction des conditions opératoires. Le tableau IV-4 regroupe l'ensemble de ces définitions.

Nom	Définition
Capacité (capacité maximale-capacité d'échange)	Nombre de milli-équivalents par quantité de résine
Capacité massique scientifique	Nombre de milliéquivalent par gramme de résine sèche sous forme d'H ⁺ ou Cl ⁻
Capacité volumique technique	Nombre de milliéquivalents par litre du lit de résine gonflée d'eau sous forme d'H ⁺ ou Cl ⁻
Capacité apparente (capacité effective)	Nombre de milliéquivalents par gramme de résine sèche sous forme d'H ⁺ ou Cl ⁻ .
Capacité habituelle	Capacité utilisée quand l'équilibre n'est pas atteint
Capacité dynamique	Capacité utilisée en colonnes opérationnelles
Concentration des groupes ioniques fixés	Nombre de groupes d'ions en méq/cm ³ de résine gonflée d'eau

Tableau IV-4 Définitions de la capacité [15]

IV.3.1.4 Equilibre entre phases dans l'échange d'ions

L'échange entre deux ions peut être représenté pour une température donnée par une courbe isotherme donnant la répartition de chaque ion entre les deux phases pour toutes les concentrations relatives. Le plus commode est de porter en abscisse la fraction équivalente ionique de l'un des ions dans la solution et en ordonnée la fraction équivalente ionique du même ion dans la résine. Si l'affinité des deux ions pour la résine est la même, l'isotherme est confondue avec la bissectrice des axes.

Par exemple, quand on met en contact une résine cationique sodique avec une solution saline diluée, les ions de valence supérieure sont toujours échangés contre les ions Na⁺. La réaction inverse est possible en présence d'une saumure concentrée. Cette réaction est à la base des procédés d'adoucissement des eaux salines et saumâtres par échange ionique. La figure IV-3 montre comment varie la sélectivité d'une résine PSS(DOWEX 50*80) pour l'échange entre Cu²⁺ et Na⁺.

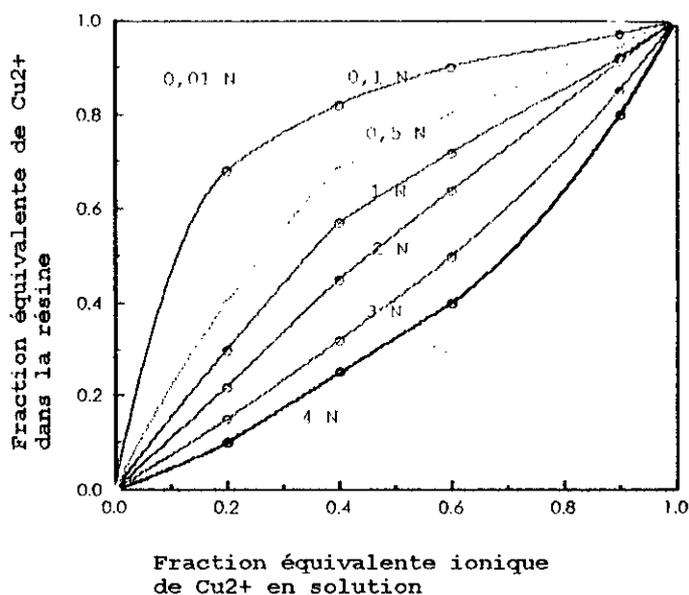


Figure IV-3 Isothermes d'échange entre une résine PSS DOWEX 50*80 sous forme Na^+ et une solution de Cu^{2+} [13].

L'allure d'une isotherme dépend essentiellement de la force ionique de la solution et de la concentration des ions dans le liquide. On a tendance à obtenir des courbes d'équilibre d'autant plus hautes que la solution est diluée, c'est-à-dire possédant une force ionique faible, et inversement pour les solutions concentrées ou saumures. Ainsi, la résine qui offre la meilleure efficacité d'échange d'ions avec une solution donnée sera celle qui présente l'isotherme la plus élevée ou la plus éloignée de la bissectrice des axes.

IV.3.1.5 Fonctionnement d'une colonne de résine échangeuse d'ions

Dans l'immense majorité des applications la résine est disposée en colonne sur laquelle on réalise par percolation continue des échanges ioniques. La solution rencontre à mesure qu'elle s'appauvrit une résine de plus en plus active, et le long de la colonne, dans le sens de circulation du liquide, on trouve une zone d'échange précédée d'une zone de résine vierge et suivie d'une zone de résine usée, (Figure IV-4).

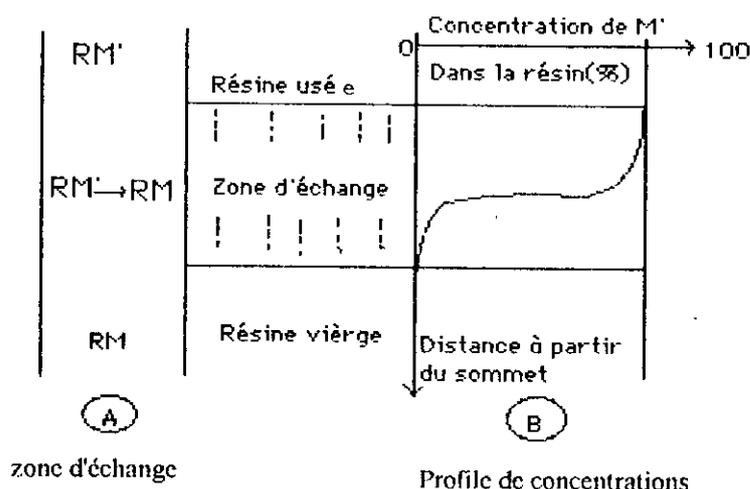


Figure IV-4 Fonctionnement d'une colonne de résine échangeuse d'ions. [13]

En injectant la solution, dans laquelle nous supposons que l'ion M' est échangeable contre l'ion M de la résine, au sommet d'une colonne sous forme RM , les premières couches de la résine se chargent peu à peu de M' , et quand elles sont saturées, un profil stationnaire de concentration constituant la zone d'échange s'établit. Il progresse en arrière du front de la solution et le liquide qui s'écoule de la colonne ne contient plus que des ions M . Quand la zone d'échange approche des dernières couches de résine, les premières traces d'ion M' sortent de la colonne, à ce moment on doit arrêter le processus d'écoulement.

La colonne a un fonctionnement discontinu, c'est-à-dire qu'elle est employée jusqu'à épuisement, mise hors circuit, régénérée et le cycle recommence.

Il est à noter que la période de régénération est beaucoup plus courte que la période d'utilisation, il peut y avoir donc une colonne en régénération tandis que plusieurs autres en déminéralisation.

IV.3.2 Essai d'élimination des sulfates sur une résine anionique

IV.3.2.1 Préparation de l'eau synthétique

Dans cette partie, il était prévu de ramener des échantillons d'eau de quelques régions du Sahara touchées par le problème du fluor, mais il ne nous était pas possible de le faire, faute de moyens. Ainsi, nous nous sommes contentés uniquement de synthétiser une eau possédant la même composition chimique que celle de TAMELLAHT une région de TOUGOURT dans le Sud-Est connue par ses eaux souterraines assez chargées en fluor.

La préparation d'une telle eau, se fait en dissolvant des quantités bien précises de certains sels contenant les mêmes ions que ceux présents dans l'eau naturelle.

IV.3.2.2 Choix de la résine

Le choix de la résine se fait toujours en fonction de la substance qu'on désire éliminer. Dans notre cas, il s'agit des ions sulfates il faut donc opter pour une résine anionique. D'autre part, étant donné que l'eau traitée est destinée à la consommation humaine, il faut choisir une résine faiblement basique afin de conserver la potabilité de l'eau.

La résine utilisée est de type anionique faible (AMBERLYST 21) présentée sous forme de petits grains de couleur jaune et de taille très petite.

La capacité d'échange de cette résine C_E a été déterminée par un dosage volumétrique à l'acide chlorhydrique dont le principe est le suivant : Une masse bien déterminée de résine sèche sous forme chlorures est introduite dans une solution contenant un excès d'ion OH^- . Les chlorures sont déplacés totalement de la résine vers la solution, et l'excès des ions OH^- est dosé par une solution acide.

La capacité massique estimée pour la résine AMBERLYST 21 est $C_E=2,1$ eq/kg de résine sèche sous forme de chlorures.

En deuxième temps, on s'est intéressé à tracer la courbe d'équilibre de la résine avec l'eau synthétique. Rappelons que la courbe d'équilibre d'une résine représente dans un graphe l'évolution de la fraction équivalente d'un ion dans la résine (X_R) en fonction de la fraction équivalente du même ion dans la solution (X_S). avec :

$$X_R = \left[\frac{\text{Nmécq de SO}_4^{2-} \text{ dans la résine}}{\Sigma \text{mécq dans la résine}} \right] \text{équilibre}$$

$$X_S = \left[\frac{\text{Nmécq de SO}_4^{2-} \text{ dans le surnageant}}{\Sigma \text{mécq dans le surnageant}} \right] \text{équilibre} \quad (24)$$

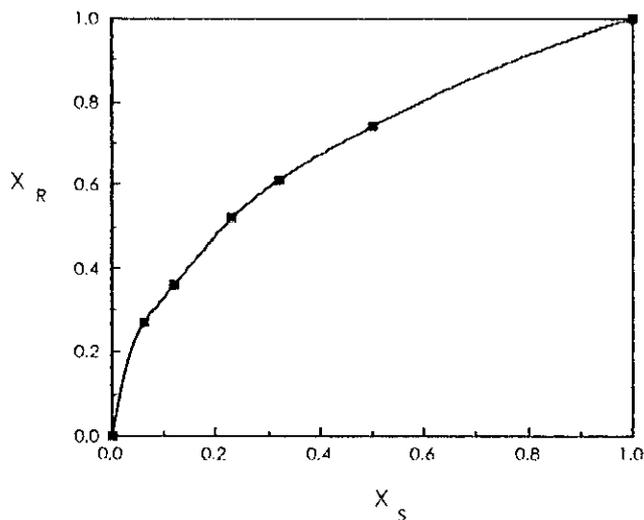
La détermination des points de la courbe se fait de la façon suivante : Dans cinq flacons on met en contact 10 grammes de résine sèche sous forme chlorures avec des volumes croissants d'eau synthétique. Les flacons sont soumis à une agitation modérée pendant à peu près 20 minutes puis laissés au repos 2 à 3 minutes. Ensuite, on dose la concentration des sulfates dans le surnageant de chaque flacon. Cela nous permettra de déterminer le couple (X_S, X_R).

Le tableau IV-5 récapitule les différentes démarches effectuées afin d'arriver au tracé de la courbe d'équilibre que nous représentons dans la figure IV-5.

Flacon	1	2	3	4	5
Caractérisation	10g de résine + 200ml de solution	10g de résine + 300ml de solution	10g de résine + 600ml de solution	10g de résine + 800ml de solution	10g de résine + 600ml de solution(*)
Σ még dans la solution	10,42	15,63	25,05	44,29	31,32
Σ még dans la résine	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00
Nmég SO_4^{2-} introduits au départ	6,33	9,50	15,83	26,91	31,32
(SO_4^{2-})ds la solut. à l'équil. Még/l	3,03	6,44	8,11	16,57	26,10
Nmég SO_4^{2-} dans la solut. à l'équil.	0,61	1,93	4,91	13,26	15,66
Nmég SO_4^{2-} dans la résine à l'équil.	5,72	5,57	10,95	13,65	15,54
X_S	0,06	0,12	0,23	0,30	0,50
X_R	0,27	0,36	0,52	0,65	0,74

(*) Solution qui ne contient que des sulfates dans l'eau avec la même concentration totale que celle de l'eau synthétique, cela pour la simple raison qu'il est impossible d'atteindre des points hauts de la courbe qui correspondent à des fractions équivalentes proches de 1 avec une eau qui contient plusieurs espèces ioniques autre que les sulfates.

Tableau IV-5 *Tableau récapitulatif pour le tracé de la courbe d'équilibre d'une résine anionique AM 21 avec l'eau synthétique.*



*figure IV-5 Courbe d'équilibre de la résine
AMBERLYST-21 avec l'eau synthétique*

La courbe d'équilibre obtenue de la résine AMBERLYST 21 avec l'eau synthétique va nous permettre d'estimer la quantité de résine nécessaire pour traiter un volume d'eau donné. En effet, lors de l'opération de passage sur colonne, on peut être au maximum sur la courbe d'équilibre mais jamais on la dépassera, cela signifie que la résine ne peut pas être utilisée à 100% de sa capacité maximale où tous les groupes inorganiques sont supposés ionisés, mais elle offre uniquement un certain nombre d'équivalents pour l'échange, ce nombre est notamment fonction des conditions opératoires dans lesquelles fonctionne la colonne.

La courbe obtenue ne reflète pas une bonne adaptation de la résine pour ce genre de traitement, ceci du faite quelle n'est pas très éloigné de la diagonale, mais dans tous les cas ces imperfections sont camouflées par estimation de masse supplémentaire de résine.

IV.3.2.3 Désulfatation sur colonne

a/ Préparation de la colonne

Le système de déminéralisation sur résine qu'on a utilisé est composé d'une colonne en verre de 1,3 m de longueur et de 8 cm de diamètre, contenant la résine, et d'une pompe d'alimentation à débit variable (figure IV-6).

b/ Préparation de la résine

La résine avant d'être introduite dans la colonne doit être remise complètement sous forme chlorures, cela est réalisé en la plaçant pendant une demie heure dans une solution environ 2N d'acide chlorhydrique ou de NaCl. La résine est ensuite lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et puis séchée à l'air libre.

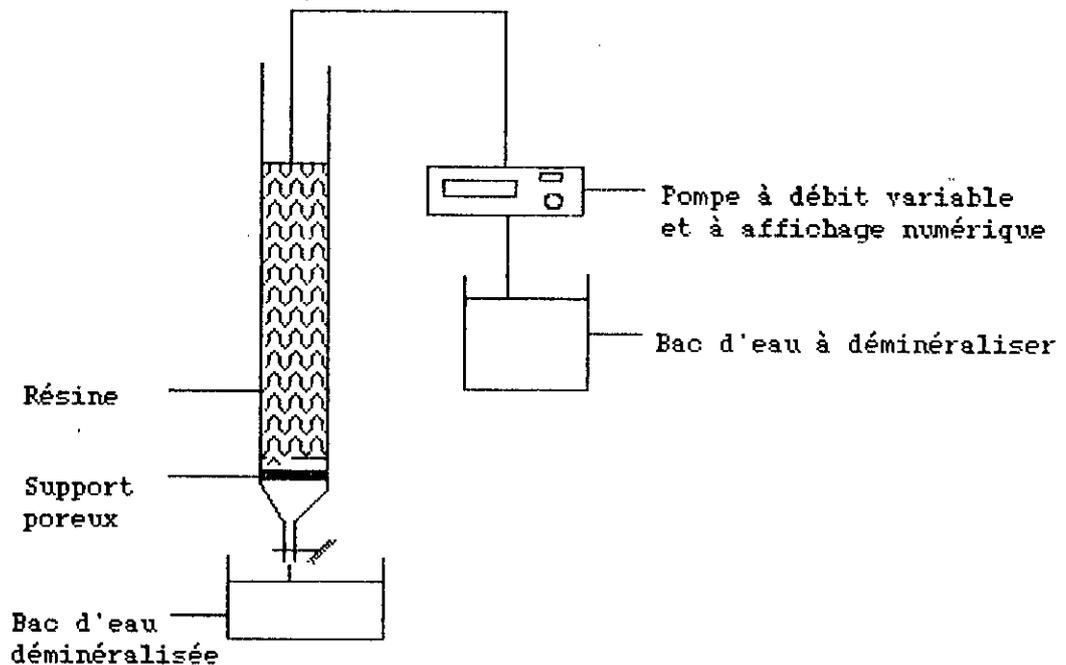


Figure IV-6 Colonne de déminéralisation par résine

Le poids de la résine à utiliser est calculé sur la base du volume d'eau à déminéraliser tout en tenant compte de la capacité d'échange de la résine dans la colonne. Pour estimer cette masse, nous supposons que durant le fonctionnement de la colonne la zone d'échange atteint un équilibre semblable à celui obtenu entre la résine et la solution alcaline lors de la mesure de sa capacité massique (C_E). Ainsi nous avons assimilé la capacité dynamique de la résine à sa capacité massique. Celle-ci a été déjà déterminée au paragraphe IV.3.2.2.

La masse de la résine à utiliser sera donc égale à :

$$m_R = \frac{(SO_4^{2-})\{\text{még/l}\} \cdot V_{\text{eau}}\{l\}}{CE \{\text{még/g}\}} \quad (25)$$

Après calcul, on trouve $m_R=800\text{g}$ de résine sèche pour 50 litres d'eau à traiter. Cette masse de résine est placée dans la colonne, bien entassée, de manière à ne pas laisser de vides entre les grains de résine.

c/ Déroulement du traitement

Après avoir placé la résine dans la colonne, on commence à faire percoler l'eau à travers le lit. L'écoulement se fait du haut vers le bas uniquement sous l'effet de la gravitation. Le débit d'écoulement communément utilisé est de 5 à 7 l/h.

Au cours de ce traitement, on contrôle la concentration des sulfates dans le bac du filtrat (l'eau déssulfatée). Cette dernière est restée indécélable tout au long de l'opération jusqu'à la fin.

Nous donnerons dans le tableau IV-6 quelques paramètres mesurés dans l'eau avant et après déssulfatation.

Paramètre	Volume(l)	pH	[SO ₄ ²⁻](mg/l)	[F ⁻](mg/l)
Eau d'alimentation	50	7,4	1560	5,56
Eau déssulfatée	50	7,2	Indécélables	4,98

Tableau IV-6 quelques caractéristiques de l'eau avant et après déssulfatation

A la fin de ce traitement, nous remarquons que la résine choisie s'est adaptée à ce traitement d'une manière excellente. Les résultats obtenus sont à la hauteur des objectifs fixés au départ, de sorte qu'une élimination totale des sulfates est réalisée par la résine AMBERLYSYT 21. Il est à noter que la concentration des ions fluorures a légèrement diminué au cours de ce traitement, cela peut être dû aussi à un échange de ces ions contre les ions chlorures de la résine.

IV.3.2.4 Régénération de la résine

La régénération d'une résine est une opération qui consiste à la rendre sous sa forme initiale, c'est-à-dire sous forme chlorures dans notre cas. Cela est possible, comme nous l'avons vu précédemment, en présence d'une solution concentrée de Chlorures (saumure), de sorte que la résine ait tendance à relarguer les sulfates dans la saumure pour les remplacer par les ions chlorures.

Ainsi, nous avons fait passer à travers la résine épuisée, une solution 2N de NaCl en circuit fermé tout en contrôlant l'évolution de la concentration des ions sulfates dans le bac de régénération. L'opération est achevée lorsqu'on arrive à avoir des valeurs de concentration constantes, (Figure IV-7).

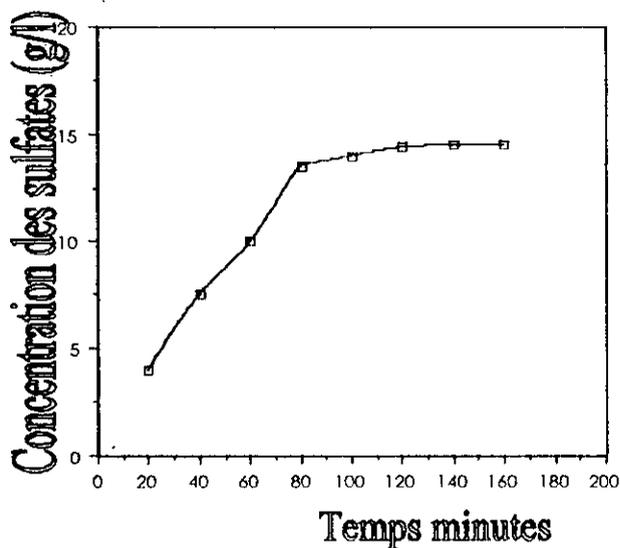


figure IV-7 Variation de la concentration des sulfates dans le bac de régénération

Après 2 heures et demi de fonctionnement en discontinu, on arrête la régénération, cet arrêt est justifié par l'obtention du palier de concentrations où la résine cesse de relarguer des ions sulfates vers la solution saumure.

la résine est lavée ensuite abondamment avec de l'eau et est prête à une nouvelle utilisation.

Un simple bilan entre la quantité des sulfates introduites au départ dans l'eau à traiter et celle récupérée dans le bac de régénération nous donne :

$$\text{Masse des sulfates introduites dans l'eau à traitée} = (\text{SO}_4^{2-})_{\text{Initiale}} * V_{\text{Eau traitée}} = 1,525 \{g/l\} * 50 \{l\} = 76,25 \{g\}$$

$$\text{Masse récupérée dans le bac de régénération} = (\text{SO}_4^{2-})_{\text{correspondant au palier}} * V_{\text{Solution de régénération}} = 15 \{g/l\} * 4,5 \{l\} = 67,5 \{g\}$$

On voit que la quantité de sulfates récupérée par régénération de la résine est égale à celle introduite au départ dans l'eau à traiter à quelques grammes près. La petite différence enregistrée est due au fait que la résine pendant la dessulfatation et la régénération ne relargue pas les sulfates à 100%, mais il reste des quantités correspondant aux concentrations à l'équilibre qui s'établit entre la résine et la solution en contact durant les opérations d'échange.

IV.4 Passage de l'eau par osmose inverse

IV.4.1 Appareillage

L'appareil d'osmose inverse utilisé est un MICROLAB 80S commercialisé par GAMMA FILTRATION. Il est de type tubulaire et il offre la possibilité de travailler aussi bien en ultrafiltration qu'en osmose inverse. En effet, la gamme de pression s'échelonne entre 1 et 60 bars. Le schéma de principe de cet appareil est donné dans la (figure IV-8).

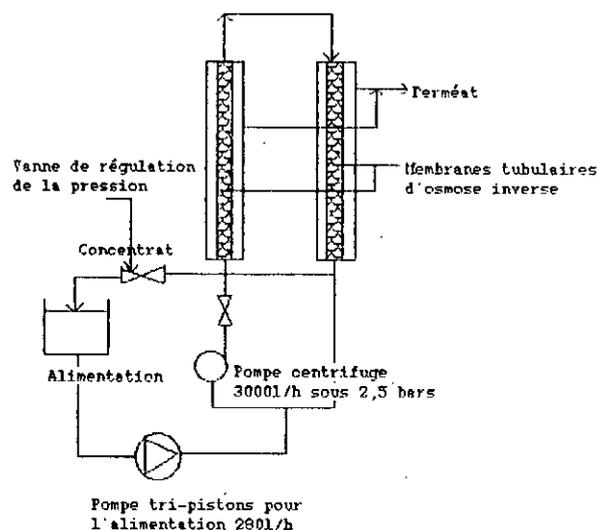
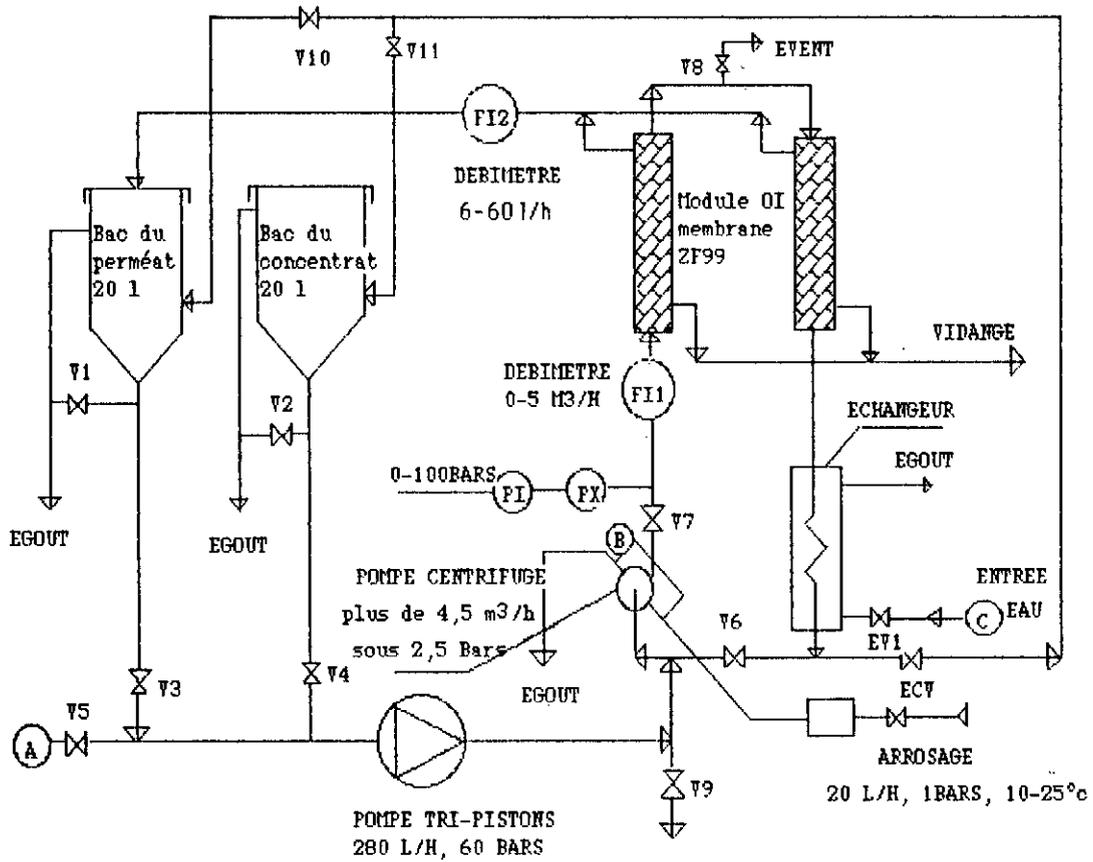


Figure IV-8 Schéma de principe du Microlab 80 S

Le pilote est équipé d'une pompe tri-pistons afin d'assurer l'alimentation du circuit principal. Par ailleurs, la circulation de l'eau à l'intérieur du circuit est réalisée grâce à une pompe centrifuge qui débite plus de 3m³/h sous 2,5 bars. Le pilote est muni de deux membranes tubulaires (ZF99) offrant une surface globale de 0,094m².

Les deux modules sont utilisés en série et une vanne permet de contrôler le débit de recirculation (Figure IV-9).



- A, B ET C : DES EMBOUTS CANNELES
- V1-V11 : VANNES
- PI ET PX : Manomètres
- EV1 ET ECV : VANNES
- FI1 ET FI2 : DEBITMETRES

Figure IV-9 Schéma détaillé du pilote d'OI

IV.4.2 Détermination des paramètres de fonctionnement de l'osmoseur

a/ Choix de la température

Au cours de la déminéralisation d'une eau par osmose inverse, la température de celle-ci augmente rapidement et continuellement sous l'effet de la pression et de la grande vitesse de recirculation appliquées. Pour parvenir à contrôler cette augmentation, tout osmoseur est équipé d'un échangeur de chaleur permettant de refroidir l'eau en circuit de déminéralisation à la température voulue.

Le choix de la température dépend de plusieurs paramètres à savoir :

- La température maximale que peut tolérer la membrane.

- Le rendement de filtration, de sorte que le débit du perméat enregistre une augmentation avec la température estimée à 3% par degré celsius [16].

- L'énergie nécessaire pour refroidir l'eau à la température désirée ainsi que la quantité d'eau mobilisée.

- La solubilité des sels, susceptibles de précipiter, devient plus grande lorsque la température augmente.

Tenant compte de ces diverses considérations, nous avons choisi de travailler, durant toutes les expériences qui vont suivre, à une température de 30°C. En effet, la température des eaux du Sud est généralement voisine de cette valeur, et après traitement on n'a pas besoin de les refroidir avant de les distribuer.

D'autre part, 30°C est la température optimale conseillée par le fabricant.

b/ Choix de la pression et du débit de recirculation

Le pilote utilisé offre la possibilité de travailler dans une gamme de pression très large qui peut aller jusqu'à 60 Bars, avec un débit de recirculation Q_r pouvant atteindre les 3500 l/h.

Il est clair que la pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique de la solution (2,5 MPa par exemple pour une solution de NaCl à 35 g/l) [16].

La perméabilité de la membrane augmente avec la pression appliquée, mais il faut faire attention à la tenue mécanique de la membrane sous les hautes pressions.

Pour une vitesse de recirculation donnée, il existe une pression limite au-delà de laquelle, le flux du perméat n'augmente plus, par suite du phénomène de polarisation de concentration. Il est donc impératif de connaître cette valeur limite de manière à se situer nettement en dessous.

C'est ainsi que nous avons effectué quelques expériences de déminéralisation d'une eau synthétique sur le pilote d'osmose inverse, dans lesquelles nous avons suivi l'évolution du flux du perméat en fonction de la pression appliquée pour différentes valeurs du débit de recirculation Q_r . Nous avons fait passer aussi à travers l'osmoseur une eau distillée, pour déterminer la perméabilité de la membrane au solvant (l'eau). Les différentes courbes obtenues sont regroupées dans la figure IV-10.

A partir de la courbe du passage du solvant nous pouvons déterminer la perméabilité de la membrane pour l'eau (L_p) définie par la formule $J_e = L_p(\Delta P - \Delta \pi)$, où L_p représente la pente de la droite obtenue tout en supposant que la différence de la pression osmotique de part et d'autre de la membrane est nulle.

Pour une valeur du débit de recirculation de 3000 l/h, la pente de la droite donne une valeur égale à : $L_p = 9,48 \cdot 10^{-8} \text{ m/(h.Pa)}$.

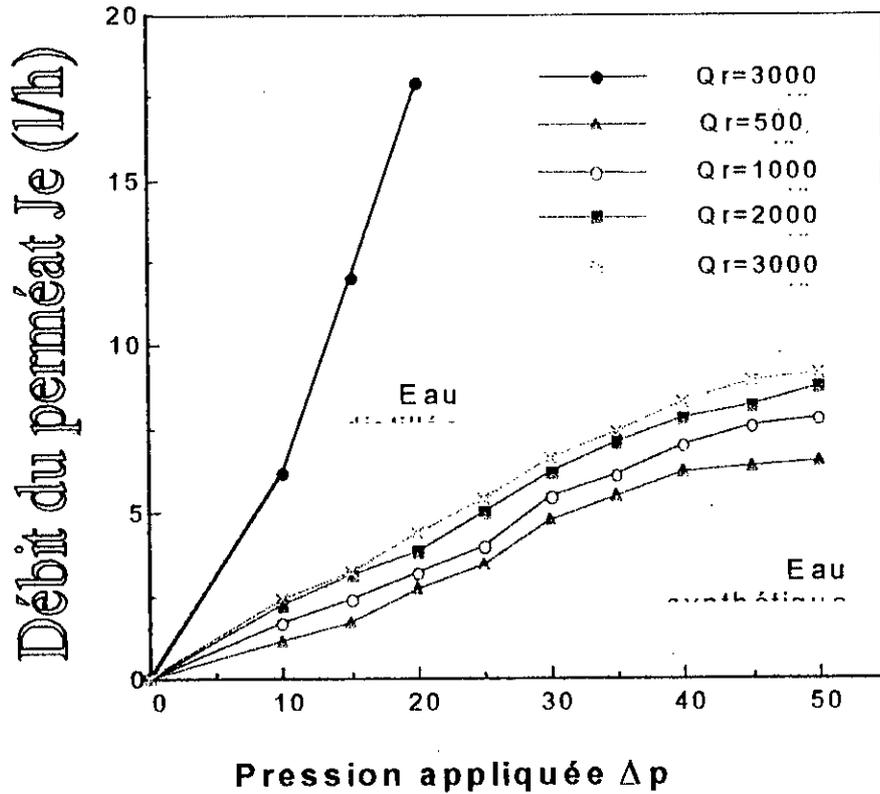


Figure IV-10 Effet de la pression sur le flux du perméat

Les autres courbes montrent que l'augmentation de la pression de recirculation a pour effet d'augmenter le débit du perméat jusqu'à une certaine valeur de pression à partir de laquelle il n'enregistre qu'une faible amélioration. Cette valeur de pression limite est d'autant plus importante que le débit de recirculation est grand.

Nous fixerons alors, pour les expériences qui vont suivre, une pression de travail de 40 Bars et un débit de recirculation de 3000 l/h.

IV.4.3 Passage de l'eau synthétique par osmose inverse sans aucun traitement préalable

Dans cette partie, 20 litres d'eau synthétique possédant la même composition que celle de Tamellaht sont concentrés sur le pilote d'osmose inverse sans subir un traitement préalable.

Les paramètres de fonctionnement sont les suivants :

$(F^-)_0 = 5,35$ mg/l, $(SO_4^{2-}) = 1524$ mg/l, $(Ca^{2+}) = 330$ mg/l, $T = 30^\circ C$, $P = 40$ Bars, $pH = 7,3$, $QR = 3000$ l/h.

Au cours de la concentration, nous avons suivi l'évolution du débit du perméat (J_e), de la concentration des fluorures dans le perméat et dans le rétentat (F^-)_p, (F^-)_R et de la conductivité du rétentat χ_R en fonction du temps. La figure IV-11 illustre l'ensemble des ces variations.

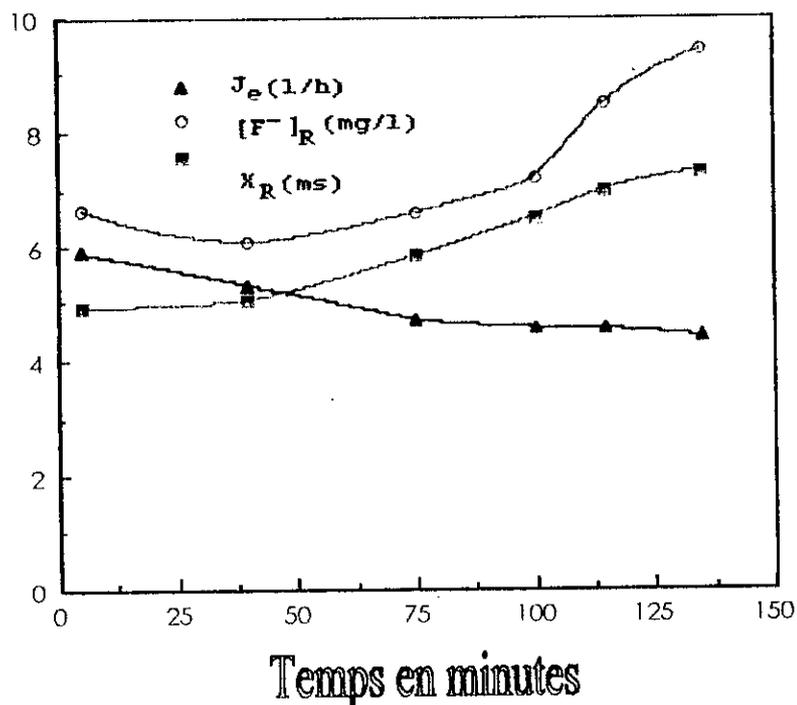


Figure IV-11 Evolution de J_e , $(F^-)_R$ et χ_R lors de l'essai de concentration

Après deux heures et quart de fonctionnement, nous étions obligés d'arrêter la concentration à cause de l'apparition de troubles blanchâtres dans le bac du rétentat. Au départ, les troubles étaient claires puis elles sont devenues de plus en plus denses avec la formation d'un précipité blanc. Cet arrêt est fait par mesure de sécurité afin d'éviter le colmatage des membranes.

D'après certains auteurs, [17,18], le sulfate de calcium est le premier sel qui précipite lorsqu'on concentre des eaux contenant des sels minéraux. Nous avons analysé le précipité blanc recueilli du bac du rétentat aux rayons X et le spectre obtenu nous a révélé et confirmé qu'il s'agit bien du sulfate de calcium sous sa forme hémihydratée, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

Pour ce qui est de l'élimination des ions fluorures, leur concentration dans le bac du perméat n'a pas dépassé le 0,4 mg/l tout au long de l'opération, ce qui correspond à un pourcentage de réduction de plus de 95%. En revanche, la teneur du concentrât en ions fluorures n'a cessé d'augmenter régulièrement pour atteindre une valeur de 10,73 mg/l au moment d'arrêt. De même pour la conductivité du concentrât qui a augmenté parallèlement du fait de son enrichissement par les sels minéraux.

Le débit du perméat a enregistré une chute continue depuis le début de l'opération de concentration, ce qui signifie que la perméabilité de la membrane à l'eau est gênée dès les premiers moments, et est presque bloquée ou concurrencée par le passage des sels de plus en plus importants avec le temps de déminéralisation.

Bien sur cette diminution de la perméabilité est justifiée par la formation et le dépôt du sulfate de calcium qui colmate les pores de la membrane.

Le volume d'eau épurée récupéré à la fin de la concentration est de 13 litres pour 20 litres d'eau traitée, correspondant ainsi à un taux de concentration pratique égale à $\alpha = 2,85$. Cette valeur comparée à celle théorique déterminée au paragraphe IV-2, se trouve un peu plus grande, cela est dû certainement au fait qu'on a laissé l'osmoseur fonctionner une vingtaine de minutes après le commencement de l'apparition des troubles blanc, alors que le α théorique est calculé au moment où le produit de solubilité du sulfate de calcium est atteint.

De toutes les manières, le taux atteint pratiquement reste insuffisant pour avoir une récupération économique d'eau épurée sans envisager un prétraitement.

IV.4.4 Passage de l'eau préalablement traitée sur résine anionique par osmose inverse

Au cours de cette étape, nous avons étudié la concentration d'une eau, préalablement dessulfatée sur résine anionique faible de type Amberlyst 21, par osmose inverse.

Théoriquement et suivant le programme de calcul du taux de concentration d'une telle eau, nous pouvons la concentrer jusqu'à obtention du volume zéro de concentrat, étant donné que la teneur des sulfates est pratiquement indécélable dans l'eau traitée sur résine.

Pratiquement, 50 litres d'eau synthétique sont traités sur colonne contenant 2,5 kg de résine anionique faible (Amberlyst 21) afin d'en lui enlever complètement les sulfates. L'eau produite à partir de ce traitement possède les caractéristiques suivantes : $V=50l$, $pH=6,9$, $(F^-)_0=4,97$ mg/l.

L'eau est passée ensuite par osmose inverse sous une pression de 40 bars avec un débit de recirculation de 3000 l/h.

Au cours de la concentration nous avons suivi l'évolution du débit du perméat, de la concentration des fluorures dans les deux bacs (rétentât et perméat) et de la conductivité du rétentat. La figure IV-12 illustre ces variations.

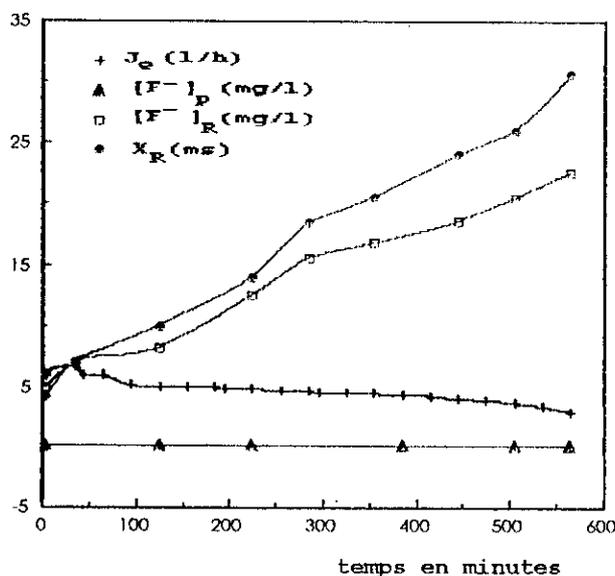


Figure IV-12 Evolution de J_p , $(F^-)_p$, $(F^-)_R$ et X_R pour l'eau dessulfatée lors de l'essai de concentration

A la fin de cette expérience, nous avons récupéré un volume d'eau épurée de 46 litres sur 50 litres traitée et 4 litres de concentrât y compris l'eau contenue dans le circuit de l'osmoseur (volume mort égale à 2 litres). Cette récupération correspond à un taux de concentration de l'ordre de 12 fois.

Concernant le pourcentage de réduction du fluor, il reste très élevé durant la concentration, de sorte que la teneur en ions fluorures relevée dans le perméat n'a pas dépassé les 0,2 mg/l, par contre, elle croît graduellement dans le bac de concentration.

Pour la conductivité du perméat, elle ne varie presque pas du début jusqu'à la fin, elle reste comprise entre 0,02 et 0,05 ms, alors que dans le rétentât elle croît de plus en plus avec son enrichissement en sels minéraux.

Le débit du perméat présente une certaine constance tout au long de l'opération pour chuter à la fin du traitement où la solution circulant à l'intérieur de l'osmoseur devient très concentrée et exerçant une contre pression importante.

Il est à noter aussi que la perméabilité de la membrane n'est pas affectée dans ce cas, et qu'elle fonctionne dans de bonnes conditions sans aucun risque de colmatage pour la membrane.

Par ces expériences, nous venons de confirmer ce qui a été apporté par plusieurs études auparavant, [19,20,21], concernant l'efficacité de l'osmose inverse dans le dessalement des eaux.

Ainsi, l'osmose inverse reste une technique incontestable dans ce domaine, surtout lorsqu'elle est associée à des traitements spécifiques, comme dans notre cas où l'élimination préalable des sulfates sur résine, a permis d'atteindre des taux de réduction de la minéralisation appréciables sans pour autant causer des problèmes au fonctionnement de l'osmoseur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) GREENBERG D. M. et MOBERG M.
Research Council Bul., 1, 73-89, 1932.
- (2) GREENWALD I.
The dissociation of calcium and magnesium carbonates.
J. Biol. Chem., 141, 789-796, 1941.
- (3) GARRELS R. M. and THOMPSON M. E.
A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci., 260, 57-66, 1962.
- (4) PYTKOWICZ R. M.
Activity coefficient in electrolyte solutions. CRC Press, Inc Boca-Raton, 1979.
- (5) TRUESDELL A. H. and JONES B. F.
A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. J. Res. U.S. Geol. Surv., 2, 233-248, 1974.
- (6) WHITFIELD M.
An improved specific interaction for seawater. Marine Chemistry, 3, 197-213, 1975.
- (7) JUNK W.
Effects of ion pairing on calculations of ionic activities of major ions in freshwater. Hydrologia, 80 91-93, 1981.
- (8) MARCHAND A.
Thèse de Doctorat. E.N.S.C.Rennes. France, 1978.
- (9) DESJARDINS R.
Le traitement des eaux. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada 1988.
- (10) DORANGE G.
Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de CaCO_3 et CaHCO_3^+ entre 5 et 75°C. Revue des Sciences de l'eau, 3, 261-275, 1990.
- (11) MARCHAND A., DORANGE G. et LEGUYADER M.
Influence de paires d'ion sur la courbe d'équilibre calcocarbonique.
Trib. Cebedeau, 501, 38 9-18, 1984.
- (12) MARSHALL W. L.
Aqueous systems at high temperature. Journal of Chem. and Eng. Data, Vol. 13, n°1, 83-92, 1968.

- (13) SAVIDAN L.
Les résines échangeuses d'ions. Dunod. Paris. 1965.
- (14) ARDEN T. ET DE DARGEL F.
L'échange d'ions. Technique de l'ingénieur. Paris. 1984.
- (15) FRIEDRICH H.
Ion exchange. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New-york, 1962.
- (16) MAUREL A.
Osmose inverse et ultrafiltration, Technologies et applications.
Technique de l'Ingénieur, Paris 1989.
- (17) MICHAEL T. B.
Colloidal fouling of reverse osmosis membranes.
Desalination, 32, 127-135, 1980.
- (18) POTTS D. E., AHLERT R. C. and WANG S. S.
A critical review of fouling of reverse osmosis membranes.
Desalination, 36, 235-264, 1981.
- (19) BYONG R. M., ALISON L. and WILLIAM N. G. *A note on fluoride removal
by reverse osmosis.* *Desalination*, 49, 89-93, 1984.
- (20) PATRA R. N., PRABHAKAR S., MISRA B. and RAMANI M.
Water and effluent treatment by reverse osmosis.
Desalination, 67, 507-521, 1987.
- (21) SOLTANIEH M.
Review of reverse osmosis membrane transport models.
Chem. Eng. Com., Vol. 12, 279-363, U.S.A., 1981.

CHAPITRE V

ESSAIS DE DEFLUORURATION PAR ELECTRODIALYSE

Dans cette deuxième partie expérimentale, nous avons mené des expériences de déminéralisation de deux types d'eau fluorée, une synthétique et l'autre naturelle, en utilisant deux pilotes électrodialyseurs, le premier classique à inversion comportant deux compartiments (E1), le deuxième possède quatre compartiments (E2).

Les différentes manipulations sont accompagnées notamment par un suivi de la réduction de la teneur en ions fluorures de l'eau déminéralisée et d'une optimisation des paramètres de fonctionnement.

V-1 Utilisation de l'électrodialyseur à deux compartiments E1

V-1-1 description du pilote E1 à inversion

L'électrodialyseur E1 est de type AQUALYSEUR commercialisé par SODETEG, composé par un empilement de dix-neuf paires de membranes homopolaires MEC et MEA (CMV-AMV) de 69 cm^2 de surface active chacune. Deux électrodes en graphites sont reliées aux extrémités de l'empilement. Par ailleurs, trois cuves de 2 l de capacité chacune sont associées à l'empilement pour contenir la saumure, le diluât et l'électrolyte.

Un potentiomètre générateur de courant de type PRT20-2X permet de fixer l'intensité de courant et la tension à appliquer aux bords de l'empilement (Figure V-1).

V-1-2 Détermination des paramètres de fonctionnement de l'ED E1

La mise en évidence des conditions à respecter pour bien utiliser les membranes dans un électrodialyseur demande un peu de réflexion sur le phénomène de transfert des ions.

En électrodialyse, lorsqu'une tension est appliquée à une cellule, dans le compartiment de dilution, les cations migrent à travers la solution, transportant une partie du courant électrique (l'autre partie étant transportée par les anions). En même temps dans la MEC, seuls les cations assurent le transport de la quasi-totalité du courant. La disposition en série électrique de ces zones implique qu'elles soient traversées par la même quantité de courant. Il en résulte que le flux de cations à travers la MEC est à peu près le double du flux dans la solution créant ainsi un déficit de cations qui doit être compensé par un flux complémentaire amené au voisinage de l'interface solution-membrane.

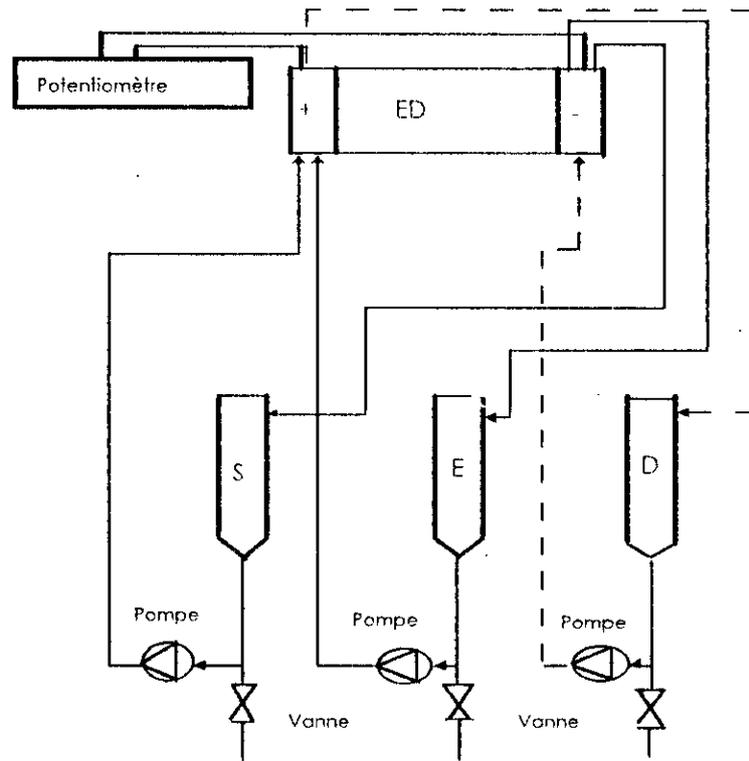


Figure V-1 Schéma de fonctionnement de l'ED (E1)

Ce raisonnement s'applique également aux anions ainsi qu'aux compartiments de concentration qui à l'inverse sont le siège, dans la zone d'interface solution-membrane, d'une augmentation de la concentration des ions.

En régime établi, les gradients de concentration apparaissent dans les couches limites sur chaque face de membrane, et constituent ce qui est communément appelé phénomène de polarisation. Dans ces zones, le phénomène de diffusion est le seul mode de transfert capable de fournir ou d'évacuer le flux complémentaire des ions nécessaire au maintien d'un courant stable.

La polarisation de concentration décrite ci-dessus est dite totale quand la concentration à l'interface solution-membrane devient nulle. L'intensité correspondant à cet état est appelée intensité ou courant limite I_{lim} [1].

Pour mettre en évidence et déterminer la valeur du courant limite qui traverse un empilement d'électrodialyse, on trace la variation de l'intensité du courant I en fonction de la tension appliquée U . La courbe obtenue a généralement la forme donnée en (figure V-2).

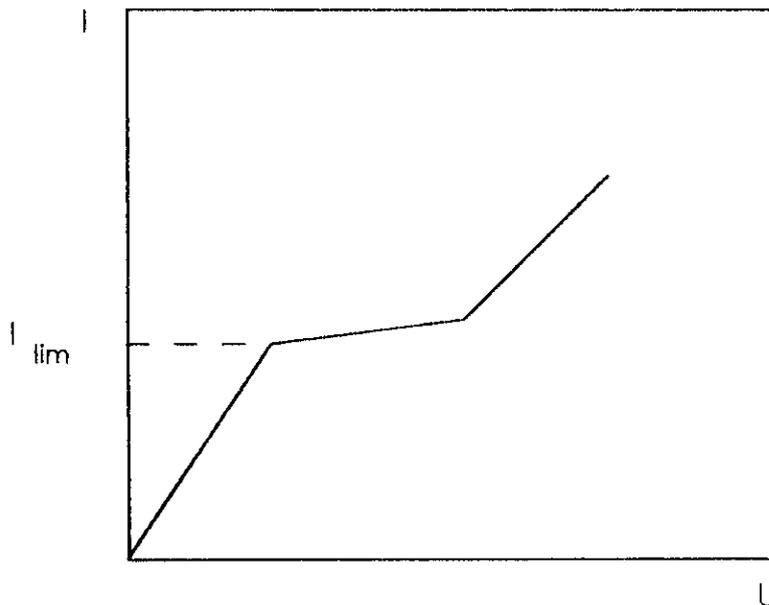


Figure V-2 Courbe de polarisation d'un électrolyseur [2]

Sur la courbe on y observe trois parties distinctes :

- Une région pratiquement linéaire, la pente dans cette partie de la courbe tient compte de la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes plus un terme de polarisation de concentration.

- Un palier, où la cellule se trouve dans un état de polarisation, la concentration à l'interface solution-membrane est nulle. La valeur correspondant à ce palier est celle du courant limite, elle est fixée par les conditions d'apport de matières aux interfaces solution-membrane.

- Une croissance au-delà du palier, dont il ne faut pas croire qu'elle constitue un moyen de dépasser l'intensité limite, car il s'agit d'une conduction par les ions H^+ et OH^- issus de la décomposition de l'eau, et non parce qu'il s'agit de transférer.

La valeur du courant limite dépend évidemment des conditions dans lesquelles fonctionne l'électrolyseur, à savoir : la concentration de la solution à traiter et la vitesse de circulation.

La polarisation primaire, est donc la première limite rencontrée quand on cherche à augmenter le transfert d'ions à travers la membrane. Un deuxième type de polarisation peut surgir et consiste en une formation irréversible de dépôts solides qui dégradent les performances des membranes, par opposition à la polarisation primaire qui elle est réversible.

Les causes de ces dépôts sont multiples :

- Précipitation des sels par dépassement de leurs produits de solubilité.
- Précipitation des hydroxydes métalliques par élévation locale du pH .
- Dépôts des gels macromoléculaires.
- Blocage sur membrane des micro-ions de masse moléculaire trop élevée pour pouvoir les traverser [3].

C'est ainsi, qu'il est nécessaire de procéder à la détermination de la valeur du courant limite et celle de la tension limite pour n'importe quelle solution avant de la faire passer par électrodialyse, et il revient, par la suite, à l'opérateur de ne pas dépasser ces valeurs limites au cours du fonctionnement pour ne pas endommager les membranes.

Pour notre eau synthétique de Tamellaht de 3,29 g/l de minéralisation totale, nous avons établi la courbe de polarisation de la concentration $I=f(U)$ en la faisant passer par l'électrodialyseur E1.

Pour se faire, on place 1,5 l d'eau à traiter dans la cuve de diluât et 1,5 l d'une solution NaCl à 4 g/l dans chacune des cuves de la saumure et d'électrolyte. On démarre l'électrodialyseur avec des débits de recirculation de 100 l/h et on suit l'évolution du courant I en faisant varier la tension appliquée U . La courbe de polarisation obtenue est représentée dans la (figure V-3).

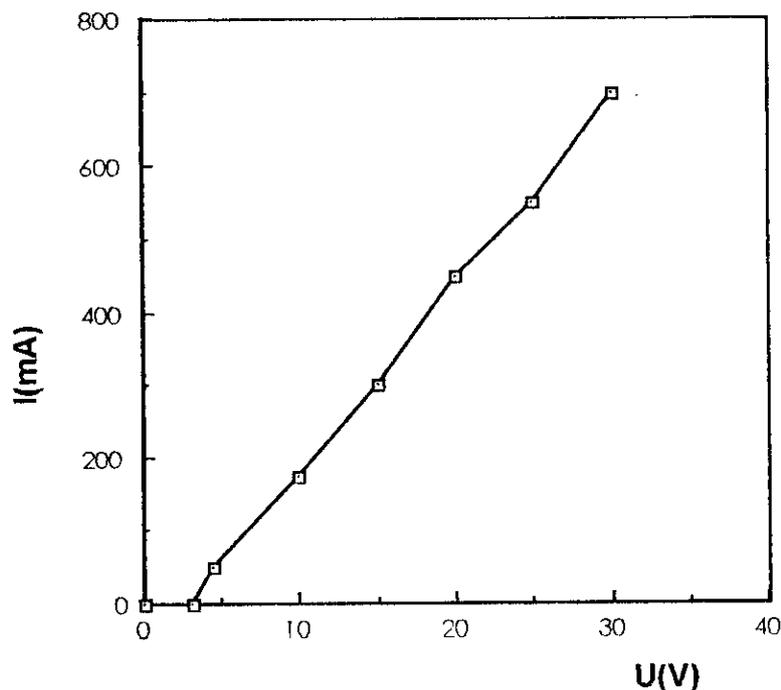


Figure V-3 Courbe de polarisation de l'eau synthétique

Après 50 minutes de fonctionnement, nous avons atteint la valeur maximale de tension que peut débiter le potentiomètre 30 V, à ce moment on a arrêté la déminéralisation.

La courbe obtenue est une droite linéaire croissante semblable à la première partie de la courbe de polarisation donnée en figure V-3. On en déduit donc, que pour la gamme de tension allant de 0 à 30 V que peut débiter le potentiomètre, et pour ce type d'eau, on ne peut pas atteindre la valeur du I_{lim} qui est représentée normalement par un palier sur la courbe de polarisation.

V-1-3 Influence du courant et de la tension sur la déminéralisation

a/ *Fonctionnement à intensité constante*

Au cours des différentes expériences de déminéralisation par électrodialyse, le taux de réduction de la minéralisation peut être suivi par le dosage de la minéralisation totale qui est elle même fonction de la conductivité de la solution (χ). Dans notre cas, puisqu'on s'intéresse plus particulièrement à la réduction des ions fluorures, nous considérons la concentration des ions fluorures comme un paramètre supplémentaire pour le contrôle de l'opération de déminéralisation. C'est ainsi que nous avons fixé le temps d'arrêt de déminéralisation l'instant auquel on atteint la valeur de 0,8 à 1 mg/l de F^- dans l'eau déminéralisée. En effet cette valeur correspond à la concentration maximale en fluorure admissible dans les eaux de boisson pour les régions où la moyenne annuelle des températures varie entre 25 et 30 °c.

Des échantillons de 1,5 litre d'eau synthétique sont déminéralisés par passage en électrodialyseur E1, à différentes valeurs de l'intensité de courant I.

On place 1,5 l d'eau à traiter dans le bac de dilution, 1,5 l d'une solution de NaCl à 4 g/l dans le bac saumure et 1,5 l d'une solution de Na_2SO_4 à 14 g/l dans le bac électrolyte. Pour chaque manipulation de déminéralisation on fixe l'intensité de courant I et on suit l'évolution de la tension appliquée U, de la concentration en ion fluorure, du pH et de la conductivité dans le bac de dilution.

Les différentes courbes obtenues sont regroupées dans les figures V-4, V-5, V-6 et V-7.

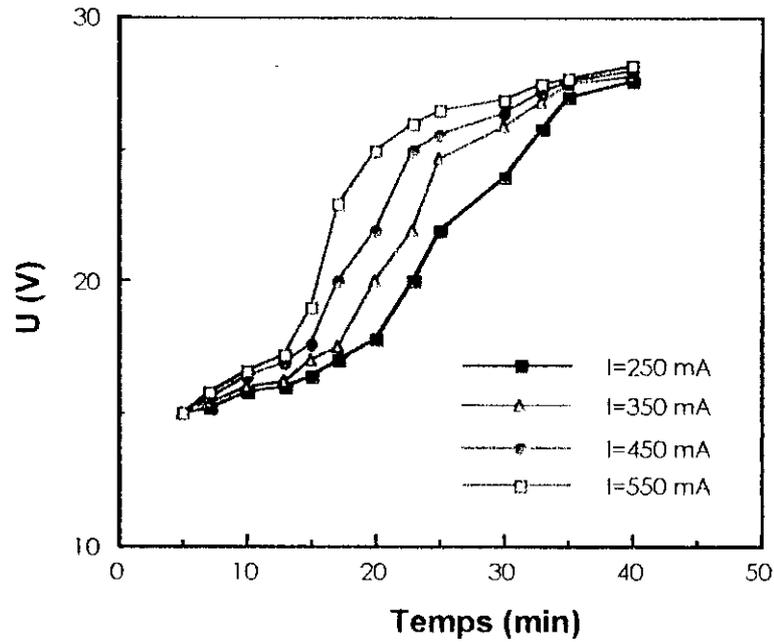


Figure V-4 δ volution de U en fonction du temps

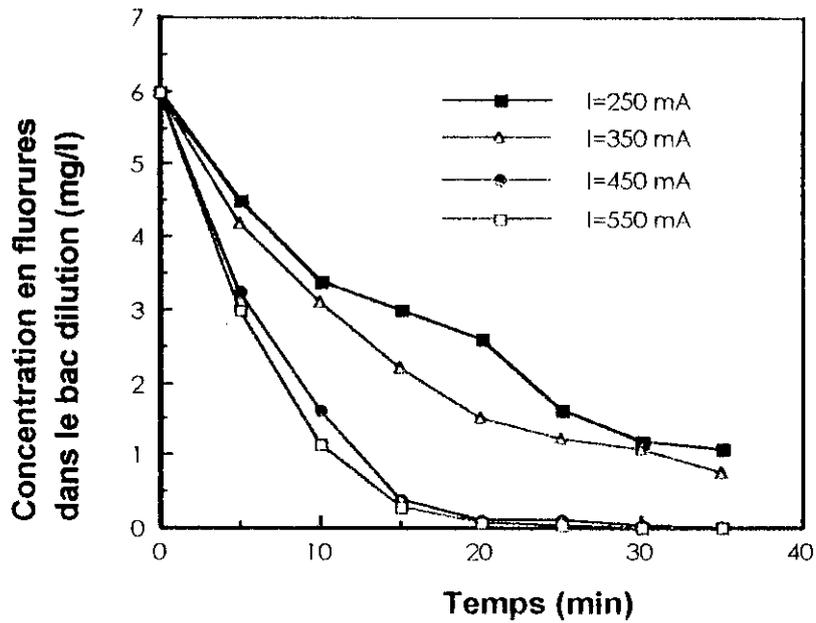


Figure V-5 δ volution de (F^-) dans le bac de dilution au cours de la déminéralisation.

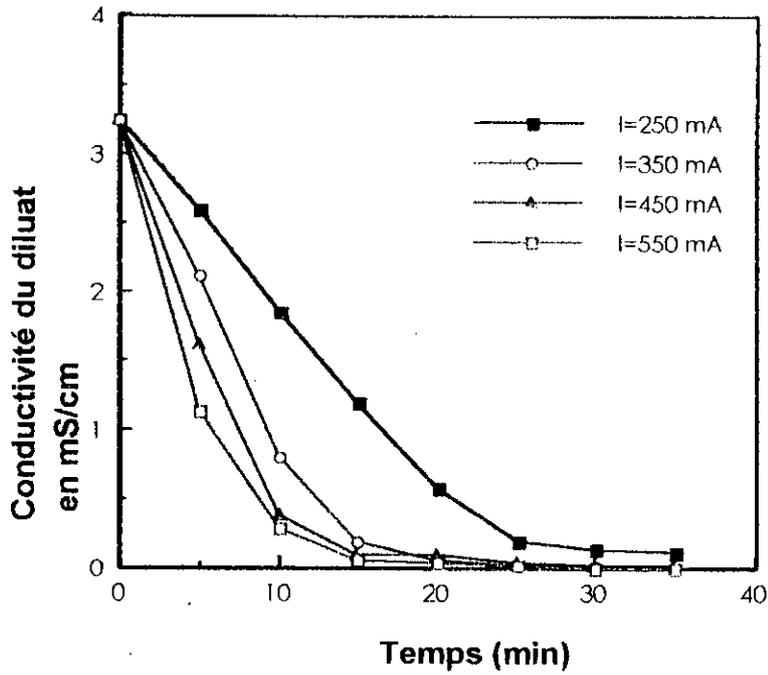


Figure V-6 *évolution de la conductivité dans le Bac de dilution au cours de la déminéralisation*

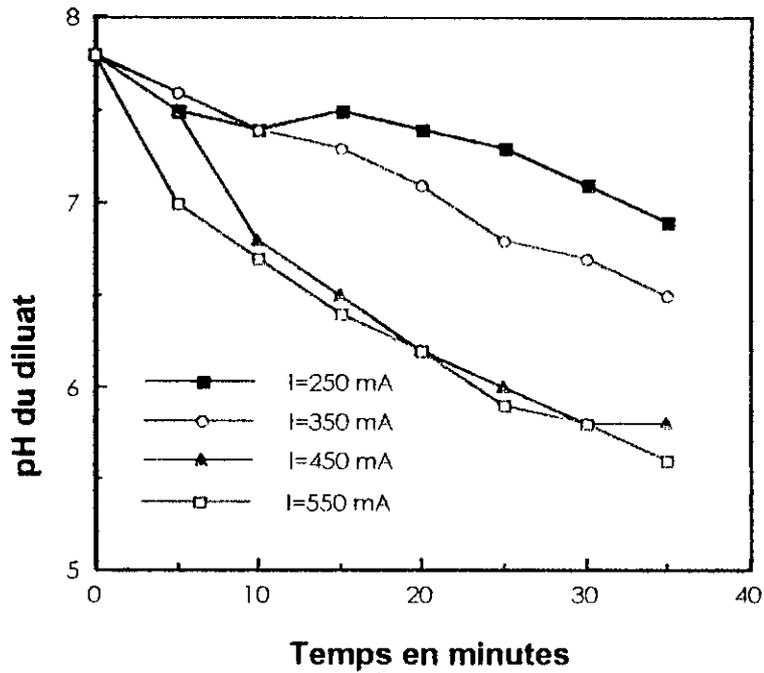


Figure V-7 *évolution du pH du diluât au cours de la déminéralisation*

Pour arriver à obtenir une concentration en ion fluorure dans le bac de dilution d'environ 1 mg/l, il faut un temps de traitement de plus en plus important lorsque la valeur de l'intensité imposée diminue. Mais dans tous les cas, lorsqu'on laisse fonctionner l'électrodialyseur suffisamment, nous pouvons atteindre la minéralisation voulue.

Le suivi de la conductivité du diluât montre qu'il y a une importante réduction de la minéralisation pour atteindre des valeurs presque nulles à la fin du traitement. Le pH enregistre aussi une baisse qui tend vers la valeur du pH d'une eau distillée.

En ce qui concerne la tension appliquée, elle reste presque constante durant les 15 à 20 premières minutes, pour augmenter par la suite d'une manière importante jusqu'à atteindre la valeur maximale que peut débiter le potentiomètre. Il est à noter aussi que cette valeur est atteinte de plus en plus rapidement lorsque l'intensité imposée est grande.

Dans le bac de concentration, nous avons enregistré une légère augmentation du volume d'environ 40 ml à la fin de chaque expérience, ceci est dû notamment au phénomène de transport d'eau qui accompagne le passage des sels à travers les membranes.

b/ Fonctionnement à potentiel constant

Les mêmes expériences sont reconduites en fixant, cette fois-ci, la tension appliquée tout en laissant l'intensité de courant libre. Le suivi de l'évolution de la concentration en ion fluorure dans le diluât, de la variation de l'intensité de courant et de la tension au cours de la déminéralisation a donné les courbes représentées dans les figures V-8 et V-9.

L'analyse de ces courbes montre que l'augmentation de la tension appliquée a pour effet de diminuer le temps de déminéralisation. Cependant, pour n'importe quelle valeur de tension appliquée au départ, on enregistre toujours à la fin de l'opération une augmentation de cette tension pour atteindre la valeur maximale de 30 V, de sorte qu'il est pratiquement impossible de contrôler cette évolution du fait de l'augmentation de la résistance à l'intérieur des compartiments de dilution. Par conséquent, bien que le fabricant recommande toujours de faire fonctionner l'électrodialyseur à une tension constante pour ne pas user les électrodes, il est préférable de travailler à intensité constante où il est plus aisé de contrôler l'évolution de U en fonction de I .

Durant toutes les manipulations qui ont précédé, nous avons utilisé dans le bac de saumure une solution de NaCl, alors qu'en pratique, il est souhaitable de travailler avec la même solution à déminéraliser (l'eau synthétique) pour éviter l'utilisation des produits chimiques tels que le NaCl.

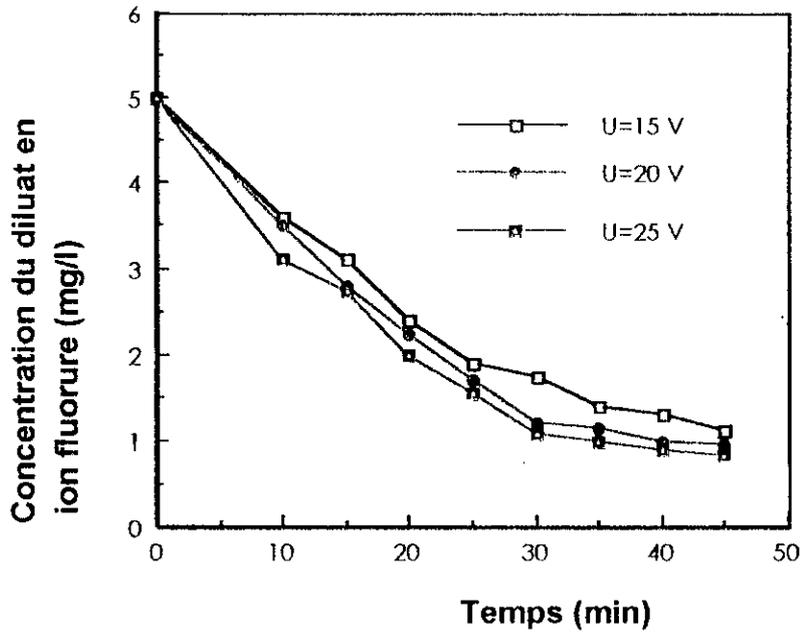


Figure V-8 *Evolution de la concentration en fluorure du diluat à U constant*

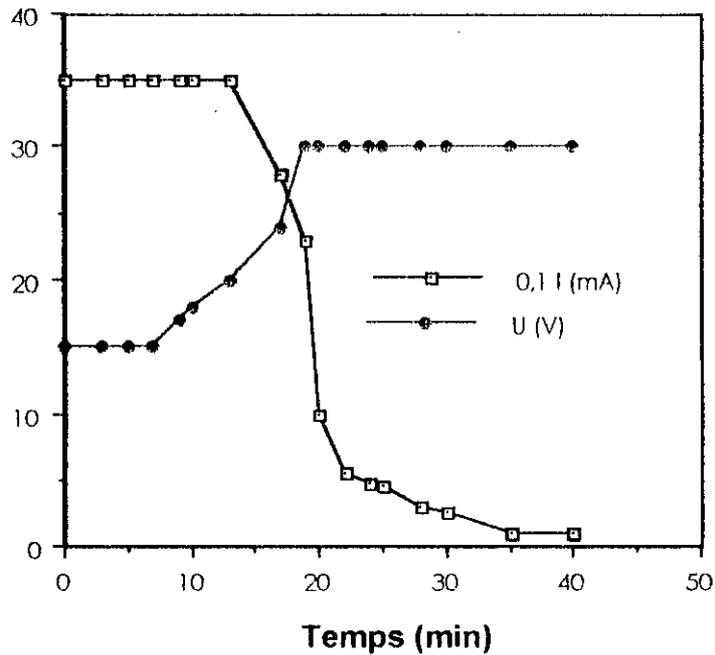


Figure V-9 *Evolution de l'intensité et de la tension au cours de la déminéralisation, pour une tension imposée au départ de 15 V*

V-1-4 Concentration de la saumure

Pour éviter l'utilisation du NaCl comme milieu récepteur des sels issus de la déminéralisation, nous avons mis dans le bac saumure la même eau à déminéraliser, et nous l'avons conservé pendant plusieurs expériences de déminéralisation. Ce-ci pour déterminer jusqu'à quel point on peut concentrer notre eau sans pour autant aboutir à la formation des précipités dans le bac saumure pouvant colmater les membranes.

Ainsi, nous avons déminéralisé 5 échantillons d'eau de 1,5 litre chacun par l'électrodialyseur E1 tout en gardant dans le bac saumure la même solution de départ (1 litre de l'eau synthétique). Le fonctionnement est effectué à intensité constante $I=350$ mA avec des débits de recirculation de 100 l/h dans les trois bacs

Au cours des essais, nous avons suivi l'évolution de la conductivité et de la turbidité dans le bac de la saumure pour pouvoir déterminer le moment auquel on doit arrêter le traitement. En parallèle, pour voir le rendement de déminéralisation, nous avons mesuré la concentration en ion fluorure au cours de chaque essai. Les différentes courbes obtenues sont regroupées dans les figures V-10 et V-11.

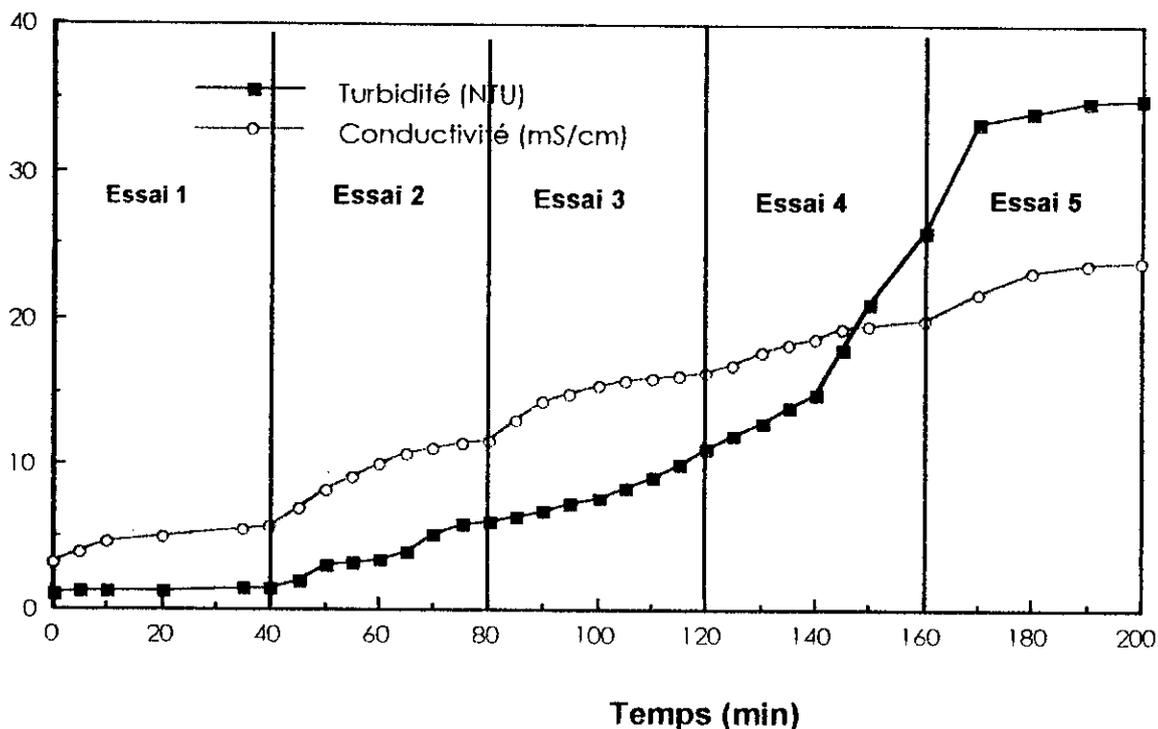


Figure V-10 Evolution de la conductivité et de la turbidité dans le bac saumure au cours des cinq essais de déminéralisation

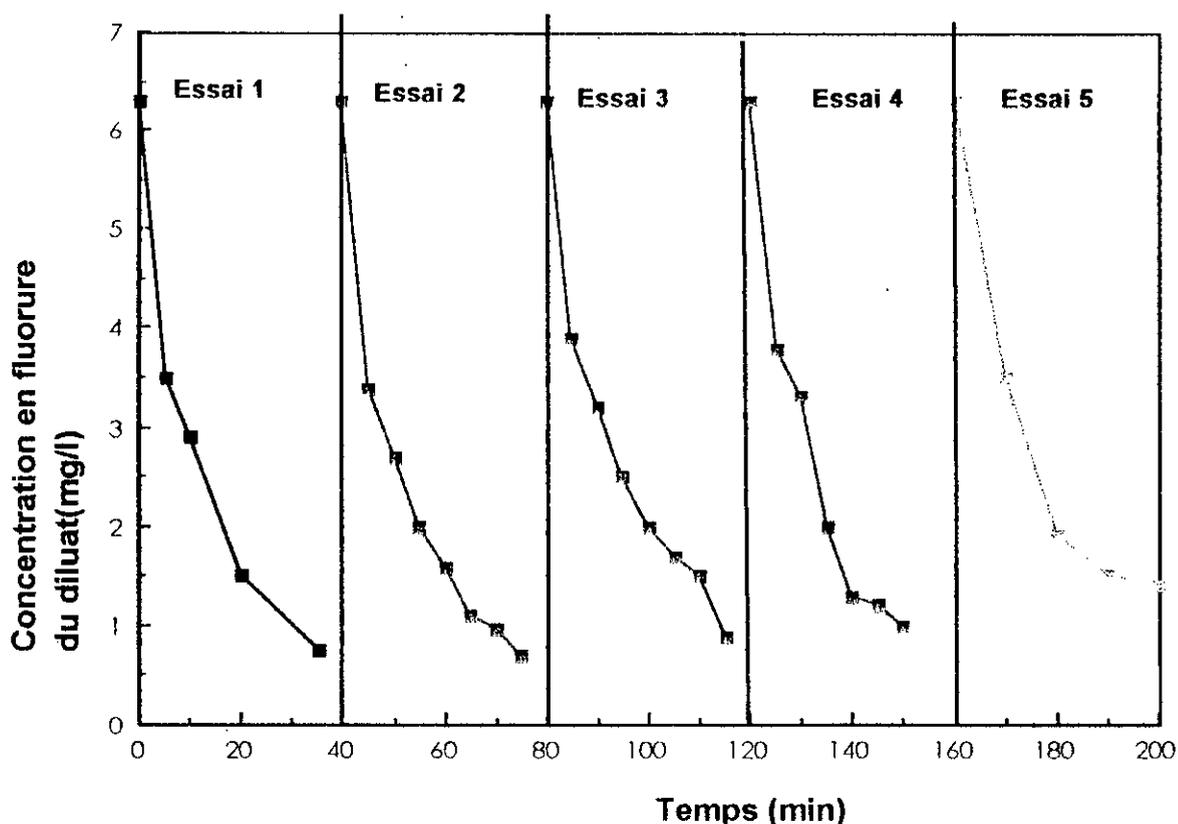


Figure V-11 Evolution de la concentration en fluorure du diluât durant les cinq essais de déminéralisation

Le remplacement de la solution de NaCl dans le bac saumure par l'eau synthétique n'a pas affecté l'opération de déminéralisation, de sorte que pour les cinq expériences effectuées, on est arrivé au bout de 40 minutes de traitement à avoir une concentration en fluorures de l'eau traitée inférieure à 1 mg/l, excepté dans le dernier essai où nous étions obligés d'arrêter le fonctionnement bien avant à cause de l'apparition de troubles blanchâtres dans la saumure.

La conductivité de la saumure augmente continuellement du début du premier essai jusqu'à la fin du dernier, ce qui reflète l'enrichissement continu du milieu en sels minéraux. Seulement, il est à noter que cette augmentation est très rapide au cours des premières minutes pour se ralentir à la fin à cause de l'augmentation de la résistance au passage du courant dans les compartiments de dilution.

Le suivi de la turbidité a pour principal but de contrôler l'apparition des précipités au niveau de la saumure, cette grandeur est restée dans la gamme des turbidités des eaux

claires (inférieures à 10 NTU) jusqu'à la fin du quatrième essai où elle a enregistré une remontée brusque pour stationner après entre 33 à 35 NTU jusqu'à l'arrêt final du traitement.

Il est à signaler que la détermination de la turbidité et de la conductivité des échantillons concentrés nécessite une dilution préalable à cause de la non linéarité des méthodes de dosage utilisées.

A la fin de la cinquième manipulation, on a pris soin de mesurer le volume de l'eau dans le bac saumure, celui-ci a augmenté de 460 ml par rapport au volume initial y compris les différentes prises pour le dosage. De même, il y a eu diminution du volume des diluats traités d'un volume total de 500 ml. Ce phénomène est très bien connu en électrodialyse et est appelé transport d'eau, dans notre cas, ce passage d'eau est dû à l'augmentation de la différence de pression osmotique de part et d'autre des membranes.

Au total, on a récupéré 7 litres d'eau déminéralisée et 1.5 litre de saumure sur un ensemble de 8,5 litres utilisés au départ, correspondant ainsi à un pourcentage de récupération de 82 %. Cela signifie que pour 100 litres d'eau traitée, ce type d'électrodialyse engendre 18 litres de saumure, une valeur trop élevée pour qu'on puisse parler d'une récupération économique et écologiquement efficace vu le volume de saumure engendrée.

Il se peut que ce faible taux de récupération d'eau est dû à la discontinuité du système de fonctionnement, car en pratique la preuve semble être apportée par plusieurs installations de dessalement d'eau par électrodialyse continue qui sont en service dans plusieurs régions du monde, et dans lesquelles on a atteint des pourcentages de récupération d'eau déminéralisée dépassant les 95 % à partir des eaux de mer et des océans [4,5].

V-2 Défluoruration d'une eau du Sud par utilisation d'un Electrolyseur à quatre compartiments E2

Des essais de déminéralisation des échantillons d'eau ramenée de la région du DEBILA située dans la Wilaya d'EL-OUED sont effectués à l'aide d'un électrodialyseur à quatre compartiments E2. Ce type d'électrodialyseur présente, par la disposition de ses membranes, l'avantage de pouvoir contrôler en partie la nature des ions apportés aux compartiments de concentration, plus particulièrement, minimiser l'apport des ions responsables à la formation de sels peux solubles.

V-2-1 Description de l'électrodialyseur à quatre compartiments E2

Le pilote utilisé est de type TS-2-5D-P, modèle EURO2D à cinq cellules, commercialisé par EURODIA. Le bloc d'électrodialyse est composé de cinq cellules, chacune est formée par la succession alternée de deux MEC et deux MEA (5CR2-7CMXSb, 10AMXSb), la surface active offerte par chaque membrane est de 200 cm².

Les électrodes utilisées sont en Titane platiné pour l'anode et en INOX pour la cathode. L'alimentation électrique est assurée par un potentiomètre débitant une tension de 0,5 à 35 V pour un ampérage compris entre 0 et 10 A.

Le bloc est relié à cinq réservoirs de 2 litres de capacité chacun, quatre pour contenir les produits et un pour l'électrolyte. La recirculation des solutions est assurée par cinq pompes à entraînement magnétique. Les débits de recirculation des solutions sont mesurés à l'aide de six débitmètres de types rota-mètres. Figure V-12 et V-13.

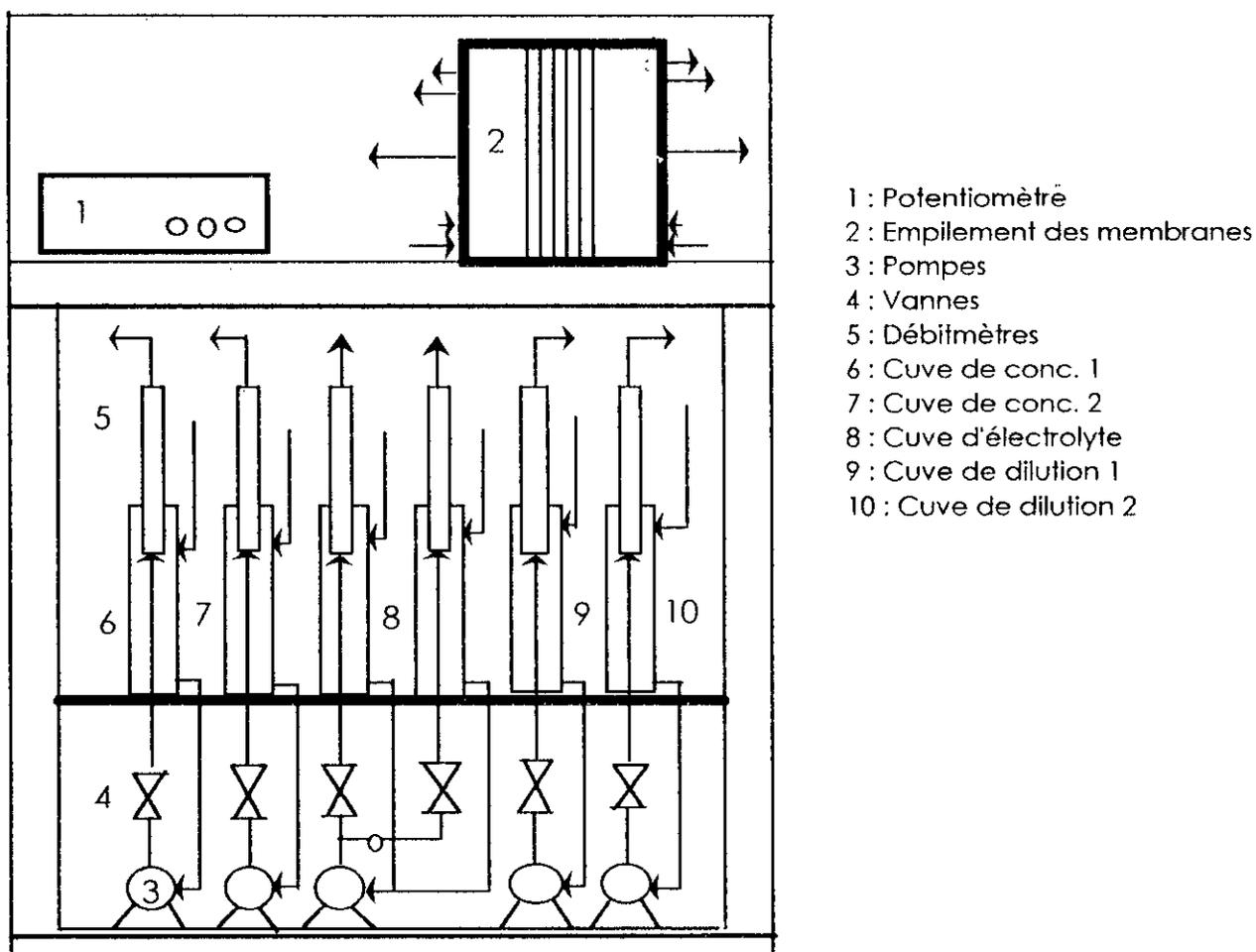


Figure V-12 Assemblage général de l'électrodialyseur E2

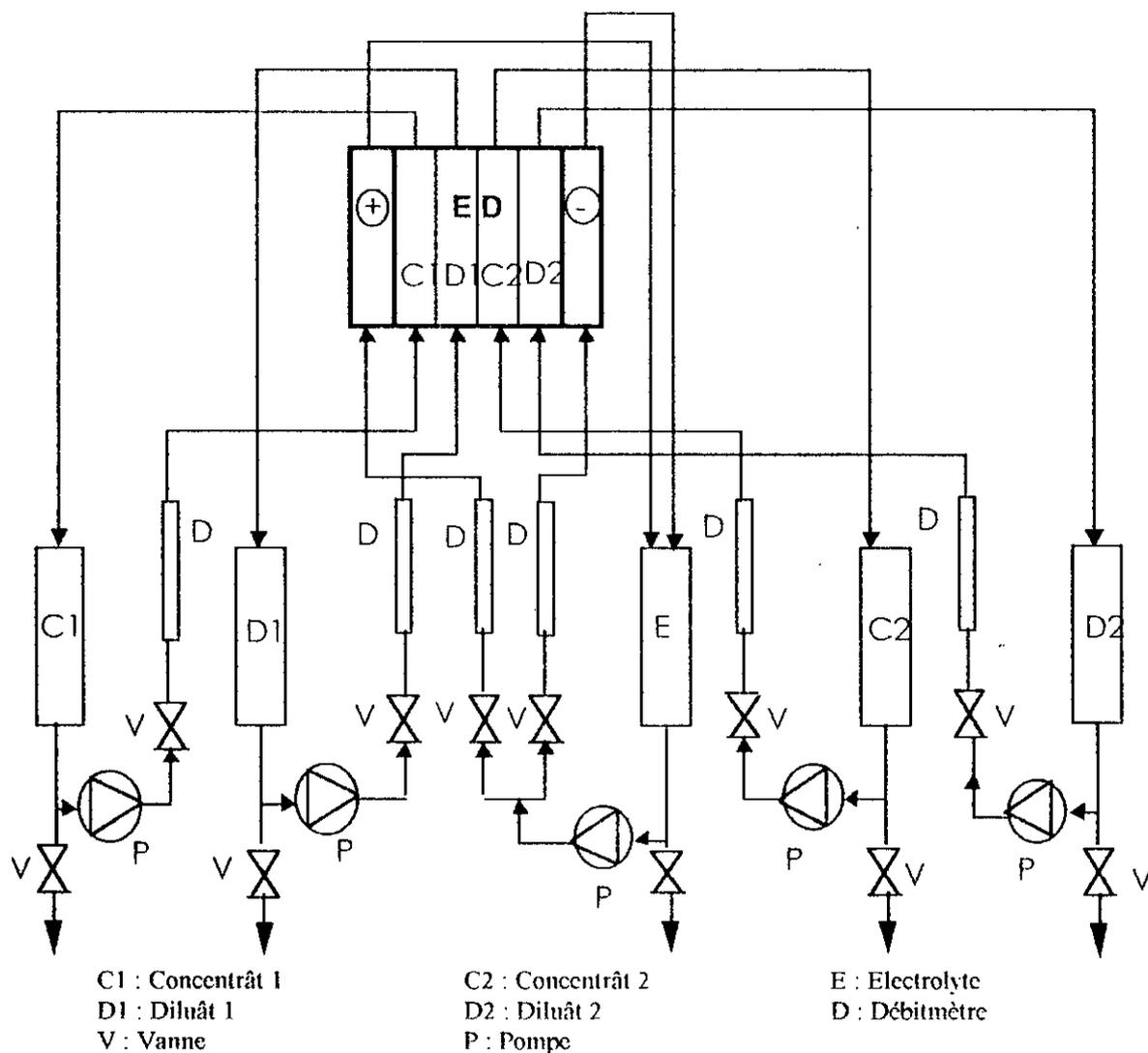


Figure V-13 Diagramme de circulation dans l'ED (E2)

V-2-2 Fonctionnement de l'électrodialyseur E2

Contrairement à un électrodialyseur classique, La disposition des membranes dans une cellule d'un électrodialyseur à quatre compartiments permet une délimitation de quatre canaux alternés, concentration et dilution, pour l'écoulement des solutions, (Figure V-14).

Cette disposition des circuits d'écoulements dans une cellule à été introduite pour permettre la réalisation des réactions de décomposition et de purification difficiles ou impossibles à obtenir par les méthodes traditionnelles [5].

Par exemple, la réaction chimique d'échange ionique : $A^+X^- + B^+Y^- \rightleftharpoons A^+Y^- + B^+X^-$ peut être effectuée dans un électrodialyseur à quatre compartiments où sous l'effet du champ électrique, les cations A^+ , introduits en D2, migrent et se piègent en C2, les anions Y^- , introduits en D1, migrent et se piègent en C1. Le sel A^+Y^- se forme en continu dans le compartiment C2, réalisant ainsi la réaction de double décomposition.

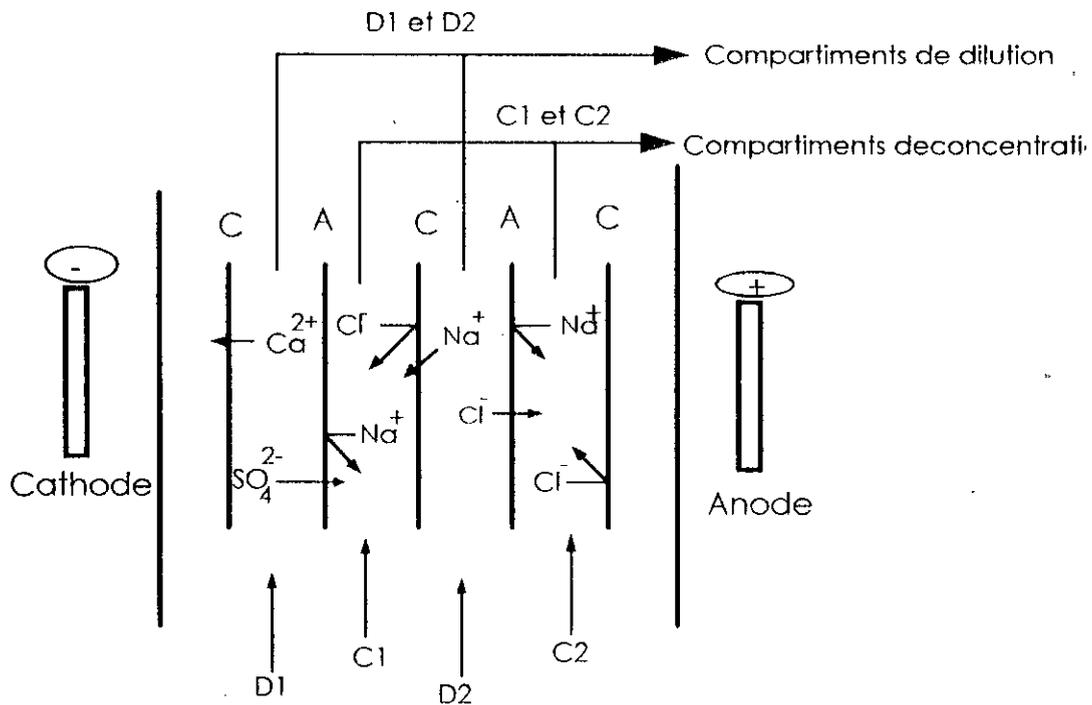


Figure V-14 Mode de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse à quatre compartiments.

L'application de ce principe pour déminéraliser une eau permettra à l'électrodialyseur de fonctionner dans des conditions meilleures par rapport au fonctionnement classique.

En effet, lorsqu'on envoie l'eau à déminéraliser dans le compartiment de dilution D1 et une solution de NaCl dans tous les autres compartiments, D2, C1 et C2, Le transfert des ions à travers les membranes s'effectue, comme le montre la figure V-13, de manière à ce que les compartiments de concentration C1 et C2 se chargent en ions susceptibles de former des sels peu solubles d'un seul côté, tandis que de l'autre côté il y a apport des ions issus de la dissociation de NaCl. De cette manière on arrive à prolonger le temps de déminéralisation et atteindre des taux de récupération élevés.

V-2-3 Composition de l'eau de DEBILA (El-Oued)

L'eau ramenée de Débila (El-Oued), une région du sud-est Algérien, et qui va faire l'objet de notre travail possède la composition minérale suivante :

Elément	pH	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)
Concentration	7,8	120	245	40	450	1100	(570)	80	3

Tableau V-1 Composition de l'eau de Débila (El-Oued)

V-2-4 Etablissement de la courbe de polarisation de l'électrodialyseur E2 avec l'eau de Débila

Pour déterminer les paramètres limites de fonctionnement, à savoir l'intensité de courant et la tension, on a fait passer un échantillon d'eau de Débila par l'électrodialyseur E2, les paramètres de fonctionnement sont regroupés dans le tableau V-2 et la courbe de polarisation est donnée en figure V-15.

Compartment	Alimentation	Volume	Débit de recirculation
C1	NaCl (5g/l)	1,5 l	200 l/h
C2	NaCl (5 g/l)	1,5 l	200 l/h
E	Na ₂ SO ₄ (14 g/l)	1.5 l	100 l/h
D2	NaCl (1M)	1,5 l	100 l/h
D1	Eau de Débila	1,5 l	100 l/h

Tableau V-2 Paramètres de fonctionnement du E2 pour l'établissement de la courbe de polarisation

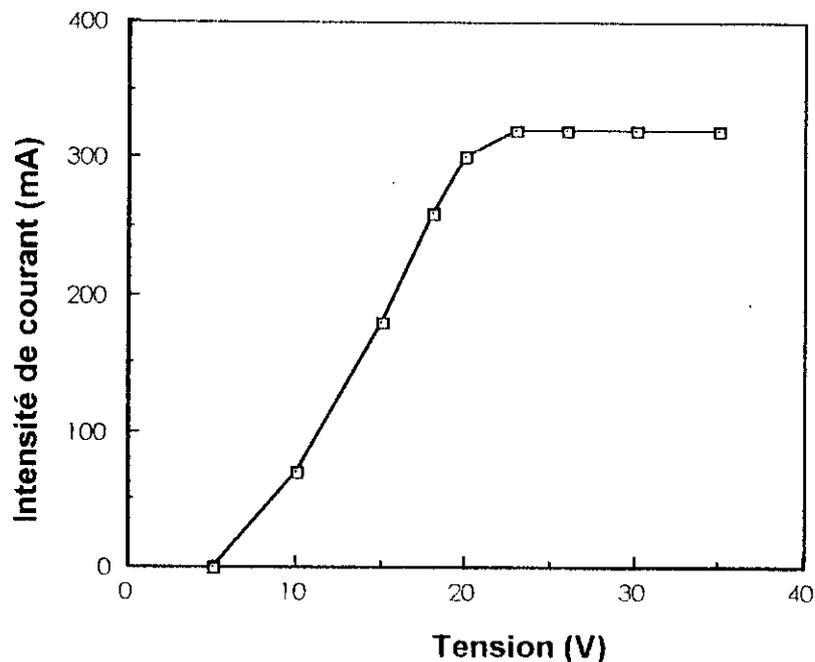


Figure V-15 Courbe de polarisation du E2 avec l'eau de Débila

La courbe obtenue possède deux parties distinctes, la première linéaire correspondant à la déminéralisation, et la deuxième sous forme d'un palier traduisant la polarisation de concentration. La valeur du palier correspond donc à celle de l'intensité de courant limite (300mA), dont il ne faut pas dépasser au cours des différentes manipulations prévues.

Suivant le prospectus de l'utilisation de L'électrodialyseur E2, il est préférable de faire fonctionner le pilote à une valeur égale à 80 % de I_{lim} , c'est-à-dire entre 250 et 280 A.

V-2-5 Déminéralisation de l'eau de Débila sur E2 à une intensité constante de 280 mA

a/ Traitement de 1,5 litre d'eau

Dans un premier temps, nous avons déminéralisé 1,5 litre d'eau sur l'électrodialyseur E2, les différents paramètres de fonctionnement sont les mêmes de l'essai précédent et sont donnés dans le tableau V-2.

Au cours de la déminéralisation nous avons suivi l'évolution de l'intensité du courant I et de la tension U , de la concentration en ion fluorure, la conductivité et le pH dans le bac de dilution D1 où a été introduit l'eau à déminéraliser et la conductivité et le pH dans le bac saumure. Les différentes courbes sont représentées dans les figures V-16, V-17 et V-18.

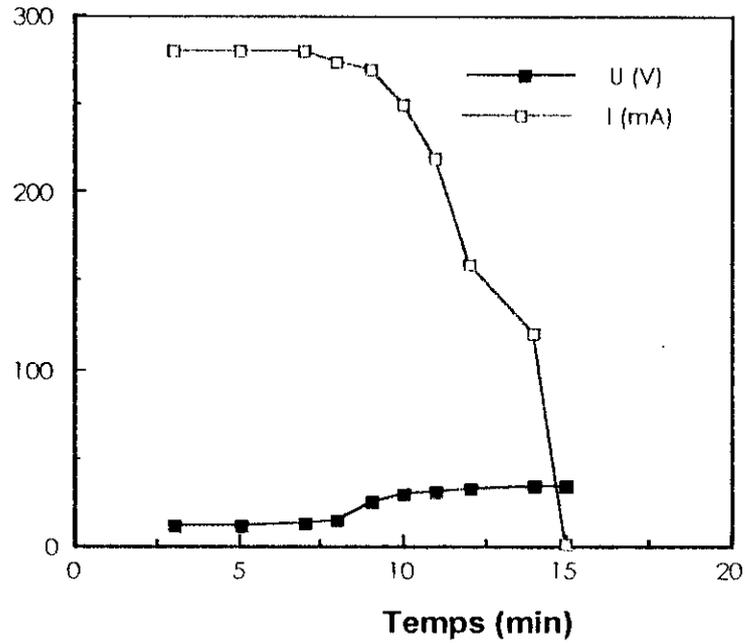


Figure V-16 Evolution de I et U au cours de l'essai de déminéralisation de 1,5 litre d'eau de Débila

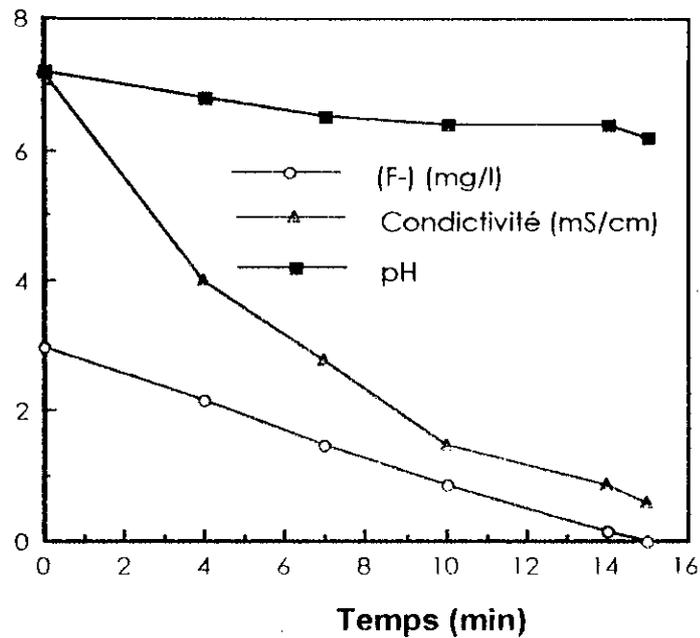


Figure V-17 Evolution de (F^-) , de χ et du pH dans le bac de dilution D1 au cours de la déminéralisation

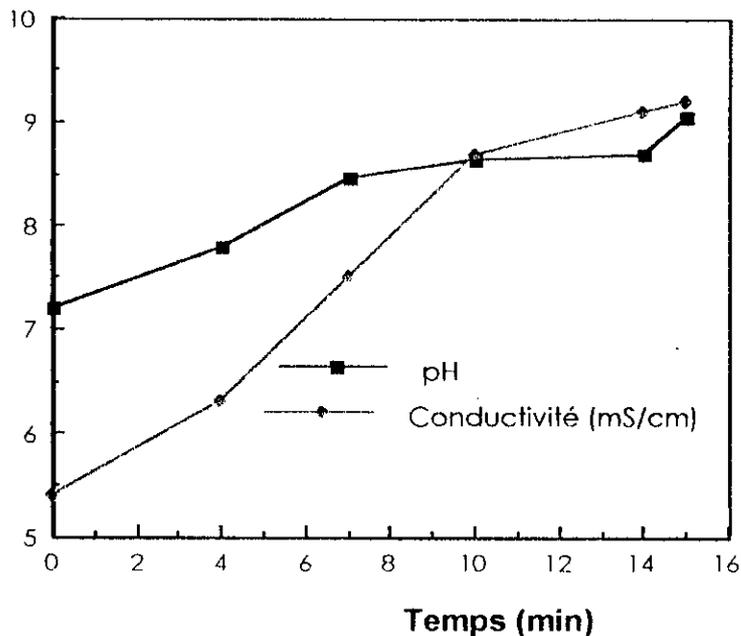


Figure V-18 Evolution de la χ et du pH dans le bac de concentration C1 au cours de la déminéralisation

A la fin de cet essai, l'abattement de la minéralisation est presque total, de sorte que les valeurs de la conductivité et de la concentration en fluorure prélevées dans le bac de dilution D1 sont voisines de zéro, ceci est atteint généralement pour un temps de fonctionnement ne dépassant pas les 15 minutes. Alors que dans un électrodialyseur classique à deux compartiments il faut en moyenne 30 à 40 minutes pour atteindre ces valeurs.

Pour l'intensité de courant, elle est maintenue constante à 280 mA durant les dix premières minutes puis elle chute rapidement, sans qu'on puisse la contrôler, pour s'annuler vers la fin de l'expérience, cette chute est accompagnée notamment par une augmentation de la tension appliquée jusqu'à atteindre la valeur maximale de 35 V.

L'enrichissement continu du concentrât C1 par les sels minéraux est indiqué par l'évolution croissante de sa conductivité du début jusqu'à la fin du traitement.

A la fin, les volumes récupérés dans les différents bacs ont légèrement changé, où on a noté une augmentation de 40 ml en C1 et de 20 ml en C2 et une diminution de 50 ml dans le D1, tandis que dans les autres bacs les volumes n'ont pas vraiment changé.

D'autres expériences ont été menées avec le même type d'eau tout en travaillant à des intensités de courant plus faibles, 250, 200, 150 et 100, et elles ont toutes données presque les mêmes formes d'évolutions mais avec un temps de déminéralisation de plus en plus grand lorsque l'intensité diminue.

b/ Traitement de 80 litres d'eau

Afin de pouvoir s'approcher de plus en plus des cas pratiques, nous avons jugé utile de faire passer par l'électrodialyseur E2 une quantité d'eau importante, ce qui nous permettra de mieux voir l'efficacité et l'adaptation de ce procédé de déminéralisation à une échelle plus grande.

Pour se faire, nous avons fait passer 80 litres d'eau de Débila par l'électrodialyseur à quatre compartiments E2, où on a remplacé la cuve de diluât D2 par un grand réservoir pour pouvoir contenir les 80 litres. De mêmes, les autres volumes des différents bacs ont été augmentés, et les concentrations ont été changées de façon à permettre à l'électrodialyseur de fonctionner dans de bonnes conditions. Les différents paramètres sont notés dans le tableau récapitulatif V-3.

On a choisi aussi de faire fonctionner l'électrodialyseur à une intensité de courant constante de 200 mA.

Compartiment	Produit	Concentration	Volume	Débit de recirculation
D1	Eau de Débila	2,1 g/l de minéralisation	80 litres	100 l/h
D2	NaCl	1M	3 litres	100 l/h
E	Na ₂ SO ₄	14 g/l	4 litres	100 l/h
C1	NaCl	2 g/l	3 litres	200 l/h
C2	NaCl	2 g/l	3 litres	200 l/h

Tableau V-3 Paramètres de fonctionnement du E2 pour déminéraliser 80 litres d'eau de Débila

Durant le traitement, nous avons suivi, dans les bacs D1 et C1, l'évolution de la conductivité, du pH, de la turbidité et de la concentration en ion fluorure ainsi que la variation de l'intensité de courant et de la tension appliquée, les courbes obtenues sont données dans les figures V-19, V-20 et V-21.

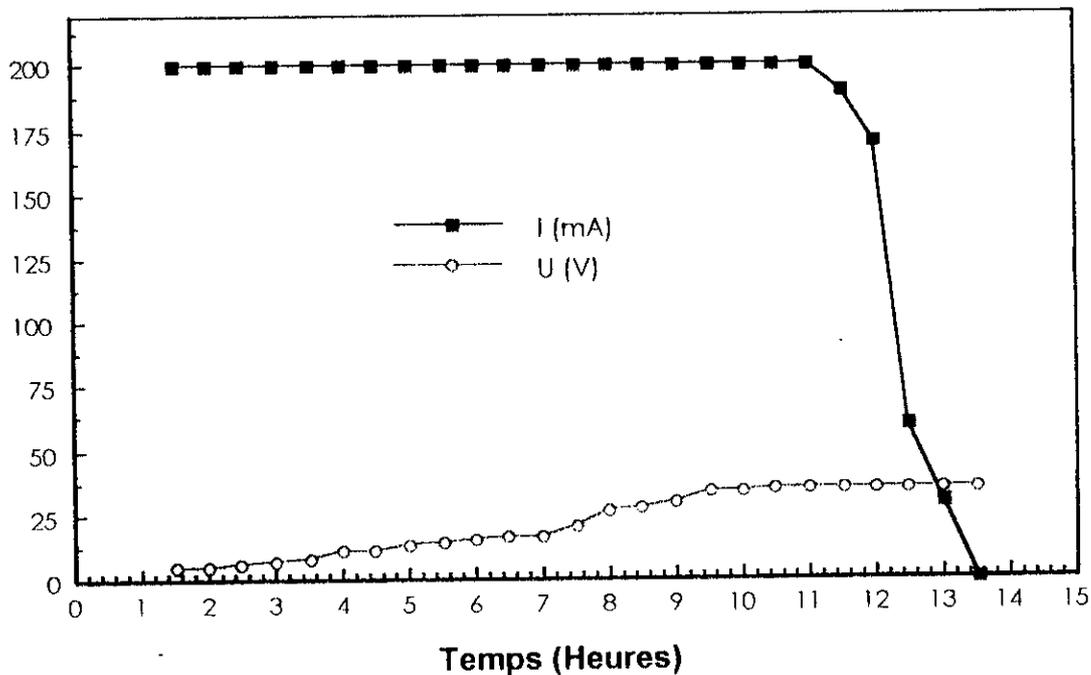


Figure V-19 Evolution de U et I au cours de la déminéralisation de 80 l d'eau de Débila

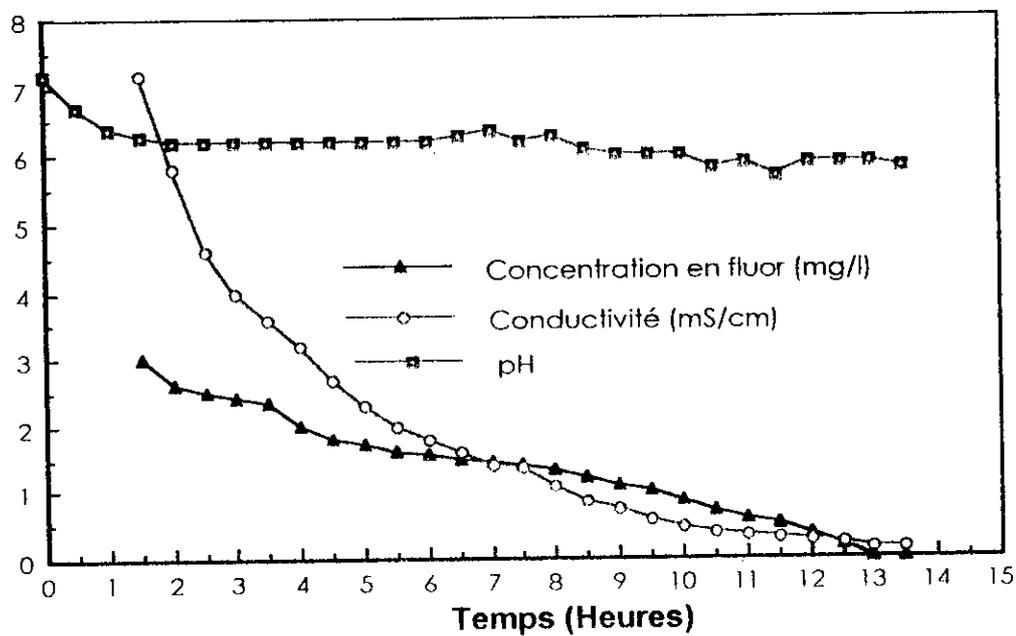


Figure V-20 Evolution de (F⁻), χ et du pH dans le bac D1 Au cours de la déminéralisation de 80 litres d'eau de Débila

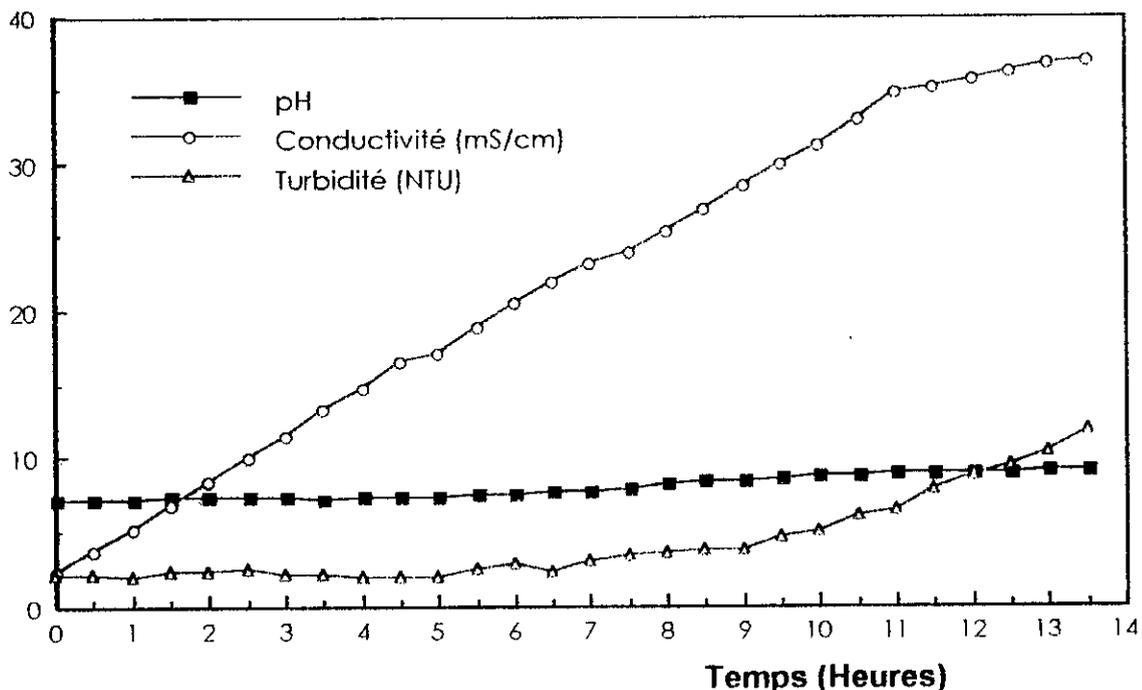


Figure V-21 Evolution du pH, de la conductivité et de la turbidité dans le bac de concentration C1 au cours de la déminéralisation de 80 l d'eau de Débila

L'opération de déminéralisation de 80 litres d'eau a duré 13 heures et 30 minutes, l'arrêt du traitement a été effectué lorsqu'on a atteint une valeur nulle du courant électrique, ce qui signifie qu'il n'y a plus de passage des ions à travers les membranes, à cet instant le potentiel a atteint sa valeur maximale sur le potentiomètre 35 V.

La conductivité et la concentration en ion fluorure prélevées dans le réservoir de dilution D1 à la fin du traitement sont presque nulles, et comme le montre la figure V-20, ces deux paramètres ont enregistré une décroissance linéaire au cours de la déminéralisation.

Contrairement, dans les bacs de concentration C1 et C2, la conductivité a augmenté continuellement du début de l'électrodialyse jusqu'à sa fin traduisant l'apport continu des sels minéraux dans les compartiments de concentration. Durant tout l'essai, nous n'avons pas remarqué l'apparition de troubles blanc précipitables à l'intérieur des bacs de concentration, de même la turbidité n'a pas tellement augmenté tout au long de l'essai. Les volumes prélevés dans ces bacs à la fin de l'opération ont tous deux augmenté de 2,3 litres en C1 et 2,1 litre en C2. Parallèlement, le volume du bac de dilution D2 est

resté constant, celui du réservoir de dilution D1 a baissé de 4,7 litres et le volume de l'électrolyte a augmenté de 200 ml.

A la fin, nous avons estimé le taux de récupération à 88 %, de sorte que sur 80 litres d'eau traitée, on récupéré 78,3 litres d'eau déminéralisée y compris celle du D2 et 10,5 litres de saumure. Ce pourcentage de récupération est très important mais le plus important est d'être arriver à réduire la minéralisation de l'eau presque à zéro.

Maintenant si on vient à comparer les deux types d'électrodialyse, à deux et à quatre compartiments, les taux de réduction de la minéralisation sont les mêmes et on peut arriver à la minéralisation voulue avec n'importe quel électrodialyseur, il reste qu'avec l'électrodialyseur à quatre compartiments le temps nécessaire à la réduction de la minéralisation est plus faible par rapport au temps mis avec l'électrodialyseur à deux compartiments, ceci est dû au fait que les surfaces actives offertes pour l'échange des ions sont beaucoup plus grandes dans le E2 que dans le E1 d'une part, et d'autre part la disposition des membranes dans l'électrodialyseur E2 permet d'assurer des conditions de fonctionnement beaucoup plus avantageuses au passage des sels par rapport à l'électrodialyseur E1.

En conclusion, les objectifs fixés au départ sont atteints et l'électrodialyse semble être un procédé très efficace pour déminéraliser une eau saumâtre, surtout lorsque la minéralisation de celle-ci n'est pas très grande.

L'avantage que présente cette technique est quelle ne nécessite pas un traitement préliminaire d'adoucissement et elle est très facile à contrôler.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) BERNIER H. et MAUREL A.
Techniques séparatives à membranes Conférence présentée à l'5^e cole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, juin 1989.
- (2) EURODIA INDUSTRIE
Manuel d'utilisation de l'électrodialyseur à quatre compartiment sdu type TS 25 Dp, France, juillet 1994.
- (3) CLIFTON M.
Transfert de matière aux interfaces membrane-fluide.
La Houille Blanche. Revue Internationale de l'Eau, n°7/8, 1986.
- (4) DONALD D. W. and RAYMOND M. D.
Water treatment for small public supplies. National Technical Information Service, WRRI Report, n°141, pp1-92, U-S-A., 1982.
- (5) AROUA A.
La technologie appropriée de déminéralisation de l'eau potable.
Rapport du Séminaire de l'O.M.S., Alger 1981.

CONCLUSION

Alors qu'en Europe occidentales les techniques de déminéralisation des eaux servent presque exclusivement à satisfaire des besoins complémentaires locaux de l'industrie, au Moyen-Orient au contraire, elles constituent généralement l'unique source d'eau pour la consommation des communautés urbaines. En Afrique du Nord, plus particulièrement en Algérie, les techniques de déminéralisation des eaux ont été introduites initialement pour le développement de l'industrie; elles devront tôt ou tard, être utilisées pour la production d'eau potable dans certaines régions où il existe de l'eau, mais où les normes de sa potabilité ne sont pas satisfaites.

Le problème de la teneur excessive en certains sels, notamment en fluor, des eaux de certaines régions du Sahara septentrional oriental, se pose de manière aiguë pour les populations, à cause de ses effets néfastes sur la dentition des enfants et parfois sur le squelette osseux.

Cependant, il va falloir envisager des solutions pour palier à ce problème de santé par la réduction de la minéralisation des eaux avant leur distribution, seulement il ne faut avoir recours aux techniques de dessalement que si aucune autre solution n'est acceptable ou si la situation sanitaire devient très inquiétante. Ainsi, il est recommandé d'étudier la possibilité d'approvisionner les populations en eaux minérales légères, notamment pour l'alimentation des enfants. D'autre part, il faut choisir les eaux les moins chargées en sels minéraux même s'il faut les acheminer des endroits éloignés, dans ce cas une étude comparative avec l'installation d'une station de dessalement est à étudier.

L'étude que nous venons d'achever, a porté sur la possibilité de dessalement des eaux saumâtres par l'application de deux méthodes de séparation par membrane, à savoir l'osmose inverse et l'électrodialyse, et les résultats obtenus viennent confirmer une fois de plus l'efficacité de ces deux techniques à réduire considérablement la minéralisation de ces eaux. Plus particulièrement, on est arrivé à des taux de réduction dépassant les 95 % de l'ion fluorure. Les deux

méthodes ont été appliquées avec succès à l'échelle laboratoire. Ou du moins à l'échelle semi-pilote, il reste donc à vérifier leur emploi à grande échelle.

Maintenant, si on est amené à choisir entre les deux techniques à exploiter, notre choix ira tout naturellement vers le procédé d'adoucissement le plus économique et le plus facile à exploiter à conditions toutefois qu'on ait pu estimer convenablement les coûts.

Le coût réel de l'eau dessalée ne peut être connu qu'à posteriori. Les variables déterminantes du coût ne sont pratiquement fixées qu'une fois que l'usine de dessalement fait partie intégrante du système d'approvisionnement.

L'estimation du coût d'un procédé est basée sur l'évaluation de deux principaux postes :

un poste facile à estimer comportant les investissements à réaliser et leurs amortissements;

le poste exploitation et entretien est difficile à évaluer, car il est variable suivant la localisation de l'unité : le coût de la main d'oeuvre, le prix des réactifs et des surfaces d'échange et la disponibilité et le prix de l'énergie peuvent varier d'une région à une autre.

D'autres facteurs doivent être pris en considération au cours d'une telle évaluation il s'agit de la nature de l'eau à traiter (eau de mer ou eau saumâtre) et du taux de conversion désiré.

Il n'est pas possible d'établir un classement des procédés en fonction du coût de l'eau produite ni de la qualité de l'eau à traiter, chaque cas est sa particularité et doit être examiné sans idée préconçue en fonction d'une analyse qualitative ou quantitative très précise de l'eau à traiter, des conditions d'installation et d'exploitation propres au site et des résultats souhaités.

Loin de ces considérations économiques, nous devons aussi tenir compte des avantages et des inconvénients que présente chacune des deux techniques de déminéralisation étudiées.

L'osmose inverse extrait de l'eau toutes les matières, en suspension et dissoutes (matières organiques et minérales et les germes bactériens, alors que l'électrodialyse élimine uniquement les sels minéraux.

Les performances de l'osmose inverse et la consommation d'énergie ne changent pas avec le degré de salinité de l'eau, tandis que l'électrodialyse est très sensible à l'augmentation de la salinité et son application est conseillée pour déminéraliser les eaux saumâtres dont la minéralisation totale ne dépasse pas les 10 g/l.

L'automatisation du procédé d'osmose inverse est très facile à réaliser par rapport à l'électrodialyse.

L'électrodialyse accepte des températures de fonctionnement plus élevées que l'osmose inverse.

L'osmose inverse exige souvent un prétraitement d'adoucissement (élimination de Ca^{2+} ou de SO_4^{2-}) alors qu'il n'est pas nécessaire en électrodialyse.

En ce qui concerne le lavage des modules d'osmose inverse, il se fait avec une solution d'acide citrique suivi d'un rinçage par un détergent. En électrodialyse, le lavage des installations se fait beaucoup moins fréquemment qu'en osmose inverse (en moyenne une fois par semaine), mais il est accompagné par une inversion de la polarité et des circuits hydrauliques au cours de la déminéralisation toutes les 20 minutes.

L'osmose inverse nécessite des quantités d'eau importantes pour le refroidissement de la solution en recirculation à cause de l'augmentation de sa température sous l'effet de la haute pression.

La durée de vie des membranes en fonctionnement normal est de 1 à 3 ans pour l'osmose inverse et elle peut aller jusqu'à 5 ans pour celles de électrodialyse.

L'utilisation de l'osmose inverse pour déminéraliser une eau a donné des résultats très satisfaisants, toutefois, nous étions obligés de précéder l'opération de concentration par un prétraitement d'élimination des sulfates sur une résine échangeuse d'anions afin d'écartier tout risque de formation des précipités à bases de sulfate dans le bac de concentration pouvant colmater et endommager les membranes du module.

Ce genre de prétraitement bien qu'il constitue un investissement et des charges supplémentaires, dans le cas d'une réalisation pratique à grande échelle, il permet en outre d'augmenter considérablement le taux de récupération de l'eau déminéralisée ainsi que la durée de vie des membranes.

Au cours de la réalisation de nos expériences de déminéralisation par osmose inverse, nous avons tenté d'utiliser la saumure issue de la concentration pour régénérer la résine épuisée sous forme sulfate. Cette idée nous est parvenue du fait que la saumure est très riche en sels minéraux avec une force ionique trop élevée et qu'elle se trouve dépourvue en sulfate, et la mise en contact avec la résine amènera cette dernière à relarguer les sulfates pour les remplacer par le sodium. Seulement au cours du passage de la saumure par la résine en circuit fermé, nous avons remarqué la formation d'un dépôt de couleur blanche sur les grains de la résine, ce qui nous a poussé à arrêter la régénération. Le dépôt est probablement dû à la formation du sulfate de calcium car la résine est très chargée en sulfate et la saumure contient une teneur élevée en calcium. Pour que la régénération réussisse sans altérer la résine, il faut éliminer le calcium de la saumure, ce qui constituera un traitement de plus, et c'est pour cette raison que nous avons abandonné cette manière de procéder à la régénération.

D'autres expériences ont été menées visant à éliminer l'ion Ca^{2+} de l'eau avant son passage par osmose inverse au lieu d'éliminer les ions sulfates. La méthode utilisée est la précipitation à la chaux et au carbonate de sodium. Seulement, nous ne les avons pas pris en considération à cause des difficultés rencontrées dans l'estimation des masses de réactifs traitants, d'autre part, on a remarqué que la précipitation du calcium sous forme de CaCO_3 s'accompagnait d'une réduction de l'ion fluorure, probablement sous forme de CaF_2 . Si cette méthode a été abandonnée, c'est à cause aussi de l'utilisation massive de produits chimiques et la formation des boues qu'il faudra éliminer par la suite, et nous rappelons que notre objectif du départ était de présenter des méthodes fiables rentables mais aussi propres dans leur exploitation.

A la fin, nous joignons notre point de vue aux avis des différents auteurs qui ont travaillé sur les méthodes de dessalement des eaux, pour dire qu'il est plus économique et plus simple de concevoir des stations de dessalement par électrodialyse pour les eaux du Sahara septentrional du fait que leur minéralisation n'excède pas les 4 à 5 g/l et sont classées parmi les eaux saumâtres; et s'investir dans des installations de dessalement par osmose inverse serait du gaspillage ou un luxe qu'on ne peut pas se permettre de s'offrir étant donné que ce type de traitement est conseillé pour le dessalement.

ANNEXES

A-1 Dosage des ions fluorures

Le dosage des ions fluorures se fait par électrode spécifique aux ions fluorures (Electrode TACUSSEL TYPE PF4), celle-ci est constituée d'une membrane monocristalline à base de fluorure de lanthane dopée à l'euporium permettant de mesurer l'activité des ions fluorures.

En effet, en présence d'une solution contenant des ions fluorures, il s'établit à la surface active de l'électrode un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions fluorures libres.

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{Log}(\gamma_{F^-} \cdot (F^-)) \quad \text{Loi de NERNST}$$

Dans ce cas le tracé de la courbe d'étalonnage, $E=f(-\text{Log}(F^-))$ donne une droite sous réserve que le coefficient d'activité des ions fluorures reste constant pour toutes les concentrations considérées.

Mode opératoire :

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Solutions étalons à différentes concentrations en F^- ;
- Solution tampon (TAFIC : Tampon d'ajustement de la force ionique et de la concentration) : 700ml d'eau + 57ml d'acide acétique glacial + 58g de 4g de CDTA, compléter le tout à 1l avec de l'eau distillée. Ajuster le pH de la solution obtenue à l'aide du NaOH (10M) jusqu'à le ramener à 5,33.

Prélever 20 ml de la solution à analyser, ajouter 20 ml du tampon TAFIC et faire la lecture du potentiel E.

La courbe d'étalonnage obtenue est donnée dans la figure A-1.

Remarques concernant la méthode :

- La limite de détection de l'électrode est de 10^{-8} M;
- domaine de linéarité de $5 \cdot 10^{-6}$ à 1 M;
- domaine de température de 0 à 50°C;
- domaine du pH de 0 à 8;

- interférences des ions OH^- , et les ions complexés par les ions fluorures (Al^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , ...);
- bonne résistance aux agents chimiques;
- temps de réponse de quelques secondes à une dizaine de minutes suivant la concentration en F^- et le milieu de mesure.

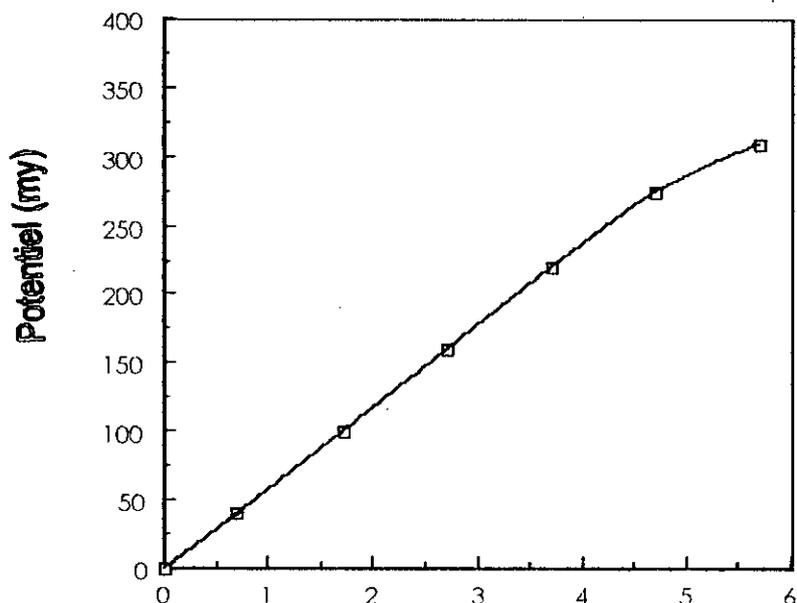


Figure A1 Courbe d'étalonnage des fluorures

A-2 Dosage des sulfates

Les ions sulfates forment avec le chlorure de baryum un précipité blanc (BaSO_4) très peu soluble. Ce dernier est maintenu en solution à l'aide d'un produit stabilisant et puis dosé par spectrophotométrie à 650 nm.

La solution stabilisante est obtenue en dissolvant 100 g de BaCl_2 dans 50 ml de PVP à 200g/l, le tout est complété ensuite à 1 litre avec de l'eau distillée.

Pour le dosage, on prend 50 ml de la solution à doser à laquelle on ajoute 5 ml de la solution stabilisante et 1 ml d'une solution acide chlorhydrique 1M. On effectue ensuite, après avoir bien agiter, la lecture au colorimètre à 650 nm.

Il est à noter que l'opération de la mesure de la densité optique doit être faite d'une manière assez rapide afin d'éviter la précipitation du sulfate de baryum dans la cellule de mesure. La courbe d'étalonnage obtenue est donnée dans la figure A-2.

Il est à noter que la loi est linéaire pour des concentrations inférieures à 30 mg/l, au-delà de cette concentration, il faut procéder aux dilutions nécessaires avant la mesure de la densité optique.

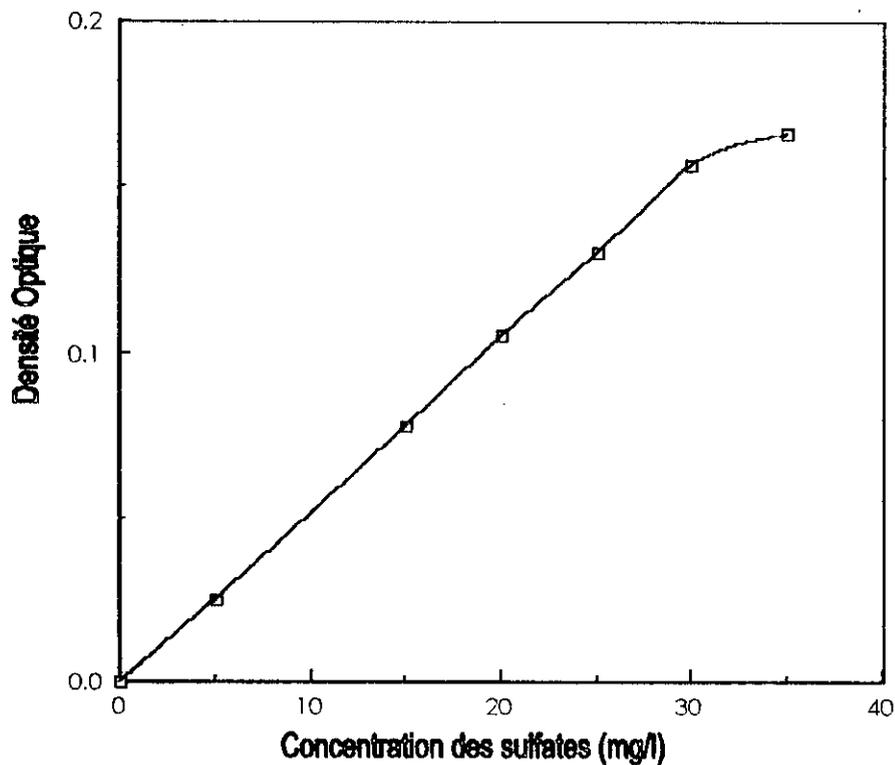


Figure A-2 Courbe d'étalonnage des sulfates

A-3 Composition des eaux de quelques régions du Sud-Est Algérien

Les tableaux A-1, A-2 et A-3 regroupes les compositions de certaines eaux souterraines du Sud-Est Algérien obtenues à partir de trois sources différentes.

Région	Tamcl- laht	El- Goug	Forage Albien	Blidet Amor	Sidi- Mahdi1	Sidi- mahdi2	Ain- Sahara	Moggar
Na ⁺ méc/l	18,7	17,30	13,82	15,78	16,60	19,17	11,30	9,35
K ⁺ méc/l	0,92	1,23	1,08	0,02	1,08	1,05	0,97	0,97
Ca ²⁺ méc/l	16,50	14,80	9,80	16,00	8,70	8,90	8,70	8,20
Mg ²⁺ méc/l	18,33	17,83	10,00	19,00	10,33	10,91	10,50	10,83
Cl ⁻ méc/l	18,61	28,16	18,73	25,01	20,84	24,30	14,36	13,38
SO ₄ ⁻ méc/l	31,77	20,62	13,81	24,27	13,70	13,54	14,85	13,18
HCO ₃ ⁻ méc/l	2,2	2,3	2,6	2,0	2,2	2,4	2,5	2,83
NO ₃ ⁻ méc/l	0,22	0,21	0,06	0,21	0,11	0,09	0,08	0,08
F ⁻ mg/l	5,28	3,08	2,96	2,76	1,76	1,32	1,04	0,95
PH	7,3	7,7	7,0	7,2	7,3	7,3	7,2	7,0

* Source : Laboratoire de chimie des eaux(A.N.R.H.) janvier 1982

Tableau A-1 composition de l'eau pour la région de Tougourt.

Région	T (°C)	pH	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	F ⁻ mg/l	TH (°F)	Min. mg/l
OUARGLA								
MEKHADMA	23	7,2	302	131	644	1,82	129	3638
BENI-IBRAHIM	22	7,8	322	74	584	2,1	111	3370
OUARGLA-VILL.	22	7,5	204	77	430	1,48	83	1988
EL HABEB	51	7,3	180	86	214	0,58	81	1531
OUARGLA	49	7,3	172	78	262	0,62	76	1583
TOUGOURT								
EL-GOUG	23	7,7	296	214	603	3,08	163	3162
BLIDET-AMOR	22	7,2	320	228	595	2,76	175	3138
SIDI-MEHDI	48	7,3	178	133	446	1,32	100	2294
AIN-SAHARA	51	7,2	184	120	426	1,10	96	1984
MOGGAR	43	7,0	164	130	333	0,95	95	1778
SOUF								
BEHIMA	19	7,2	652	68	598	2,92	191	3116
BAYADA	21	7,2	484	79	575	2,85	154	3058
TIKSEBT	31	7,8	267	113	529	1,91	114	2812
EL-OUED 1	29	7,6	276	125	558	1,92	121	2932
EL-OUED-2	-	10,7	-	-	-	0,63	73	2792

* Source : S. ACHOUR, *La qualité des eaux du Sahara Septentrional. Tribune de l'eau, mars 90.*

Tableau A-2 Analyse de quelques échantillons d'eau en provenance de Ouargla, Tougourt et Souf

Région	F ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Fer (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)
Laghouat	1,22	10,6	0,83	1,10
Ouargla	3,66	34,2	0,98	1,03
Biskra	3,66	15,00	0,91	1,03

* Source : Laboratoire de contrôle de la qualité et de la répression des fraudes, Alger 1987.

Tableau A-3 Valeurs moyennes des analyses d'eau relevées dans les régions de Lagouat, Ouargla et Biskra.

A-4 Programme P1 pour le calcul des concentrations réelles dans l'eau

```

10 REM CALCUL DES CONCENTRATIONS
    REELLES DES ESPECES IONIQUES
20 PRINT"INTRODUIRE LE PH DE L'EAU"
30 INPUT"PH=";PH
40 PRINT"INTRODUIRE TEMPERATURE"
50 INPUT"T=";T
60 PRINT"INTRODUIRE LES CONC. TOT.
    EN MOL/L"
70 INPUT"SODIUM";NAT
80 INPUT"POTASSIUM";KT
90 INPUT"CALCIUM";CAT
100 INPUT"MAGNESIUM";MGT
110 INPUT"CHLORURES";CL
120 INPUT"SULFATES";SOT
130 INPUT"BICARBONATES";HCOT
140 INPUT"NITRATES";NO3
145 INPUT"F-";F
150 PRINT"INTRODUIRE LES CONSTANTES
    DE DISSOCIATION"
160 INPUT"KE";KE
170 INPUT"K1";K1
180 INPUT"K2";K2
190 INPUT"KS";KS
200 INPUT"KCH";KCH
210 INPUT"KCC";KCC
220 INPUT"KCS";KCS
230 INPUT"KCO";KCO
240 INPUT"KMH";KMH
250 INPUT"KMC";KMC
260 INPUT"KMS";KMS
270 INPUT"KMO";KMO
280 INPUT"KNH";KNH
290 INPUT"KNC";KNC
300 INPUT"KNS";KNS
310 INPUT"KKS";KKS
490 GNA=1
500 GK=1
510 GH=1
520 GCA=1
530 GSO=1
540 GMG=1
550 GOH=1
560 GHCO=1
570 GCO=1
580 GCAOH=1
590 GCAHCO=1
600 GMGOH=1
610 GNACO=1
620 GMGHCO=1
630 GNASO=1
640 GKSO=1
650 TK=T+273
660 TC=T
670 COT=KCC/CAT
710 H=0
720 H=10^(PH)/GH
730 OH=KE/(10^(PH)*GOH)
740 NA=NAT
750 K=KT
760 CA=CAT
770 MG=MGT
780 SO=SOT
790 HCO=HCOT
800 CO=COT
810 X=2*MGT+KT+NAT-2*SOT-CL-NO3-F
820 Ci=2+2*S0*GSO*GCA/KCS+GCA*
    KE/(KCO*GCAOH*10^(PH)
830 C2=X+KS*10^(PH)/(KCH*K2*GCAHCO)
    +10^(PH)/GH-KE/10^(PH)*(1/GOH+
    MG/(KMO*GMGOH))
840 C3=KS/GCA*(2/GCO+2*MG*GMG/KMC
    +2*NA*GNA/(KNC*GNACO)+10^(PH)/
    K2*(1/GHCO+MG*GMG/(KMH*GMGHCP)
    +NA*GNA/KNH))
850 DELTA=C2^2+4*C1*C3
860 CA1=(-C2-SQR(DELTA))/(2*C1)
870 CA2=(-C2+SQR(DELTA))/(2*C1)
880 IF CA1 >0 THEN 910
890 CA=CA2
900 GOTO 920
910 CA=CA1
920 B1=HCO*GHCO*GMG/(KMH*GMGHCO)
930 B2=CO*GCO*GMG/KMC
940 B3=SO*GSO*GMG/KMS
950 B4=GMG*KE/(KMO*10^(PH)
960 MG=MGT/(B1+B2+B3+B4)
970 D1=CA*GCA*GSO/KCS
980 D2=MG*GMG*GSO/KMS
990 D3=NA*GNA*GSO/(KNS*GKSO)
1000 D4=K*GK*GSO/(KKS*GKSO)
1010 SO=SOT/(1+D1+D2+D3+D4)
1020 F1=HCO*GHCO*GNA/KNH
1030 F2=CO*GCO*GNA/(KNS*GNACO)
1040 F3=SO*GSO*GNA/(KNS*GNASO)
1050 NA=NAT/(1+F1+F2+F3)
1060 CO=KCC/CA
1070 HCO=CO*GCO*10^(PH)/(K2*GHCO)
1080 H=10^(PH)/GH
1090 OH=KE/(10^(PH)*GOH)
1100 CAO=CA*GCA*OH*GOH/GCAOH/KCO
1110 MGHCO=MG*GMG*HCO*GHCO/KMH/
    GMGHCO
1120 MGOH=MG*GMG*OH*
    GOH/KMO/GMGOH

```

```

1130 NACO=NA*GNA*CO*GCO/KNC/GNACO
1140 NASO=NA*GNA*SO*GSO/KNS/GNASO
1150 KSO=K*GK*SO*GSO/KKS/GKSO
1160 CAHCO=CA*GCA*HCO*GHCO/KCH/
      GCAHCO
1170 I=1/2*(NA+K+4*CA+4*MG+CLT+NO3T
      +4*SO+HCO+H+OH+CAOH+MGHCO+
      MGOH+NACO+NASO+KCO+C0+
      CAHCO+F)
1180 RI=SQR(I)
1190 GNA=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1200 GK=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1210 GCA=0.5*4*(RI/(1+RI)-0.3*I)
1220 GMG=0.5*4*(RI/(1+RI)-0.3*I)
1230 GSO=0.5*4*(RI/(1+RI)-0.3*I)
1240 GHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1250 GH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1260 GOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1270 GCAOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1280 GMGHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1290 GMGOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1300 GNACO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1310 GNASO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1320 GKSO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1330 GCO=0.5*4*(RI/(1+RI)-0.3*I)
1340 GCAHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1350 IF I=11 THEN 1380
1360 I1=I
1370 GOTO 820
1380 PRINT"LES VALEURS DES CONCENT.
      REELES SONT LES SUIVANTES"
1390 PRINT"Na+="; NA
1400 PRINT"Ca2+="; CA
1410 PRINT"K+="; K
1420 PRINT"Mg2+="; MG
1430 PRINT"SO42-="; SO
1440 PRINT"CO32-="; CO
1450 PRINT "HCO3-="; HCO
1460 END

```



```

1020 F1=HCO*GHCO*GNA/KNH
1030 F2=CO*GCO*GNA/(KNS*GNACO)
1040 F3=SO*GSO*GNA/(KNS*GNASO)
1050 NA=NAT/(1+F1+F2+F3)
1060 CO=KCC/CA
1070 HCO=CO*GCO*10^(-PH)/(K2*GHCO)
1080 H=10^(-PH)/GH
1090 OH=KE/(10^(-PH)*GOH)
1100 CAOH=CA*GCA*OH*GOH/GCAOH/KCO
1110 MGHCO=MG*GMG*HCO*GHCO/KMH/
    GMGHCO
1120 MGOH=MG*GMG*OH*GOH
    /KMO/GMGOH
1130 NACO=NA*GNA*CO*GCO/KNC/GNACO
1140 NASO=NA*GNA*SO*GSO/KNS/GNASO
1150 KSO=K*GK*SO*GSO/KKS/GKSO
1160 CAHCO=CA*GCA*HCO*GHCO/KCH/
    GCAHCO
1170 I=1/2*(NA+K+4*CA+4*MG+CLT+NO3T
    +4*SO+HCO+H+OH+CAOH+MGHCO+
    MGOH+NACO+NASO+KCO+C0+
    CAHCO+F)
1180 RI=SQR(I)
1190 GNA=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1200 GK=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1210 GCA=0.5*4*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1220 GMG=0.5*4*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1230 GSO=0.5*4*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1240 GHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1250 GH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1260 GOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1270 GCAOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1280 GMGHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1290 GMGOH=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1300 GNACO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1310 GNASO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1320 GKSO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1330 GCO=0.5*4*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1340 GCAHCO=0.5*(RI/(1+RI)/-0.3*I)
1350 IF I=I1 THEN 1380
1360 I1=I
1370 GOTO 820
1380 PA=GOS*SO*GCA*CA
1390 IF PA ? PS THEN 1420
1400 ALPHA=ALPHA+0.05
1410 GOTO 740
1420 PRINT "ALPHA=":ALPHA
1430 END

```