

8/93

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - ~~العلمية~~
Ecole Nationale Polytechnique

وزارة الجامعات والبحث العلمي

MINISTERE AUX UNIVERSITES ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES
PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE

PROPOSE PAR :

-Mr N.MAMERI

DIRIGE PAR :

-Mr N.MAMERI

-Mr A.NAMANE

ETUDIE PAR :

Melle TOUATI MERIEM

PROMOTION : 1992-1993

ENP -10, Avenue Hacén Badi El-harrach Alger

DEDICACES

Je dedie ce modeste travail

- A mon père et à mère
- A Nazim
- A la mémoire de mon grand père
- A toute ma famille

REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr MAMERI pour son suivi, ses encouragements et sa disponibilité. Ainsi que Mr NAMANE pour son aide précieuse.

Mes remerciements les plus vifs sont pour Mr SADI Djaffer et tout le personnel du centre de calcul du Ministère des Moudjahidine sans qui ce document n'aurait pas existé.

Je remercie, particulièrement, Mr MAZIGHI pour ses précieux conseils.

Je ne saurais oublier Mr YEDDOU, Mme TILIOUINE et tous ceux qui de près ou loin ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Je remercie Mr , d'avoir accepté la présidence du jury, et tous les membres qui ont accepté de juger ce travail.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

P A R T I E T H E O R I Q U E

CHAPITRE I : Généralités sur le fluor

- I-1 Métabolisme du fluor
- I-2 Excrétion des Fluorures
- I-3 Effet de l'ingestion du Fluor chez l'être humain

CHAPITRE II : Le problème en Algérie : excès de Fluor dans l'eau du sud

- II-1 La Fluorose en Algérie
- II-2 Ressources en eau
- II-3 Caractéristiques chimiques et physico-chimiques des eaux du Sahara septentrional

CHAPITRE III : Méthodes de défluoruration des eaux potables

- III-1 Elimination des Fluorures par précipitation
- III-2 Elimination des Fluorures par échangeurs d'ions et adsorbants
- III-3 Défluoruration des eaux par électrolyse
- III-4 Défluoruration des eaux par techniques à membranes

CHAPITRE IV : Elimination des Fluorures par l'alumine activée

- IV-1 Notion de l'adsorption sur colonne
- IV-2 Présentation de l'alumine activée
- IV-3 Travaux antérieurs sur la défluoruration par l'alumine activée
- IV-4 Paramètres influant sur la capacité d'élimination

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

CHAPITRE I : Méthodologie

CHAPITRE II : Résultats expérimentaux et interprétations

CONCLUSION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

L'eau, élément vital, contient de nombreuses substances minérales indispensables telles que : calcium, phosphate, magnésium, sodium, etc ...

Toutefois, l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En effet, certaines eaux souterraines ou superficielles renferment des teneurs en fluor supérieures aux normes en vigueur qui d'après l'O.M.S. varient de 0.7 à 1.5 mg/l selon la température moyenne de la région. Ceci se traduit par l'apparition de certains troubles englobés sous la dénomination générique de <<Fluorose>>.

Bien que de nombreux pays (dont l'Algérie) aient des eaux présentant des teneurs en fluor supérieures aux normes, les procédés d'élimination du fluor des eaux potables n'ont connu jusqu'à ce jour que très peu de réalisations industrielles en raison de leur coût d'exploitation élevé.

Cependant, face à la raréfaction des ressources en eaux alimentaires de bonne qualité, le traitement des eaux fluorurées deviendra de plus en plus une nécessité dans les années à venir.

Nous allons tenter, dans ce qui suit, d'appliquer une technique d'élimination du fluor par percolation en continu sur un lit d'alumine activée.

Pour cela, nous utiliserons une eau distillée artificiellement chargée en fluorures, et nous étudierons les paramètres qui influent sur la capacité d'élimination; à savoir :

- Le débit volumique.
- La concentration initiale.
- Le pH.
- Le TAC.

Puis, nous proposerons une méthode de régénération du lit saturé.

Dans un second temps, nous tenterons d'appliquer cette technique pour défluorurer une eau naturelle de forage.

PARTIE
THEORIQUE

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LE FLUOR

Elément chimique de symbole F et de numéro atomique 9, le premier de la famille des halogènes le Fluor est le plus électro-négatif et le plus réactif de tous les éléments chimiques.

Sa réactivité est telle qu'on ne le rencontre jamais sous forme gazeuse F_2 , excepté dans certains processus industriels.

C'est le 17ème élément le plus abondant dans l'écorce terrestre (plus abondant que le chlore) et y participe pour 0.8 %. Il se trouve donc à l'état de traces dans notre environnement.

Cependant, les activités industrielles et agricoles de l'homme favorisent la concentration du Fluor dans l'eau, les aliments et dans l'atmosphère.

A l'état naturel, on rencontre le Fluor sous forme de Fluorine $Ca F_2$, Cryolite $Na_3 AlF_6$ et d'apatite de Fluor $3Ca (PO_4)_2 . 5Ca(F_2Cl)$.

Ces minéraux étant quasi-insolubles dans la plupart des eaux de surface, la concentration d'ions Fluorures F^- y est en général faible (0.3 mg/l).

Il est aussi présent dans les eaux souterraines lorsque les conditions favorisent sa solubilité et dans les eaux marines à des teneurs allant de 0.8 à 1.4 ppm.

D'autre part, les eaux usées provenant de certaines usines qui produisent de l'acier, de l'aluminium, des composantes électroniques et des fertilisants agricoles ainsi que des usines qui exploitent les procédés de galvanoplastie, peuvent contenir des concentrations importantes d'ions fluorures, ce qui augmente la teneur naturelle en fluor qui peut également croître en période de sécheresse prolongée, alors que l'évaporation est importante.

L'activité chimique de l'ion fluorure est physiologiquement plus importante que celle de n'importe quel ion. Avec une faible concentration d'ion fluorure, les processus enzymatiques peuvent être aussi bien inhibés ou stimulés et les interactions avec d'autres composés organiques ou inorganiques qui peuvent avoir lieu sont d'une grande importance pour la physiologie humaine.

I-1 Métabolisme du fluor:

Le rôle du fluor dans le métabolisme humain ou animal n'est pas encore connu parfaitement.

D'après les informations disponibles, il est clair qu'une certaine quantité de fluor est essentielle pour la formation de l'email dentaire et pour une minéralisation normale des tissus.

Une faible concentration de fluor stabilise le système Squelettique. En effet, la grande affinité pour le phosphate calcique est peut être la plus importante du point de vue physiologique ou pathologique.

Environ 95% du fluor dans le corps humain est déposé dans les structures calcifiées et ce même après que les autres constituants des os (Ca,P,Mg,Co et citrate) soient arrivés à un état stable.

L'âge est aussi un facteur important pour décider du point d'incorporation du fluor dans le squelette. Ce même principe est valable pour la concentration du fluor dans les dents; le besoin en fluor de l'email dentaire cesse toutefois à partir de l'âge de 30 ans.

I-2 Excrétion des fluorures

L'excrétion des fluorures du corps humain est d'une grande importance lorsque la quantité ingérée est nuisible.

Le fluor est éliminé par la voie des matières fécales, la sueur et l'urine.

Selon le régime alimentaire, les matières fécales contiennent 10 à 30 % du fluor ingéré quotidiennement, la sueur quant à elle peut contenir plus de 50 % du Fluor ingéré dans les climats chauds.

L'urine aussi constitue la principale voie d'excrétion du fluor. Les fluorures y apparaissent rapidement après leur ingestion et généralement, la teneur en fluorures dans l'urine reflète la consommation journalière.

I-3 Effet de l'ingestion du fluor chez l'être humain et les animaux

SMITH et HEDGE [4] associent les concentrations de fluor avec les effets biologiques comme suite :

| CONCENTRATION EN FLUORURES ET EFFETS BIOLOGIQUES | | |
|--|-------------------|-------------------------------|
| Concentration en fluorures (ppm) | Agent | E F F E T |
| 0.002 | Air | Domage sur la végétation |
| 1 | Eau | Réduction des carie dentaires |
| 2 ou plus | Eau | Email tacheté |
| 8 | Eau nourriture | 10 % d'ostéosclérose |
| 100 | " " " " " | Croissance retardée |
| 120 | " " " " " | Altération osseuse |

Tableau n°1

La consommation journalière d'une eau contenant 2 à 8 mg/l de fluor ou plus dans une période de 10-20 ans cause des infirmités et de graves ostéosclérose.

La calcification de certains ligaments qui rendent les mouvements d'articulations difficiles sont toujours associés à une consommation en F de 10 mg/l dans les eaux potables.

Un état, maintenant connu par la fluorose ou l'émail tâché a été décrit par Eager en 1901 chez les émigrés Maliens. Ce terme d'émail tâché a été introduit par BLACK et AL [4] qui ont décrit la maladie en détail.

Les dents permanentes sont particulièrement affectées bien que les dents primaires soient elles aussi occasionnellement affectées.

Ce n'est qu'en 1931, que l'on a établi la relation directe entre l'émail tâché et la teneur en Fluor dans les eaux potables [4].

La fluorose atteint les individus consommant une eau qui contient 1.5 mg/l de fluorures particulièrement durant les huit premières années de leur vie.

Elle apparait souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire qui provoque des tâches jaunes ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres.

Il a été prouvé toutefois, que l'intensité des tâches sur l'émail dentaire dépend de la concentration en ions F⁻ des eaux potables [4].

CHAPITRE II :

LE PROBLEME EN ALGERIE : EXCES DE FLUOR DANS LES EAUX DU SUD

II-1 La fluorose en Algérie

Le problème de la présence du fluor dans les eaux se pose avec acuité dans certaines régions du sud Algérien. En effet, des centaines de milliers de personnes vivent en danger permanent de la fluorose [3].

Cette maladie connue sous le nom Dermous est observée en Afrique du Nord tant chez l'homme que chez les animaux. Dans le Sud Est Algérien, la fluorose endémique d'origine alimentaire affecte, en effet, une bonne partie de la population et des animaux domestiques de la région. C'est la conséquence directe de l'existence de gisements de phosphate.

D'après AZOUT en 1972 [3], les analyses faites sur les phosphates provenant des gisements de Djebel Onk (Tebessa) montre des teneurs de 63 % de phosphate, 16,2 % de carbonate de calcium, 5.9 % de fluorures de calcium, ce qui correspond à 29 000 PPM de fluorures.

Les effets néfastes de la fluorose ont été mis en évidence pour la première fois dans le Sud du Maghreb, en particulier en Algérie par VELU.

Les recherches qui ont succédé ont pu déterminer les origines de cette maladie, qui sont de trois types:

- Solubilisation des fluorures dans les eaux.
- Pollution par les poussières aux environs des gisements.
- Inhalation des fumées fluorées.

A ces facteurs vient s'ajouter le taux élevé des fluorures dans l'alimentation des habitants de ces régions, à savoir: les dattes, légumes et fruits, le thé ...

D'une manière générale la fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara septentrional et plus particulièrement la zone orientale : Ouargla, Touggourt, El Méghair, El Oued et Tébesa.

En effet, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger permanent de cette maladie.

Les statistiques, bien que rares et incomplètes donnent cependant une idée éloquente de l'endémie.

Une enquête faite par le professeur SGAND de l'institut de dermatologie et de chirurgie dentaire en 1966 [3] montre que 76% de la population de la ville d'El Oued sont porteurs de dermoues et 98% des villageois du Souf en sont atteints.

Une autre enquête de l'institut national de santé publique en 1980 [3] a donné les résultats suivants :

| Ville | Taux d'atteinte de la population par la fluorose |
|------------|--|
| Ouargla | 44 % |
| El Meghair | 45 % |
| Djemaa | 36 % |
| EL Oued | 20 % |
| Touggourt | 18 % |
| Ghardaia | 1,3 % |
| El Golea | 2,5 % |
| Laghouat | 3,2 % |

Tableau n°2

II-2 Ressources en eau

Les plus importantes sources en eau du Sahara Septentrional sont constituées principalement par la nappe continentale intercalaire et la nappe du complexe terminal.

La quantité d'eau mobilisée à partir de ces deux nappes est estimée à 550 millions de mètres cube [3] une valeur qui reflète la sous exploitation de ces eaux comparée à la réserve totale, néanmoins le risque d'atteinte par la fluorose reste relativement élevé du fait de la teneur de ces eaux en fluorures.

II-3 Caractéristiques chimiques et physico-chimiques des eaux du sahara septentrional

La nature chimique des eaux varie suivant les nappes et les régions. Mais elles sont toutes de type Sulfato-chlorurées. En plus des teneurs élevées en fluorures supérieures dans la plupart des cas à la concentration maximale admissible, un autre problème important est celui de la minéralisation excessive.

II-3-1 Fluor

Les eaux du Sud présentent généralement des teneurs en fluorures supérieures aux normes en vigueur qui se situeraient entre 0,7 et 1mg/l selon l'O.M.S [19]. Les taux les plus élevés s'observent pour la région de Tamellaht (Touggourt) : 5,28 mg/l [19].

On constate aussi que les eaux de la nappe continentale intercalaire sont de meilleure qualité que celles des nappes superficielles (nappes phréatiques et nappes stables) et montrent des teneurs en fluor peu élevées et même parfois conformes aux normes.

II-3-2 Minéralisation totale

L'analyse des eaux du Sud [19] montre une surcharge par d'autres sels notamment le calcium et le magnésium de même que pour le fluor, les eaux de la nappe continentale intercalaire ont une minéralisation plus faible que celle du complexe terminal.

II-3-3 Dureté

La dureté exprime la teneur globale en sels de calcium et de magnésium. Les valeurs du T.H (titre hydrotimétrique) des eaux de la plupart des régions du Sud Algérien sont supérieures ou voisines de 10° F [19]. Donc l'eau du Sud est entartrante et corrosive.

II-3-4 pH CO₂ libre

Le pH des eaux du sud varie en moyenne entre 7 et 8 ce qui prouve l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre. Le dégagement de CO₂ après détente à l'air libre provoque un déséquilibre carbonique aboutissant à la précipitation de carbonate de calcium du fait que le calcium se trouve en forte teneur dans ces eaux.

II-3-5 Températures

Les eaux du complexe terminal ont des températures en général inférieures à 30° C [19]. Par contre les températures des eaux de la nappe continentales intercalaires atteignent 51° C.

CHAPITRE III :

METHODE DE DEFLUORURATION DES EAUX

Les techniques d'élimination du fluor dans les eaux destinées à l'alimentation humaine sont assez nombreuses mais à la fois mal connues et peu appliquées en raison de leur coût d'exploitation élevé.

Les méthodes de défluoruration suggérées sont divisées en deux grandes catégories.

- Celles basées sur un processus d'échange ou d'adsorption.
- Celles basées sur la précipitation coagulation.

On a aussi des méthodes encore récentes basées sur des principes électrochimiques telles que : électrolyse, les techniques à membrane : électrodialyse, etc ...

Bien que les techniques de défluoruration aient fait l'objet d'un certain nombre de publications, il est à l'heure actuelle très difficile d'estimer précisément le montant d'une installation et d'établir un bilan d'exploitation.

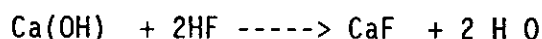
En effet, les quelques réalisations industrielles mentionnées se trouvent aux U.S.A. et les expérimentations effectuées ont été menées principalement sur des eaux artificiellement chargées en fluorures.

La rareté de l'utilisation de ces méthodes est dûe au coût de l'équipement élevé, manque de sélectivité de la méthode vis à vis du fluor, faible capacité de défluoruration, problème de séparation (décantation, filtration), régénération compliquée ou coûteuse, effet indésirable sur la qualité de l'eau, etc...

Nous allons, dans ce qui suit présenter succinctement l'ensemble des méthodes de défluoruration connues jusqu'à nos jours.

III-1 Elimination des fluorures par précipitation

Certains sels de calcium comme Ca (OH) et le CaCl peuvent être utilisés pour précipiter l'ion fluorure sous forme de CaF (fluorure). Ce dernier est pratiquement insoluble dans l'eau. La réaction mise en jeu est la suivante :



Toutefois d'après BENIFIELD 1982 [3], la méthode de précipitation par le calcium ne permet pas d'obtenir une concentration acceptable d'ions fluorures (1mg/l) lorsque la dureté est inférieure à 200mg/l.

En 1934, BORUFF [3] a montré qu'un adoucissement à la chaux avec précipitation de magnésium s'accompagnait d'une élimination simultanée des fluorures.

Ultérieurement, SCOTT et Al [3], ont précisé que la réduction des fluorures était fonction de la quantité de magnésium précipitée durant l'adoucissement et suivait la formule empirique suivante :

$$F = F_0 (1 - 0.07 \sqrt{\text{Mg}}).$$

Cependant, en raison des fortes quantités de réactifs mises en jeu (dopage éventuel par un sel de magnésium, chaux et éventuellement carbonate de sodium pour l'élimination de la dureté permanente), ce procédé ne semble envisageable que pour des eaux fortement magnésiennes et faiblement chargées en fluorures. Une installation industrielle basée sur ce principe a été construite à Bloomdake (Ohio, USA) où la teneur en fluorures est réduite de 2.2 à 1,2 mg/l sans addition complémentaire de magnésium.

III-2 Elimination des fluorures par échangeurs d'ions et d'adsorbants

L'utilisation d'adsorbants et d'échangeurs d'ions permet de traiter une eau faiblement chargée en fluor.

Les produits les plus couramment utilisés sont : les phosphates tricalciques, l'alumine activée et les résines synthétiques.

III-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 ions fluorures dans les phosphates naturels comme les apatites et les phosphorites ainsi que dans les os [3].

Ces produits sont utilisés pour défluorurer les eaux, l'exemple de l'utilisation de l'apatite de formule $3\text{Ca}(\text{PO})_2\text{CaCO}_3$ dans laquelle l'ion carbonate CO_3 sera substitué par 2 ions fluorures et on aboutira à la formule de fluorapatite : $3\text{Ca}(\text{PO})_2\text{CaF}_2$ composé insoluble dans l'eau.

Le même rôle d'échangeur d'ions est joué par l'hydroxyapatite de formule : $3\text{Ca}(\text{PO})_2\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En pratique, on utilise la cendre d'os, la poudre d'os et l'apatite synthétique (mélange dosé de chaux et d'acide phosphorique).

La méthode de régénération se fait le plus souvent par la soude caustique et l'acide chlorydrique ou phosphorique [3].

III-2-2 Utilisation des résines synthétiques

Les résines anioniques fortes, actuellement disponibles, ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis à vis de l'ion fluorure, fonction notamment de la salinité initiale de l'eau à traiter.

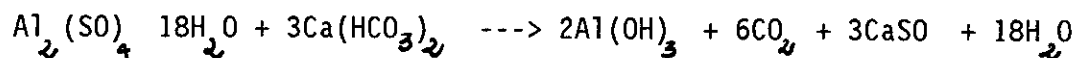
Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de résines sélectives de l'ion fluorure [2].

III-2-3 Alumine activée

Ce procédé d'adsorption sur alumine activée, plus prometteur a donné lieu à la réalisation d'essais pilotes sur des eaux naturelles à fortes teneurs en fluorures. Ce procédé, comme nous l'avons noté précédemment, a été l'objet principal de notre étude.

III-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 :



ROBOSKY et MILLER en 1970 [3] ont pu arriver à conclure que les fluorures sont adsorbés sur l'hydroxyde d'alumine ainsi formé, et pouvant être éliminés par la suite, par simple coagulation.

III-2-5 Le charbon actif

D'après MAZOUNIE [2] 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, ce qui le rend inapplicable dans la plupart des cas.

III-2-6 La beauxite activée

La beauxite est constituée essentiellement par un mélange de 2 composés : $AlO(OH)$ et $FeO(OH)$, le procédé de défluoruration par la beauxite est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais à une efficacité moindre. Cependant, il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau à traiter est situé entre 5,5 et 7.

III-3 Défluoruration des eaux par électrolyse

Au cours des années 80, le domaine de traitement des eaux a connu l'introduction de nouvelles techniques utilisant l'énergie électrique comme source d'énergie.

En particulier, l'électrodialyse qui a trouvé son application dans la stérilisation des eaux, la diminution de la turbidité et même dans la réduction des teneurs élevées en fluorures.

La méthode de défluoruration par électrolyse a été mise au point pour la première fois par LING et ses collaborateurs [3] des universités de TOKYO et de PEKIN.

La méthode communément appelée électro-condensation est basée sur la solvation anodique sous l'action d'un champs électrique direct.

D'après ces auteurs, lorsqu'une anode pure en aluminium est placée dans l'eau contenant des ions fluorures, (fig-1), les réactions chimiques suivantes auront lieu :

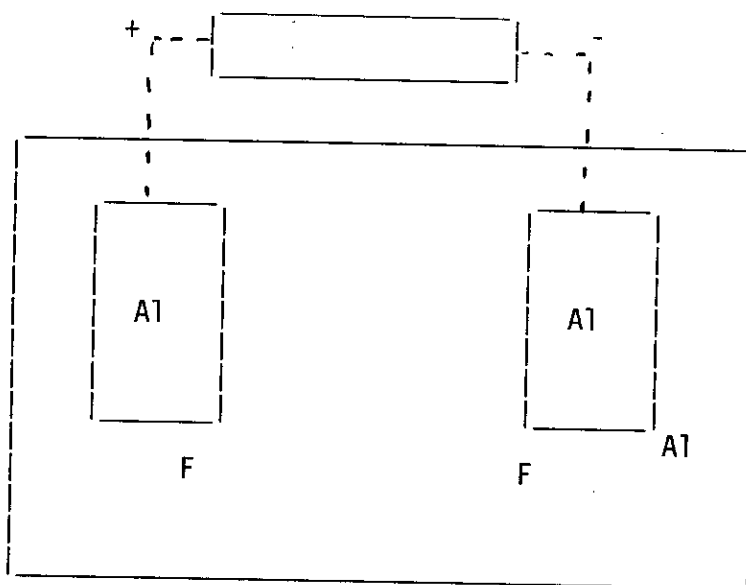
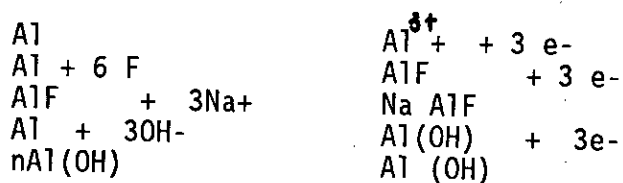


Fig-1 : Électrolyseur à anode en aluminium

D'après ces auteurs, les fluorures se trouvent en fin d'électrolyse sous forme de AlF Na ou dans d'autres complexes contenant l'ion AlF [3].

Actuellement, des travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation d'un système d'électrolyse en continu sous forme d'électro-décanteur lamellaire à électrode bipolaire [3] pour permettre une séparation simultanée des bornes formées en cours de l'électrolyse d'une part, et de se rapprocher du cas d'une application éventuelle à l'échelle industrielle.

III-4 Défluoruration par techniques à membranes

Les techniques à membranes utilisées pour la défluoruration des eaux sont peu répandues, toutefois plusieurs équipes utilisent à l'échelle laboratoire l'osmose inverse et/ou l'électrodialyse [3].

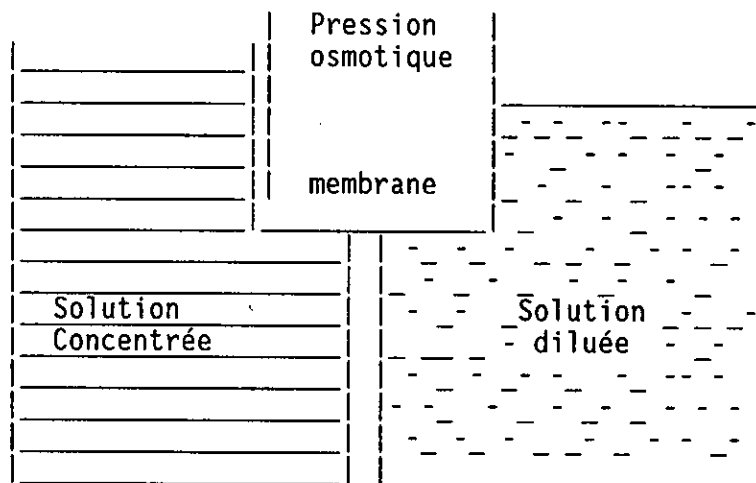
III-4-1 L'osmose inverse

L'osmose inverse est une opération consistant en un transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable, sous l'action d'une pression extérieure supérieure à la pression osmotique de la solution à concentrer (fig-2).

Si l'ion fluorure doit être éliminé en même temps qu'une minéralisation excessive de l'eau, l'osmose inverse peut représenter une solution spécifique de ce problème, néanmoins, il faut envisager des traitements préliminaires visant à éliminer quelques ions comme le calcium et/ou les sulfates afin d'éviter toute sorte de précipitation des sels de ces ions sur la membrane de l'osmoseur lors de la concentration par osmose inverse, et éviter ainsi le colmatage des membranes ce qui augmentera leur durée de vie [3].

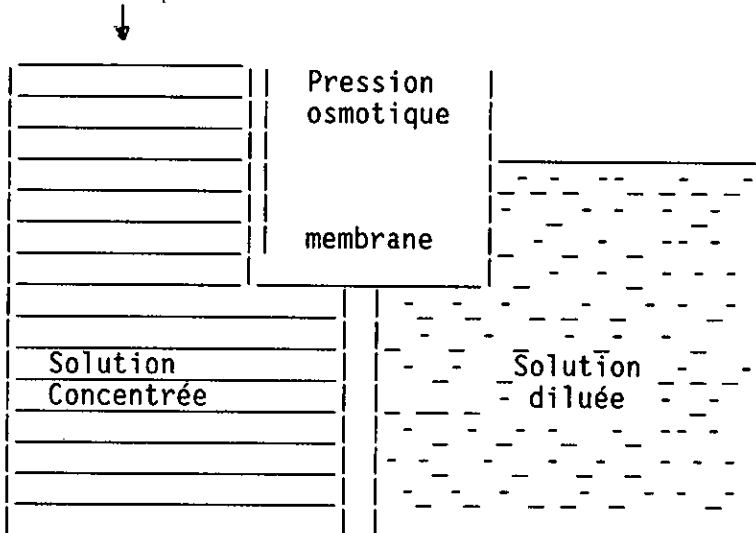
Pour le cas des eaux du sud Algérien, elles sont caractérisées par une minéralisation qui ne leur permet pas d'être concentrées à des facteurs supérieurs à 1,5 sans risque de précipitation du sulfate de calcium.

Pour ce type d'eau, un adoucissement avant l'opération d'osmose inverse s'impose, pour qu'on puisse concentrer l'eau beaucoup plus afin d'atteindre une teneur en ion fluorure répondant aux normes de potabilité.



Passage du solvant vers la solution concentrée
 osmose directe (ou positive) ou endosmose.
 Effet obtenu : dilution de la solution concentrée.

Force extérieure



Passage du solvant vers la solution concentrée
 osmose inverse (ou négative) ou exosmose.
 Effet obtenu : la concentration de la solution diluée.

Fig-2 : Osmose et osmose inverse.

III-4-2 L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous dans les eaux salines ou saumâtres par migration à travers des membranes sélectives aux anions et aux cations sous l'action d'un champs électrique.

Suivant les résultats de l'étude entreprise par MAZIGHI [3], l'électrodialyse permet d'aboutir, dans les meilleures conditions (en travaillant à un potentiel constant et en allongeant le temps de déminéralisation), à un bon pourcentage d'élimination du fluor. Cependant ce procédé a un inconvénient majeur, celui de l'électro-osmose, de sorte qu'un transfert d'eau s'effectue à travers les membranes à cause des forces visqueuses ou électrostatiques dûes aux ions.

CHAPITRE IV :

ELIMINATION DES FLUORURES PAR L'ALUMINE ACTIVEE

Introduction

Les matériaux d'adsorption testés lors de la défluoruration des eaux potables sont : charbon d'os, apatite, charbon actif, hydroxide d'alumine adsorbé sur chamotte; cependant, il serait fastidieux de rapporter ici l'ensemble des résultats obtenus.

Disons qu'en général, ils se sont relevés décevants, soit par suite de leur très faible capacité de rétention, soit en raison de leur niveau de fuite élevé, soit encore parce qu'ils perdaient progressivement leur activité d'élimination du fluor.

Notre choix a porté sur l'alumine activée, nous allons donc, tester la capacité d'élimination des fluorures par celle-ci.

IV-1 Notion de l'adsorption sur colonne

Parmi les nombreux procédés de traitement, l'adsorption sur colonne s'avère comme étant la méthode la plus efficace et aussi la plus économique concernant l'élimination de fines particules (et dans ce cas, c'est un rôle de filtre), de matières organiques et de nombreux composés résistants aux procédés conventionnels de traitement.

Le dimensionnement de ces unités est basé sur des considérations hydrodynamiques et physico-chimiques (vitesse superficielle du fluide; temps de séjour, concentration, affinité adsorbant-adsorbant; granulométrie, etc ...).

La vitesse d'adsorption est gouvernée par :

- la diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant au travers du film liquide,
- la diffusion des molécules au sein des micro-pores de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes.

Dans la plupart des cas, la vitesse globale est contrôlée par le premier mécanisme; la vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que :

- la concentration du soluté adsorbable est élevée,
- la granulométrie de l'adsorbant est faible,
- la surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
- la taille des molécules adsorbables est faible.

IV-1-1 Méthodes de calcul

Le traitement des données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique quantitative et qualitative se compliquent par le fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et dans l'espace.

Les différentes méthodes habituellement proposées peuvent être groupées en deux catégories [18].

A- La méthode mathématique

Cette méthode tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons :

- 1) Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption.
- 2) Les relations mathématiques, une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédit.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenant dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus, la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limites [18].

B- La méthode expérimentale

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (Z.T.M.), c'est elle qui s'approche peut être le plus de la réalité.

Ce concept a été élaboré par MIKAELIS, pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliqué aux lits d'adsorbants par LUKCHIS [18].

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique.

Plusieurs hypothèses doivent être, au préalable, vérifiées pour pouvoir développer ce modèle :

- Un lit uniforme.
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide.
- Pas de changement de phase.
- Une énergie d'adsorption négligeable.
- Pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Le principe de fonctionnement d'un lit est schématisé par les fig et nous montre comment varie la concentration du soluté en fonction du temps et de l'espace.

Les différentes étapes sont :

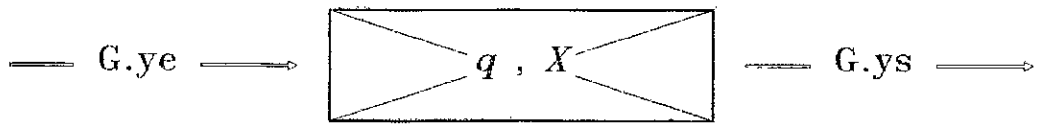
- a- Début de l'opération.
- b- Formation de la Z.T.M. c'est la zone où s'effectue le phénomène de transfert entre les deux phases.
- c- Déplacement de la Z.T.M. et à cette étape le lit se décompose en trois (3) parties :
 - zone du lit en équilibre avec la phase mobile,
 - zone de transfert de matière où se déroule le processus,
 - zone non encore utilisée (vierge).
- d- La Z.T.M. a atteint le bas de la colonne et l'analyse de l'effluent indique une concentration notable. On est au point de percée.
- e- C'est la demi saturation du lit.
- f-g- On est au point de saturation, la concentration de l'influent est égale à celle de l'effluent.

B-1 La capacité fractionnaire d'un lit

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'absorbant. Elle indique quelle est la fraction de solide qui participe au phénomène d'adsorption.

On la définit comme étant la quantité d'adsorbant effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

Schéma de fonctionnement du lit



Analyse du lit
(Charge en fct de la long)

Analyse de l'effluent
(Concentration fct du temps)

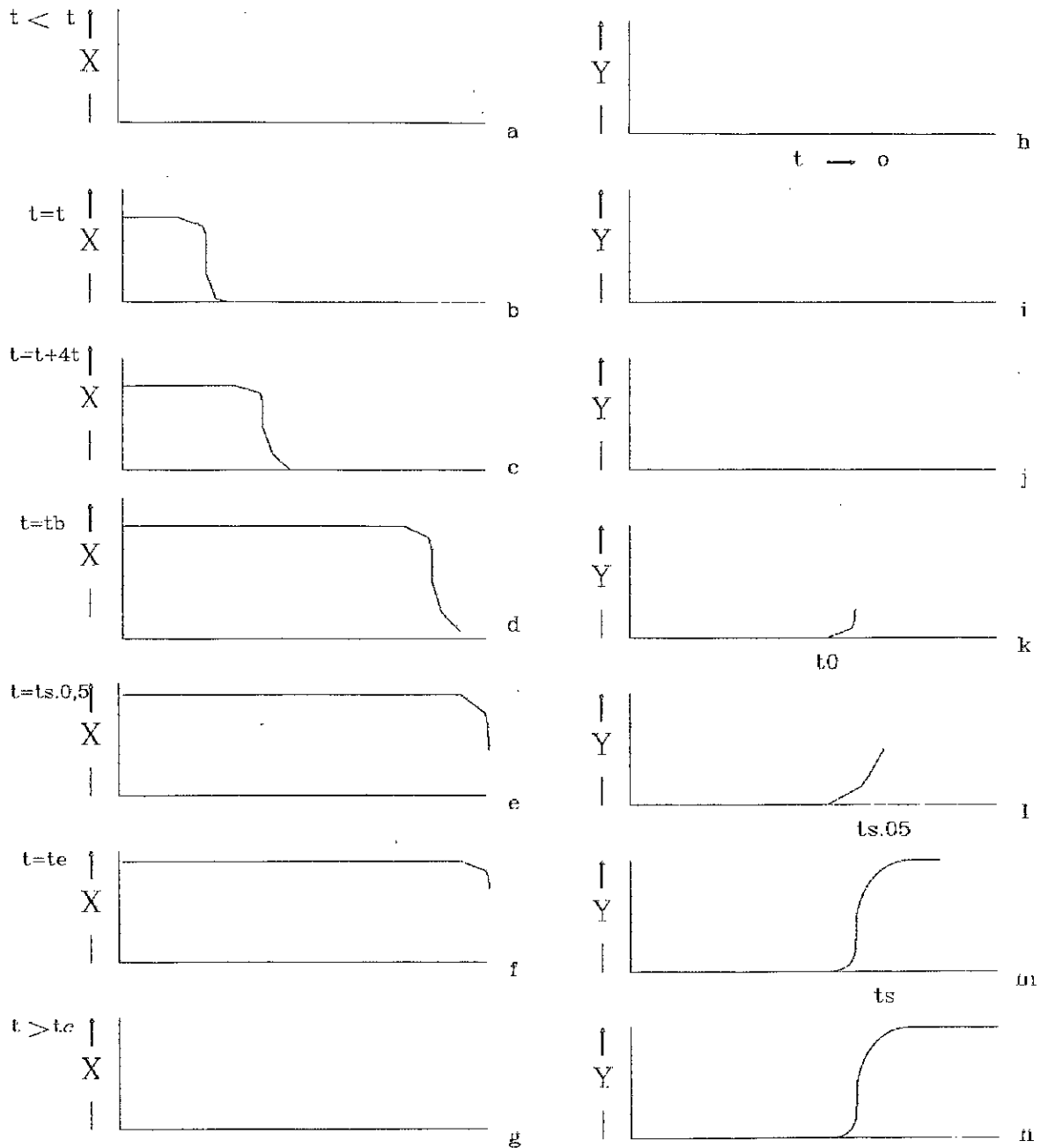


Fig n° - 3 -

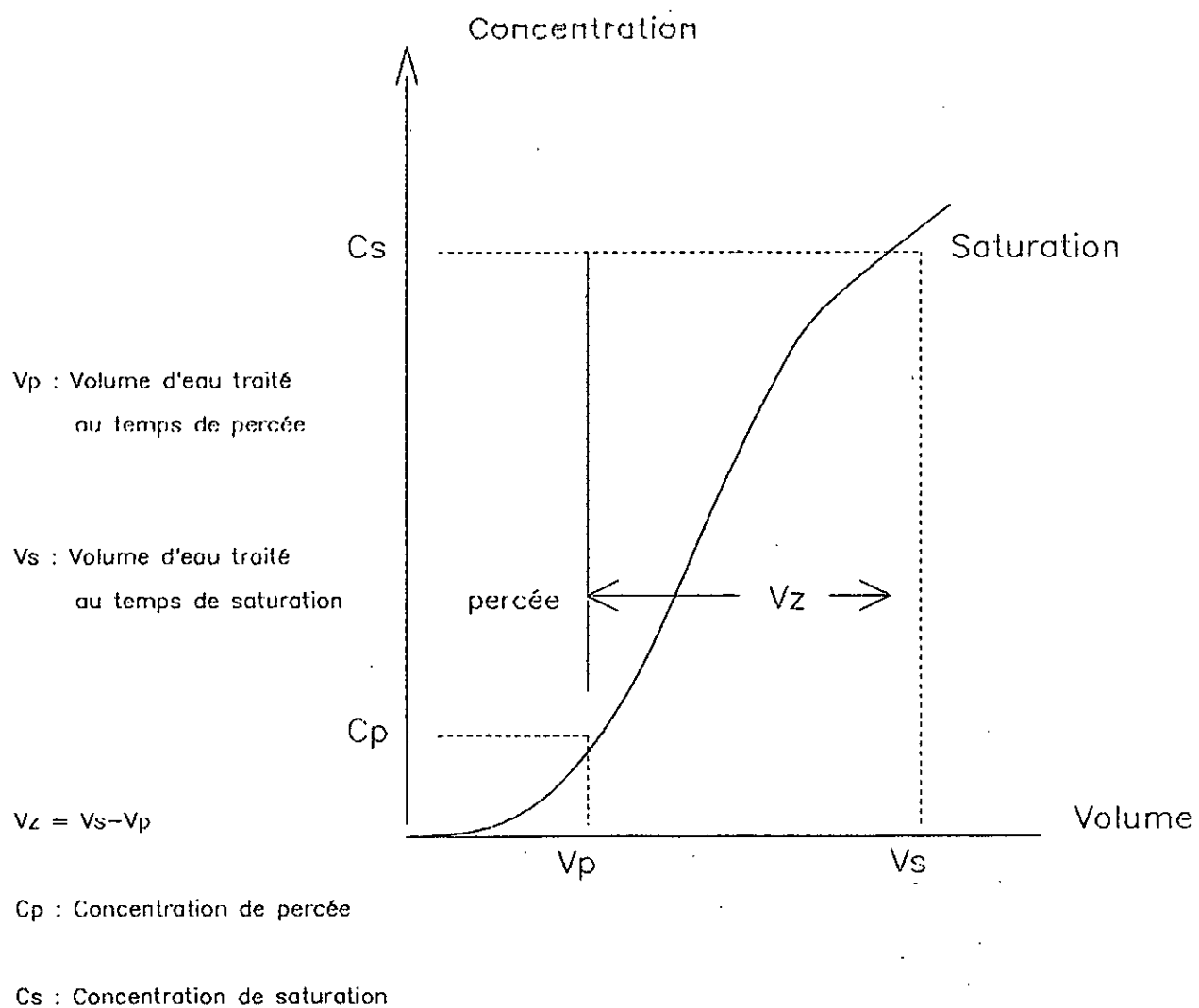
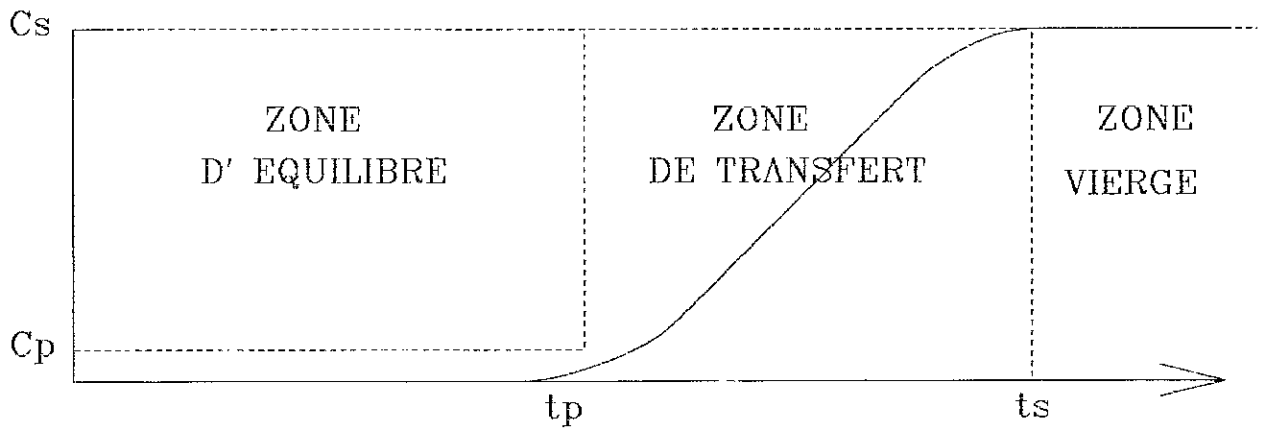
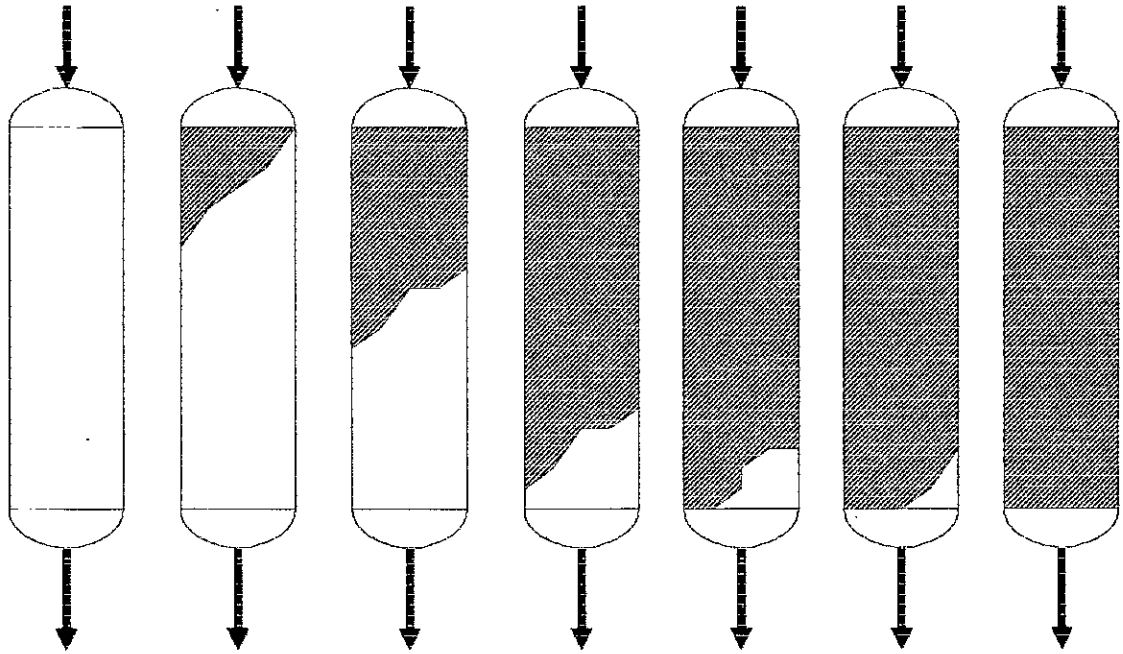


Fig n° - 4 - Evolution de la concentration de l'effluent en fonction du volume recueilli .

Progression du Front de la Z.T.M.
à travers un lit d'absorbant

Fig n° - 5 -



Evolution de la concentration à la sortie du lit

C_p : Concentration de percée = 1 mg/l

C_s : Concentration desaturation = 8 mg/l

T_p : Temps de percée

T_s : Temps de saturation

Calcul de la capacité fractionnaire F :

D'après la fig-4, la quantité de produit éliminée par la Z.T.M. entre les points de percée et de saturation est déterminée graphiquement :

$$Q = \int_{V_p}^{V_s} (C_o - C) dV \quad (1)$$

Q = quantité de produit éliminée par la Z.T.M.

V_s = volume de l'effluent collecté au point de saturation.

V_p = volume d'effluent collecté au point de percée.

C_o = concentration de l'influent.

C = concentration instantanée de l'effluent.

Dans le cas idéal, c'est à dire le cas où il n'y a pas de résistance au phénomène d'adsorption, la concentration passe instantanément de C à C_o, et la quantité de produit éliminée est maximale et est égale à :

$$Q_{\max} = C_o \cdot V_z \quad (2)$$

Par conséquent, la fraction d'adsorbant, à l'intérieur de la Z.T.M. qui participe effectivement au phénomène de transfert est :

$$F = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_o - C) dV}{C_o \cdot V_z} \quad (3)$$

B-2 Hauteur de la zone de transfert de matière

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit c'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et où la concentration de l'effluent passe de la concentration de percée (C_p) à celle de saturation (C_s).

Il est clair que le choix de C_p et C_s est arbitraire. Cependant, C_p est habituellement prise comme concentration minimale détectable ou maximale admissible.

La hauteur de la Z.T.M. notée H_z peut être déterminée par la relation :

$$H_z = U_z \cdot t_z \quad (4)$$

U_z = vitesse de déplacement de la Z.T.M.

t_z = temps requis par la Z.T.M. pour se déplacer de sa propre profondeur et il est proportionnel au volume V_z .

Similairement, le temps t_z requis par la Z.T.M. pour s'établir au sommet de la colonne et se déplacer sur toute la hauteur de cette dernière est proportionnelle au volume V_z :

$$t_z = \frac{V_z}{U_x \cdot A} \quad (5)$$

U_x = vitesse linéaire de l'effluent.

A = aire de la section droite.

A part sa période de formation, la Z.T.M. se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z égale à :

$$U_z = \frac{H}{t - t_f} \quad (6)$$

La seule inconnue dans l'équation (6) est le temps de formation de la Z.T.M., cependant, il peut être estimé de la manière suivante :

- Si la capacité fractionnaire est nulle $F=0$, cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, et le temps de formation de la Z.T.M. est pratiquement égal au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur, donc : $t_f = t_z$.
- Si la capacité fractionnaire est égale à l'unité $F=1$, cela veut dire que l'adsorbant est exempt d'adsorbant et le temps de formation de la Z.T.M. est extrêmement court et à la limite peut être considéré comme nul : $t_f=0$.

On en déduit une relation simple qui vérifie ces deux conditions et qui permet d'estimer ce temps, à savoir :

$$t_f = (1 - F) \cdot t_z.$$

En combinant les équations (4), (5) et (6) nous obtenons :

$$H_z = H_t - \frac{t_z}{t_s - (1 - F)t_z} = H_t - \frac{V_z}{V_s - (1 - F)V_z} \quad (7)$$

Comme $V_z = V_s - V_p$, on obtient finalement :

$$H_z = H_t \cdot \frac{V_s - V_p}{V_p + F(V_s - V_p)} \quad (8)$$

B-3 Vitesse de déplacement de la Z.T.M.

Elle mesure la vitesse de saturation du lit et elle est donnée par la relation :

$$H_z = U_z \cdot t_z \implies U_z = \frac{H_z}{t_z}$$

connaissant H_z , on en déduit :

$$U_z = \frac{H_t}{t_s - (1 - F)t_z} \quad (9)$$

et comme : $t_z = t_s - t_p$, alors :

$$U_z = \frac{H_t}{t_p + F(t_s - t_p)} \quad (10)$$

IV-2 Présentation de l'alumine activée

L'alumine activée est un matériau léger, poreux, avec une surface condensée en grande partie de sites actifs.

Elle est obtenue par calcination à une température < 500°C de l'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, elle-même obtenue par attaque alcaline de la beauxite.

Il existe différentes variétés d'alumines activées en fonction notamment de la température de calcination.

Au cours de la calcination, une fraction de l'alumine hydratée ou hydragilité est convertie en Bohémite inactive, tandis que la majeure partie se transforme en alumine de transition qui est le constituant actif.

La composition de cette alumine est en général, la suivante :

- Alumine de transition $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n < 0.5$) 75 à 95%.
- Bohémite $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 25 à 5%.

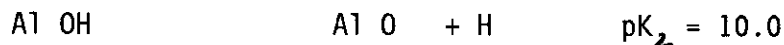
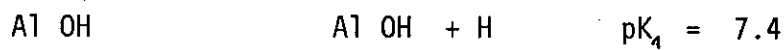
Les impuretés ne sont présentes qu'à l'état de traces, sous forme d'oxyde de Fe, Ti, Na et silice.

La densité réelle est de 3.0 et la densité apparente de 0.77 environ. Les diamètres des pores sont compris entre 20 et 60 Å, la surface BET est de l'ordre de 250 m²/gr et le volume des pores est de 30 à 35 cm³/100 g [9].

L'alumine activée se présente sous forme de billes de différentes granulométries.

Les alumines utilisées en traitement d'eau pour l'élimination des composés, tant minéraux qu'organiques sont les alumines basse température de formule $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n < 0.6$) en raison de leur plus grande surface spécifique et de leur meilleur pouvoir adsorbant.

Sans entrer dans les détails des mécanismes adsorbés dans la littérature, rappelons simplement que la surface des alumines est constituée d'acides de BRONSTED et d'acides de LEWIS; selon KUMMERT et STUMM seuls les premiers seraient actifs :



Le groupement formé en milieu acide pourra donc fixer un anion.

Comme le rappellent CLIFFORD et AL, ULMAND a donné une liste d'anions qui s'adsorbent préférentiellement sur des alumines en phase acide [2].

$\text{OH} > \text{PO}_4 > \text{F} > \text{SO}_4 ; [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} ; \text{CrO}_4 > \text{SO}_3 > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$\text{CrO}_4 > \text{NO}_3 ; \text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{MnO}_4 > \text{ClO}_4 > \text{CH}_3\text{COO}$

S'agissant des liaisons ioniques; il y a réversibilité et possibilité de régénération par des cycles <<acide-base>>.

IV-3 Travaux antérieurs sur la défluoruration par l'alumine activée

Au début des années 1930, BORUFF, puis FINK et LINDSAY ont été les premiers à étudier les propriétés défluorurantes de l'alumine activée.

C.S. BOURFF [16] a aussi suggéré de régénérer le lit saturé avec une solution de NaOH (2%) suivi par une neutralisation par de l'HCl dilué.

Les calculs basés sur les données de cette étude ont indiqué une capacité d'élimination de l'ordre de 10 Kg F / m d'alumine activée.

Depuis, de nombreuses publications ont mis en évidence les avantages de l'alumine activée sur les autres procédés de défluoruration quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluorure.

Plusieurs auteurs dont : FRANK et LINDSAY, BORUFF (1934), SALVINELLI et BLACK (1958) [10], ZABAN et JEWLT (1967), RUBEL et WOOLSEY (1979), WU, WU et ANAN NITYA, BULUSU ... ont étudié la défluoruration par l'alumine activée et ont montré l'existence de différentes capacités de défluoruration.

Cette variation est apparemment causée par la variation de la qualité de l'eau à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée ainsi que des procédés de régénération.

Comme le souligne BOTERO et AL [20], on parle dans la littérature d'échange d'ions, de précipitation de polymérisation ou d'adsorption pour expliquer les propriétés particulières de l'alumine activée.

En effet, d'après OLIVIER J et P. HUANG, l'aluminium (III) qui est dissout de l'alumine activée réagit avec les ions fluorures et forme des complexes de fluoro-alumine qui sont instables à pH neutre ou alcalin.

Par conséquent, le rôle du pH dans la diminution de la dissolution de l'alumine, donc l'augmentation de la défluoruration doit être prise en considération.

Toutefois, d'après BISHOP et SANSOUCY, WU, CLIFFORD et MATSON, l'adsorption est le mécanisme le plus probable qui explique l'élimination des fluorures par l'alumine activée.

Mais, du fait que les études sur la question soient encore en cours, la discussion du mécanisme est dès lors prématurée [11].

WU, WU et ANAN NITYA en étudiant la cinétique de la défluoruration par l'alumine activée, ont démontré que l'isotherme d'adsorption est du type langmuir, avec une capacité maximale d'adsorption des fluorures de 673 moles de F / gr d'alumine activée; le pH optimal est de 5,5 avec une diminution de la vitesse d'adsorption lorsque le rapport fluor/alumine augmente.

Tous les auteurs ont signalé dans leurs discussions l'effet du test de l'alcalinité de l'eau est significatif, avec une teneur en F résiduel qui augmente de manière appréciable avec l'augmentation de l'alcalinité de l'eau [2].

IV-4 Paramètres influant sur la capacité de fixation

IV-4-1 Granulométrie du matériau filtrant

La capacité de fixation des fluorures sur l'alumine activée augmente quand la granulométrie du matériau utilisé diminue pour une même eau brute et dans les mêmes conditions de filtration.

Selon BISHOP et SANSOUCY [11], l'analyse de la surface d'échange indique que l'augmentation de la capacité est due à l'augmentation de l'aire spécifique, ainsi l'élimination des fluorure par l'alumine activée est due à un phénomène de surface.

IV-4-2 Concentration initiale en fluor

Les essais entrepris par SAVINELLI et BLACK, BISHOP et SANSOUCY puis par MAZOUNIE [2,10,11] ont confirmé l'existence d'une relation entre la capacité de fixation et la teneur au moins pour des concentrations initiales comprises entre 2.5 et 15 mg/l.

IV-4-3 Alcalinité de l'eau brute

Le test d'alcalinité a été largement recommandé par les auteurs.

En effet, les essais de MAZOUNIE, SAVINELLI et BLACK, BISHOP et SANSOUCY [2,10,11] ont démontré l'existence d'une relation directe entre la capacité de fixation et l'alcalinité de l'eau à traiter.

IV-4-4 pH de traitement

En étudiant les performances de l'alumine activée pour la défluoruration des eaux potables, CHURCHILL en 1936 affirme qu'un pH compris entre 5 et 6.5 est optimal pour obtenir une meilleure capacité de défluoruration.

Ses résultats sont ensuite confirmés par les essais de MAZOUNIE. En effet, pour le traitement d'une eau brute dont le pH a été ajusté à l'acide sulfurique, on observe une augmentation de la capacité voisine de 50 % entre un traitement à pH 7 et un traitement à pH 5.5 [2].

D'autres chercheurs travaillant à l'échelle laboratoire, pilote, ou commerciale ont obtenu une faible capacité d'élimination des F faute d'avoir compris ou choisi d'opérer à pH optimal.

IV-4-5 Débit volumique

Le débit volumique admissible pour l'élimination des fluorures sur alumine activée varie considérablement d'un auteur à l'autre en fonction de leurs conditions opératoires respectives d'essais.

IV-5 Etude de la régénération

A la fin de chaque cycle de traitement, le lit d'alumine saturé en ions fluorures doit être régénéré par extraction des fluorures fixés.

Pour ce faire, la littérature relate trois méthodes (modes) de régénération : sulfate d'alumine, soude et aluminat de soude.

IV-5-1 Régénération au sulfate d'alumine

La procédure de régénération entreprise par MAZOUNIE [2] rejoint celle de SAVINELLI et BLACK, à savoir :

- Passage à co-courant d'une solution de sulfate d'alumine à 5% et à un débit volumique de 15 v/v/h ce qui a donné 23g de sulfate d'alumine consommée par gramme de fluor fixé.
- Rinçage à l'eau brute à co-courant à un débit volumique de 15 v/v/h.

IV-5-2 Régénération à la soude

Un rapport technique de l'EPA 1978 [2] propose une régénération à la soude. Celle-ci peut être accomplie dans les conditions suivantes [7] :

- Extraction des fluorures par un volume de NaOH 1 % (en masse) égal au volume de la colonne.
- Rinçage à l'acide sulfurique 0.05 N avec un volume égal à 1.8 fois le volume de la colonne.
- Rinçage final de l'eau à traiter.

D'après les résultats de MAZOUNIE, les conditions de régénération ainsi définies conduisent à des consommations de soude et d'acide sulfurique respectives de 8.3 et 10 g/g de fluor fixé.

A noter, selon les essais de J. BELL [7], qu'au cours de chaque régénération, il se produit des pertes en alumine de 1 à 2% par dissolution lors de l'extraction à la soude, sans toutefois que cela se traduise par une perte d'efficacité notable de la colonne d'alumine activée vis à vis des fluorures après 5 cycles d'adsorptions.

IV-5-3 Régénération à l'aluminat de soude

Les essais de MAZOUNIE [2] ont montré la possibilité d'une régénération de l'alumine activée par l'aluminat de soude, qui peut être effectuée dans les conditions suivantes :

- Passage à contre courant d'une solution d'aluminate de soude à 2%, sur la base d'une consommation de 45 g de NaAlO pur par gramme de fluor fixé.
- Rinçage à l'eau brute à contre courant.

Ces trois modes de régénération ont été comparés par MAZOUNIE [2] pour le traitement de la même qualité d'eau brute dans les mêmes conditions.

Il s'avère que, la régénération à la soude, bien que plus compliquée à mettre en oeuvre, est en moyenne plus efficace et moins coûteuse que les deux autres modes de régénération testés.

La régénération à l'aluminate de soude, si elle est techniquement possible n'est absolument pas compétitive sur le plan économique.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE I :

METHODOLOGIE

I-1 Préparation de l'alumine activée

L'alumine utilisée au cours de nos expériences se présente sous forme de poudre blanche de granulométrie variant entre 0.063 et 0.200 mm.

Avant son utilisation, on la trempe dans de l'eau distillée pendant au moins 24 heures afin d'assurer une bonne mouillabilité des particules et empêcher ainsi le colmatage du lit.

I-2 Préparation de l'eau brute

L'eau traitée au cours de nos expériences est une eau distillée chargée artificiellement en fluor par ajout de fluorure de sodium (NaF).

I-3 Préparation des colonnes

La colonne utilisée est un tube en verre de 15 mm de diamètre extérieur et de 50 cm de longueur.

La procédure suivie pour la préparation, le remplissage et le déroulement de la manipulation est la suivante :

1- Peser la quantité d'alumine correspondant à la hauteur de lit voulue .

2- Mouiller l'alumine activée dans l'eau distillée pendant au moins 24 heures.

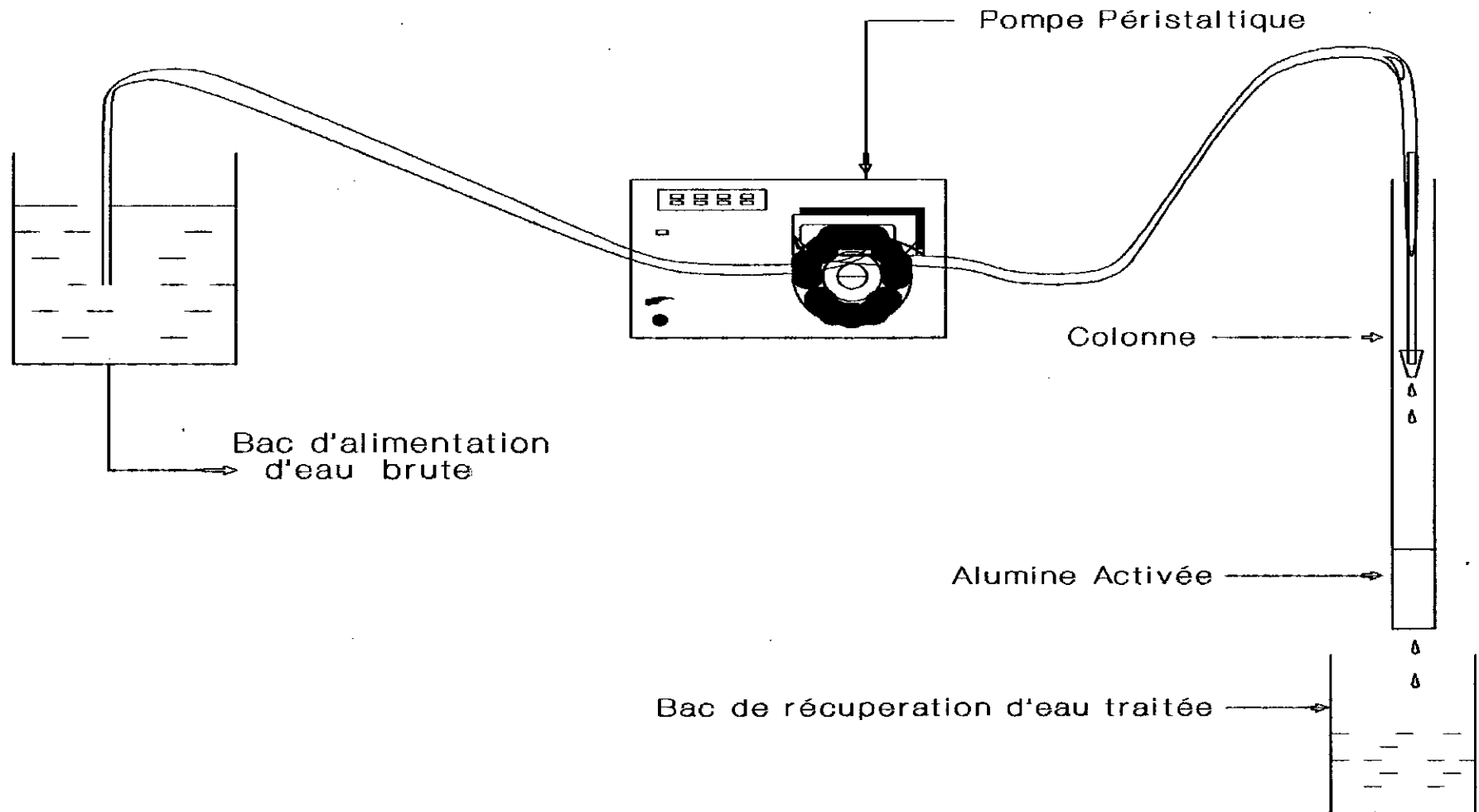
3- Remplir la colonne avec le mélange eau distillée-alumine activée.

4- Mettre la pompe en marche, alimenter la colonne avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'une hauteur d'eau constante se forme (pour un débit volumique fixé) .

5- Le tuyau d'alimentation de la pompe est ensuite plongé dans la solution à traiter. C'est le début de l'expérience.

6- Prendre périodiquement un échantillon pour l'analyse.

SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL



CHAPITRE II :

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

II-1 Influence de la granulométrie

L'alumine activée mise à notre disposition ne présente qu'une seule gamme de granulométrie allant de 0.063 à 0.200 mm de diamètre. Nous n'avons donc pas pu suivre l'évolution de la capacité d'élimination des fluorures en fonction de ce paramètre .

Toutefois, il est à noter que les travaux de MAZOUNIE [2] ont démontré l'existence d'une granulométrie optimale de l'alumine activée égale à 0.27 mm, ainsi dans notre cas, on pourrait dire que nous ne sommes pas très loin des conditions optimales, en ce qui concerne la granulométrie du matériau filtrant.

Cependant, nous avons remarqué au cours de nos manipulations, qu'une faible granulométrie pose des problèmes de mouillabilité des particules, ainsi que des problèmes de colmatage par les matières en suspension présentes dans l'eau aussi fines soient-elles .

II-2 Choix de la hauteur du lit

Lors de cette manipulation, on a préparé plusieurs colonnes avec des hauteurs de lit variant entre 3 et 15 cm. Cependant, nous avons remarqué que pour les hauteurs supérieures à 3 cm, les hauteurs d'eau au dessus du lit sont très importantes .

En effet, l'augmentation de la hauteur du lit entraîne de plus grandes pertes de charge et ce, à cause du phénomène d'engorgement et de colmatage .

Ainsi nous avons opté pour une hauteur de 3 cm afin de réduire au maximum les problèmes de perte de charge .

D'autre part, afin d'éviter le colmatage du lit par les matières en suspension présentes dans l'eau, celle-ci est filtrée sous vide avant chaque manipulation à l'aide d'un papier filtre .

II-3 Influence du pH de l'eau brute

L'ensemble de la littérature montre une rétention plus grande des fluorures à pH acide, l'optimum se situant à pH= 5.5 .

Cette propriété peut s'expliquer par la compétition des ions OH⁻ et HCO³⁻ avec les ions F⁻ sur les sites d'adsorption .

D'autre part, la capacité d'élimination diminue sensiblement à pH < 4.5 et à pH > 8.5 .

Y. Chen [1] explique cela par le fait qu'à pH < 4.5 la surface du lit devient chargée positivement (dissolution de l'Al₂O₃ en Al³⁺) et on a aussi formation de complexes cationiques AlF⁺ ou AlF₂²⁺ ce qui crée des forces répulsives entre la surface d'alumine et les complexes positifs. Cela a pour effet de diminuer considérablement la quantité de fluorures adsorbés par le lit.

D'autre part à pH > 8.5, les ions hydroxydes (OH⁻) sont prédominant; ces derniers étant 5 fois plus mobiles que les ions fluorures vont occuper les sites actifs, ce qui diminue sensiblement la quantité de F⁻ retenus .

Ce sont des résultats semblables qui ont incité la plupart des auteurs à préconiser systématiquement une acidification à un pH de l'ordre de 5,5 pour tout traitement de défluoruration sur alumine activée. Mais lorsque de telles prescriptions sont suivies d'un calcul de coût d'exploitation, il apparaît en général que tous les éléments ne sont pas pris en considération :

- D'une part, rares sont en fait les cas où l'économie éventuelle des réactifs de régénération, ou la diminution de l'investissement que permet une capacité de fixation supérieure l'emportent sur la dépense que représente l'acidification à pH 5.5. Il est évident qu'en tout état de cause, il ne peut être conseillé de travailler à pH 5.5, que sur des eaux peu tamponnées (TAC initial faible).

- D'autre part l'estimation du coût d'exploitation doit aussi prendre en compte, dans le cas de l'acidification à pH 5.5, le réactif alcalin nécessaire pour rétablir ensuite les conditions d'équilibre calco-carboniques dans l'eau traitée. (ce post traitement chimique pouvant être partiellement remplacé par une élimination physique du Co agressif, à prévoir dans le coût d'investissement, de toute façon une partie de ce Co doit réagir avec un réactif alcalin pour redonner à l'eau traitée un TAC minimum qui lui évite d'être corrosive).

Il apparait donc que la plupart des auteurs omettent de replacer l'acte unitaire de traitement que représente la défluoruration dans l'ensemble intégré [traitement + distribution] et par suite de considérer les traitements complémentaires qu'impliquent des conditions de travail en défluorurations trop éloignées des caractéristiques naturelles de l'eau. A cela s'ajoutent la difficulté d'acidifier des eaux très minéralisées (cas des eaux du sud Algérien) et l'augmentation de la teneur en sels d'acides forts qui en résulte (incidence sur les corrosions, les normes de potabilité, etc ...).

Toutes ces considérations conduisent à conclure qu'il sera très souvent préférable de travailler à pH 7 plutôt que 5.5 dans un traitement par filtration sur alumine activée.

Au cours de nos expériences, vu que nous avons traité des eaux artificiellement chargées en fluorures, nous avons donc travaillé au pH de l'eau distillée souvent compris entre 6 et 7.

II-4 Influence du débit volumique

II-4-1 Résultats expérimentaux

Pour une hauteur de lit constante égale à 3 cm, une teneur initiale en fluorures de 10 mg/l, on fait varier le débit volumique d'entrée entre 3 et 10 ml/min (0.18 et 0.60 l/h).

Pour chaque débit, l'analyse des échantillons recueillis nous a permis de regrouper les résultats dans les tableaux suivants :

a- Q = débit d'entrée Q=3 ml/min ; PHO=6.8

Tableau N 3

| t(h) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9,5 | 26 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (F) libre (mg/l) | 0.30 | 0.38 | 0.91 | 2.68 | 4.77 | 5.73 | 6.74 | 7.60 | 8.50 |
| (F) adsorbé (mg/l) | 9.70 | 9.62 | 9.09 | 7.32 | 5.23 | 4.27 | 3.26 | 2.40 | 1.50 |

b- Q = 5 ml/min ; pho=6.8

Tableau N 4

| t(h) | 0,60 | 0,83 | 1,25 | 1,50 | 1,83 | 2,25 | 2,75 | 3,41 | 3,83 | 4,33 | 4,66 | 5,16 | 5,50 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (F) libre (mg/l) | 0,38 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,24 | 0,30 | 1,35 | 5,35 | 6,74 | 7,56 | 7,56 | 6,74 | 7,60 |
| F) adsorbé (mg/l) | 9,62 | 9,70 | 9,70 | 9,70 | 9,76 | 9,70 | 8,65 | 4,65 | 3,26 | 2,44 | 2,44 | 3,26 | 2,40 |

c)- $Q = 7 \text{ ml/min}$; $pH_0 = 6.8$.

Tableau N 5

| | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(h) | 0,50 | 0,75 | 1,00 | 1,25 | 1,50 | 1,75 | 2,00 | 2,50 | 2,66 | 2,75 |
| [F] libre (mg/l) | 0,42 | 0,24 | 0,15 | 0,10 | 0,13 | 0,08 | 0,09 | 2,39 | 3,80 | 4,25 |
| [F] ads (mg/l) | 9,58 | 9,58 | 9,85 | 9,90 | 9,87 | 9,92 | 9,91 | 7,61 | 6,20 | 5,75 |
| | 2,83 | 3,00 | 3,50 | 3,75 | 4,00 | 4,25 | | | | |
| | 4,77 | 4,77 | 6,00 | 6,00 | 6,00 | 6,00 | | | | |
| | 5,23 | 5,23 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | | | | |

d)- $Q = 10 \text{ ml/min}$; $pH_0 = 6.8$.

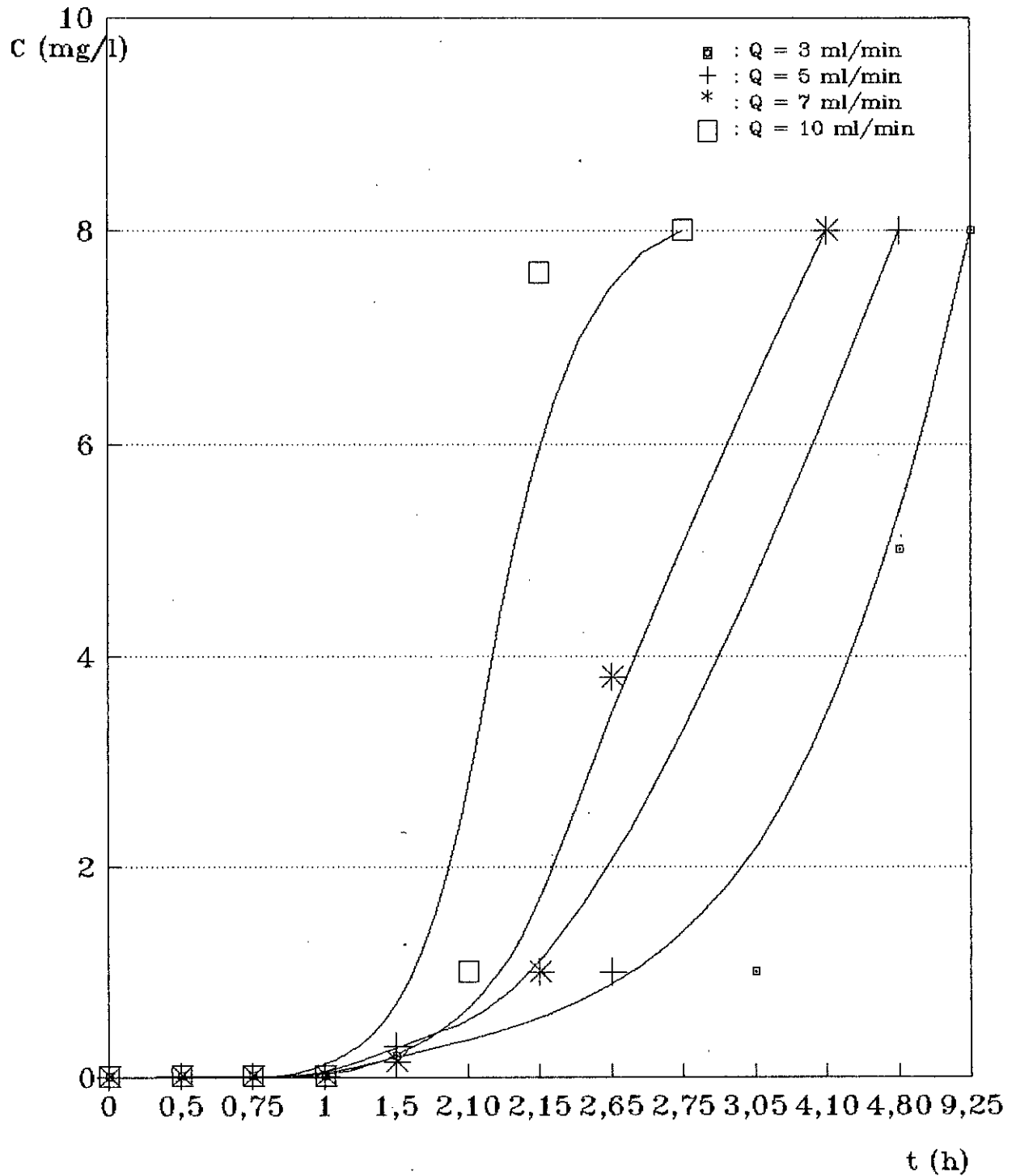
Tableau N 6

| | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(h) | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00 | 1,25 | 1,66 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,33 |
| [f] libre (mg/l) | 0,12 | 0,09 | 0,08 | 0,27 | 1,50 | 5,35 | 7,56 | 7,56 | 8,50 | 8,50 |
| [f] ads (mg/l) | 9,88 | 9,91 | 9,92 | 9,73 | 8,50 | 4,65 | 2,44 | 2,44 | 1,50 | 1,50 |
| | 4,00 | 4,58 | 5,00 | | | | | | | |
| | 8,50 | 7,56 | 7,56 | | | | | | | |
| | 1,50 | 2,44 | 2,44 | | | | | | | |

Les résultats nous ont permis de tracer l'évolution de la concentration de l'effluent en fonction du temps. Celle-ci est représentée par la figure n -6-

Influence du débit volumique

Fig n° 6 : Variation de la concentration en F en sortie de colonne en fonction du temps. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$



II-4-2 Exploitation des résultats

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence du débit sur la dynamique d'adsorption. Il s'agit de la capacité fractionnaire du lit, le temps de percée, de saturation la hauteur de Z.T.M ; la vitesse de déplacement de la Z.T.M et enfin la capacité d'adsorption du lit au temps de percée.

a- La capacité fractionnaire F :

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination de l'alumine activée. Elle nous indique le pourcentage du lit qui participe réellement au phénomène d'adsorption.

L'expression de la capacité fractionnaire est donnée par l'équation (I) (voir partie théorique).

Les valeurs de F obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

| | | | | |
|------------|----|----|----|----|
| Q (ml/min) | 3 | 5 | 7 | 10 |
| F (%) | 46 | 39 | 46 | 46 |

Tableau n°7

b- Temps de percée et de saturation :

Les temps de percée et de saturation sont directement lus sur les courbes de percée et ils correspondent respectivement au temps au bout duquel la concentration en fluorures de l'effluent atteint 1 et 8 mg/l.

Les différentes valeurs relevées sont regroupées dans le tableau suivant :

Fig n° 7 : Evolution du temps de percée et de saturation en fonction du débit . $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ de F.

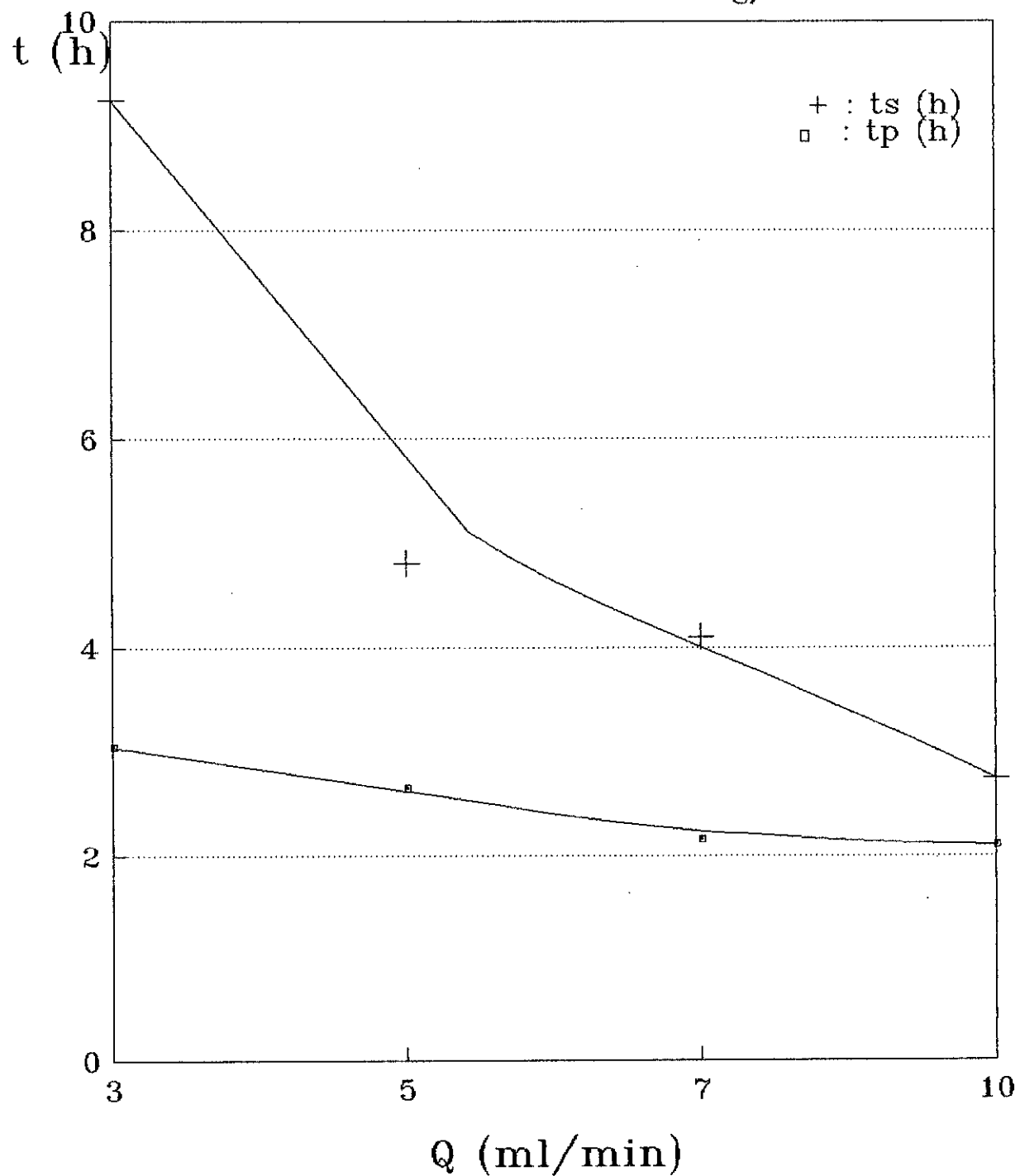
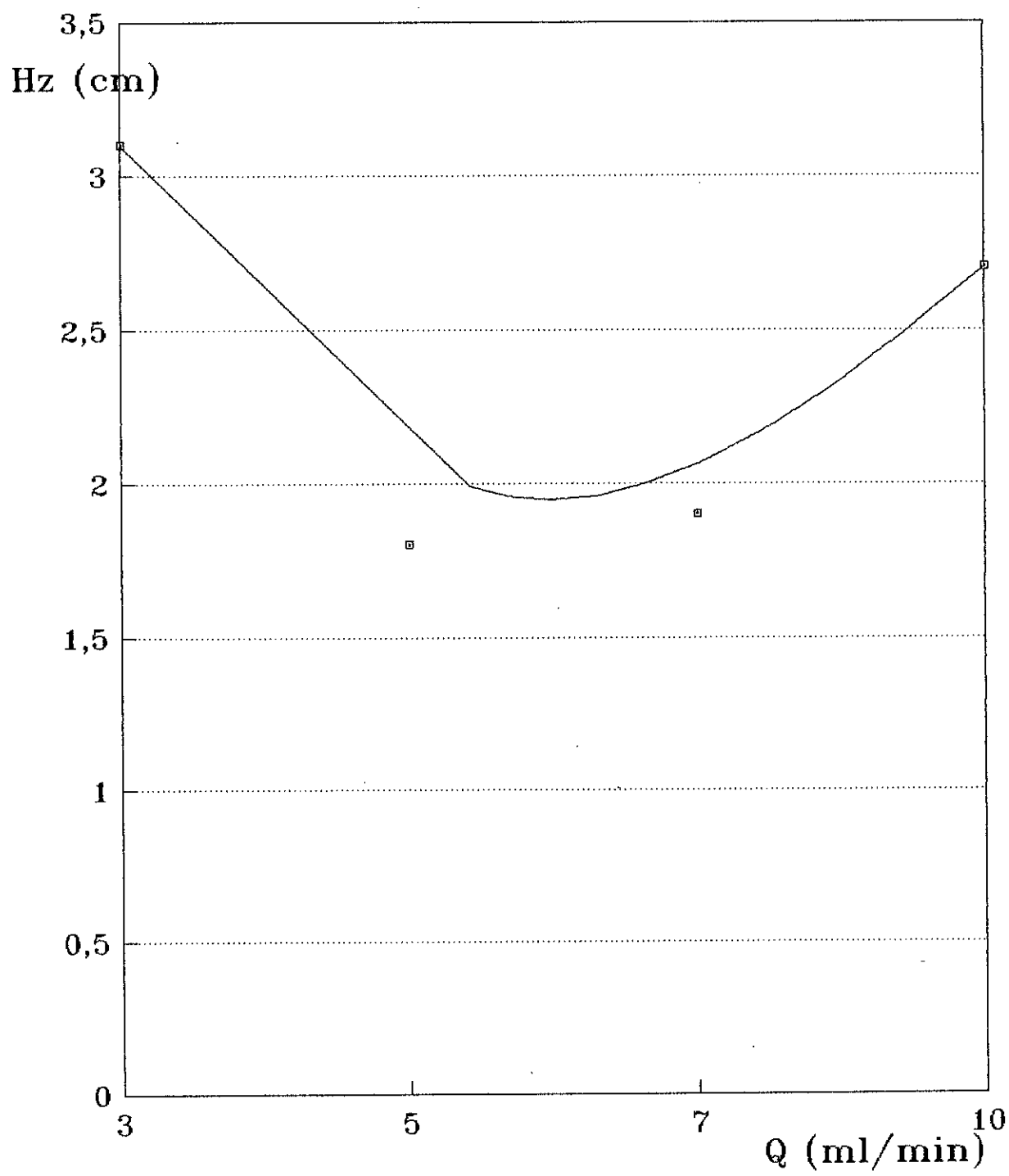


Fig n° 8 : Variation de Hz en fonction du débit volumique.
C0 = 10 mg/l de F .



| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| Q (ml/min) | 3 | 5 | 7 | 10 |
| tp (h) | 3.05 | 2.65 | 2.15 | 1.10 |
| ts (h) | 9.25 | 4.80 | 4.10 | 2.75 |

Tableau n° 8

L'évolution de tp et ts en fonction de Q est représentée par la figure n°7.

c- La hauteur de la zone de transfert de matière : Hz

La hauteur de la Z.T.M. est considérée comme une vitesse d'adsorption. La vitesse d'échange est d'autant plus rapide que cette hauteur est faible est faible.

Elle est donnée par la relation (4) (partie théorique).

Les différentes hauteurs de la Z.T.M. déduites de la relation précédente sont regroupées dans le tableau suivant :

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| Q (ml/min) | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Hz (cm) | 3.1 | 1.8 | 1.9 | 2.7 |

Tableau n° 9

L'évolution de Hz en fonction du débit est donnée par la figure n°8.

d- Vitesse de déplacement de la Z.T.M.

Une autre caractéristique des courbes de percée tout aussi importante que la hauteur de la Z.T.M. dans l'exploitation d'unité d'adsorption est la vitesse de déplacement de la Z.T.M. (U_z) qui détermine le temps de fonctionnement du lit.

Les différentes valeurs de U_z , déduites de la relation (6) (voir partie théorique), sont regroupées dans le tableau suivant :

| | | | | |
|--------------|-----|-----|---|-----|
| Q (ml/min) | 3 | 5 | 7 | 10 |
| U_z (cm/h) | 0.5 | 0.9 | 1 | 1.6 |

Tableau n° 10

L'évolution de U_z en fonction du débit volumique est donnée par la figure n°9.

e- Capacité d'adsorption au temps de percée

La quantité de fluor éliminé au point de percée par gramme d'alumine activée est calculée graphiquement par la relation :

$$X_p = \frac{\int_0^{V_p} (C_o - C_i) dV}{m} = \frac{Q \cdot C_o \cdot t_p}{m} - \frac{Q \int_0^{t_p} C_i \cdot dt}{m} \quad (11)$$

Q = débit volumique [l/h].

C_i = concentration instantannée en F [mg/l].

m = masse d'alumine activée [gr].

t_p = temps de percée, correspondant à $C = 1$ mg/l [h].

La masse d'alumine activée qui correspond à $h = 3$ cm est égale à $m = 4.5$ g.

Les valeurs de X_p , correspondant à chaque débit volumique sont regroupées dans le tableau suivant :

Fig n° 9 : Evolution de la vitesse de déplacement de la Z.T.M. en fonction du débit volumique. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$.

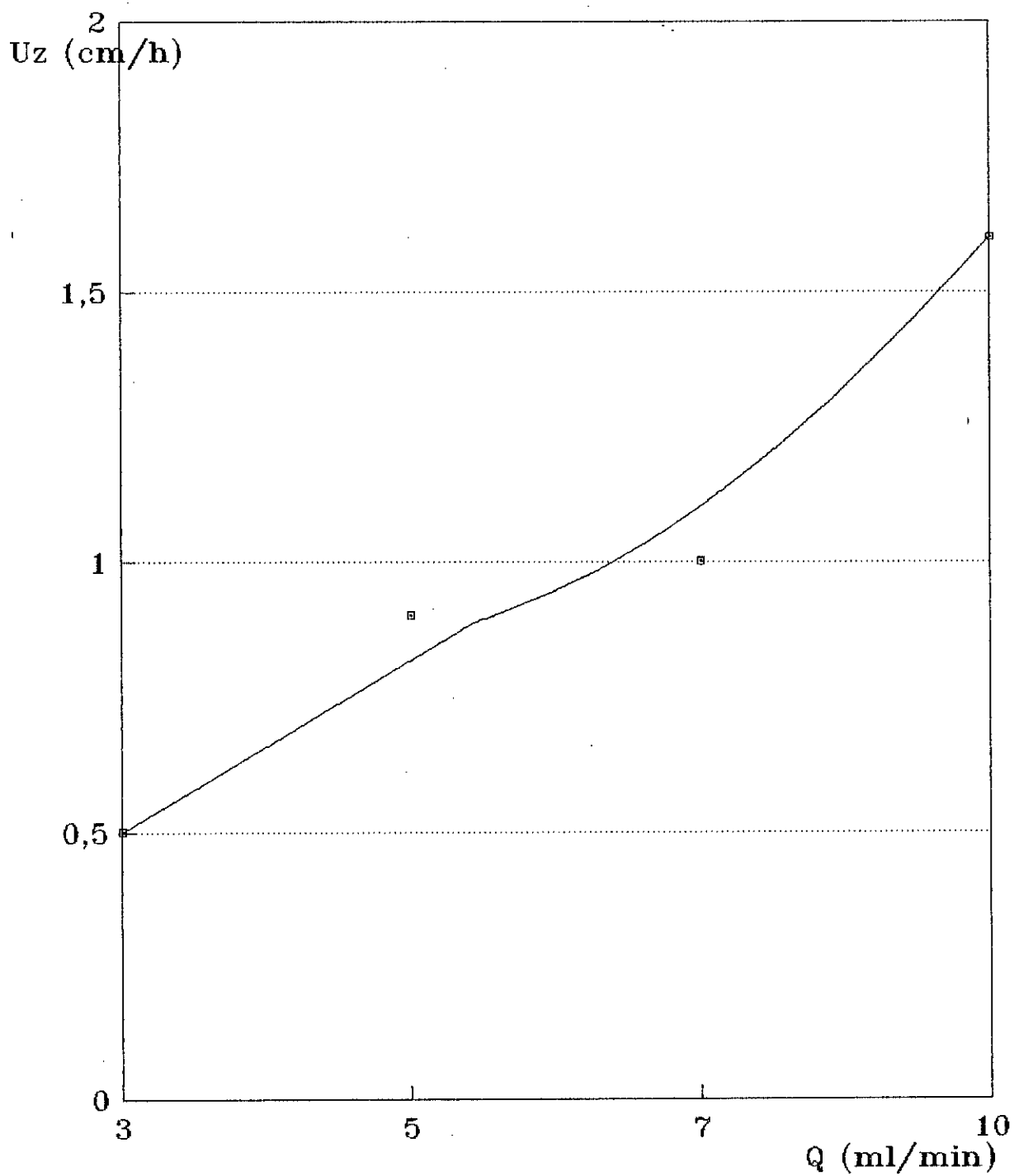
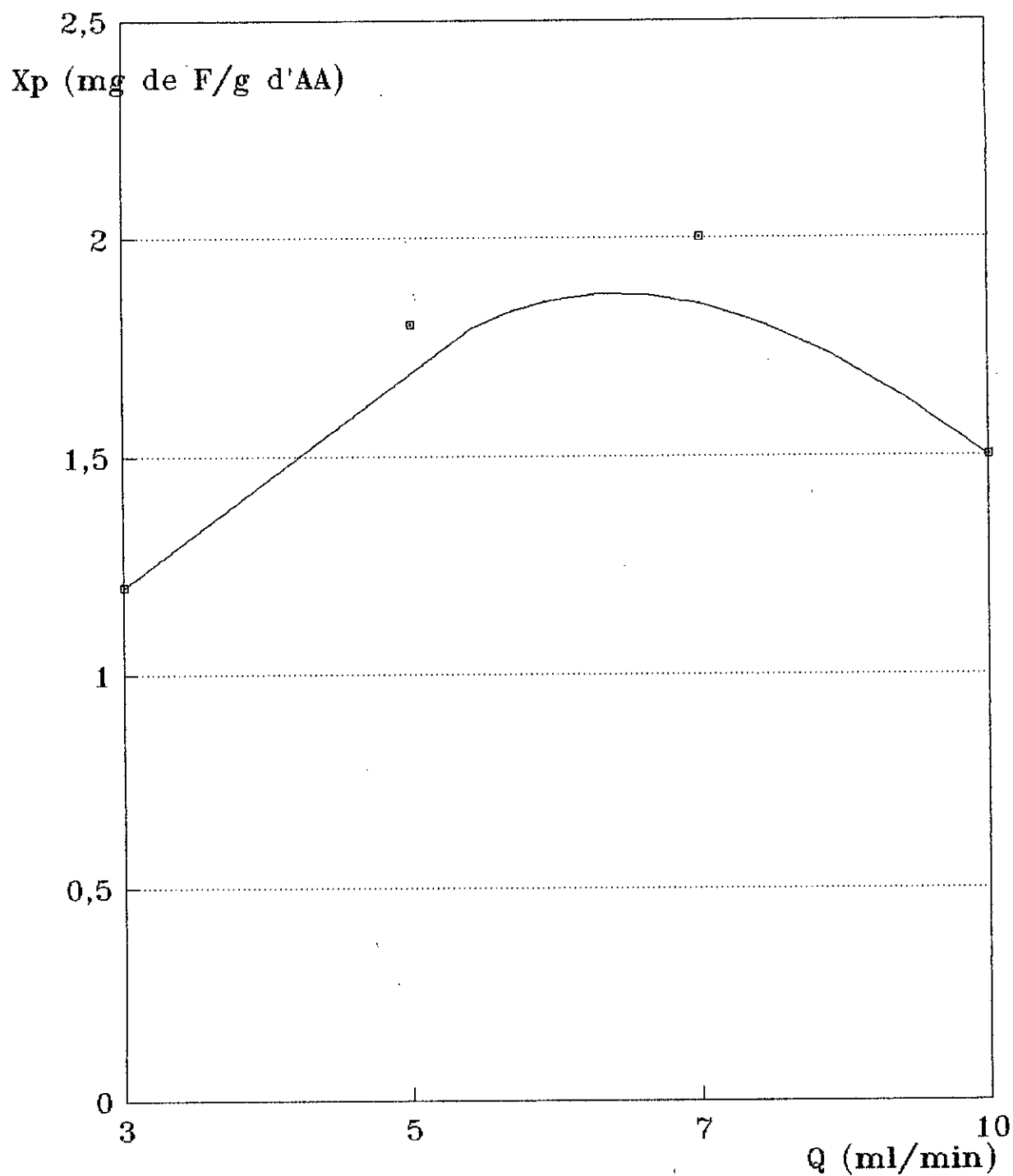


Fig n° 10 : Evolution de la capacité d'adsorption au temps de percée en fonction du débit volumique .C0 = 10 mg/l.



| | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| Q (ml/min) | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Xp (mg F/g d'AA) | 1.2 | 1.8 | 2.0 | 1.5 |

Tableau n° 11

L'évolution de Xp en fonction de Q est représentée par la figure n° 10.

II-4-3 Interprétation des résultats

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence du débit sur la dynamique d'adsorption.

Il s'agit de la capacité fractionnaire du lit, les temps de percée et de saturation, la hauteur de la Z.T.M., la vitesse de déplacement de celle-ci et enfin la capacité d'adsorption du lit au temps de percée.

En observant les valeurs de la capacité fractionnaire trouvées, on voit que celles-ci tendent vers une valeur constante égale à 46%. On pourrait dire dans ce cas, que la capacité fractionnaire est une caractéristique physique de l'adsorbant [18].

D'autre part, il apparaît que le temps de percée (et de saturation) est d'autant plus important que le débit est faible. En effet, en augmentant le débit, du fait de l'encombrement stérique, l'apport en fluorures est de plus en plus important. La quantité fixée sur le lit étant de plus en plus grande, le temps de percée diminue de plus en plus.

En ce qui concerne la hauteur de la zone de transfert de matière, on voit qu'un débit trop faible (3ml/min) ne favorise pas l'établissement de celle-ci, cela s'explique par le fait qu'en augmentant légèrement le débit (5ml/min), la valeur de Hz diminue. Mais au delà de 5 ml/min, la capacité d'échange diminue, ce qui se traduit par l'augmentation de Hz.

La vitesse de déplacement de Hz est directement liée à cette dernière. En effet, l'augmentation de la hauteur Hz, entraîne directement l'augmentation de la vitesse de son déplacement.

Enfin, on observant l'allure de Hz et de la capacité d'adsorption en fonction du débit, on voit qu'il existe une zone optimale de débit pour laquelle la capacité d'élimination est la meilleure. Ce même résultat est confirmé par les travaux de plusieurs auteurs

dont MAZOUNIE, SAVINELLI et BLACK [2,10]. Toutefois, il faut noter que l'influence du débit sur la capacité d'élimination est fonction aussi de la concentration initiale en fluorures.

La zone optimale se situant entre 5 et 7 ml/min; nous avons opté pour la suite de l'expérimentation, de travailler à un débit constant égal à 6 ml/min.

II-5 Influence de la concentration initiale

II-5-1 Résultats expérimentaux

Pour un débit d'alimentation constant égal à 6 ml/min et une hauteur de lit égale à 3 cm, on fait varier la concentration initiale de l'eau à traiter entre 5 et 15 mg/l de fluorures.

Pour chaque concentration initiale, l'analyse des échantillons, pris en sortie de colonne nous a permis de dresser les tableaux suivants :

a)- $C_0 = 5 \text{ mg/l. de F}^-$; $\text{pH}_0 = 7,1$.

Tableau N 12

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,25 | 0,50 | 1,00 | 1,60 | 2,00 | 2,33 | 2,50 | 2,83 | 3,50 | 3,75 |
| (F) (mg/l) | 0,21 | 0,21 | 0,12 | 0,15 | 0,15 | 0,24 | 0,17 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 | 6,00 | 6,50 | 7,00 | 7,25 | 7,75 | 8,00 |
| | 0,30 | 0,38 | 0,47 | 0,76 | 0,95 | 1,07 | 1,34 | 1,50 | 1,50 | 1,70 |
| | 8,25 | 8,58 | 8,75 | | | | | | | |
| | 1,70 | 1,90 | 1,90 | | | | | | | |

b)- $C_0 = 10 \text{ mg/l. F}^-$; $\text{pH}_0 = 7,0$.

Tableau N 13

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 0,75 | 1,25 | 1,60 | 2,00 | 2,25 | 2,50 | 2,75 | 3,00 | 3,50 |
| (F) (mg/l) | 0,30 | 0,38 | 0,30 | 0,30 | 0,33 | 0,30 | 0,38 | 0,75 | 1,20 | 1,20 |
| | 4,08 | 4,30 | 5,00 | 5,66 | 6,00 | | | | | |
| | 1,51 | 1,52 | 3,01 | 1,50 | 4,80 | | | | | |

c)- $C_0 = 15 \text{ mg/l de F}^-$; $\text{pH}_0 = 7,1$.

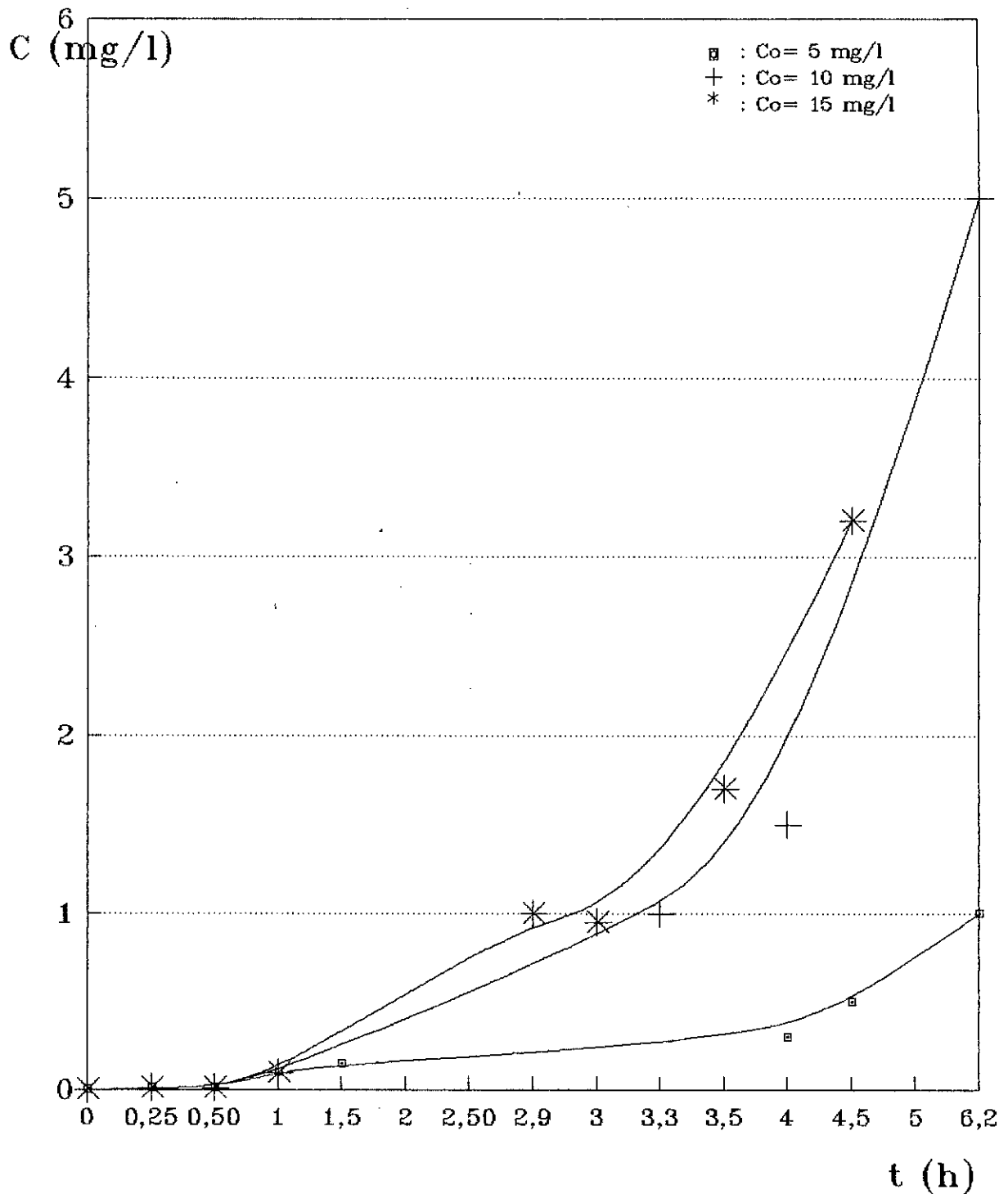
Tableau N 14

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 1,75 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 4,75 |
| (F) (mg/l) | 0,19 | 0,24 | 0,24 | 0,19 | 0,24 | 0,95 | 1,70 | 2,40 | 2,40 | 3,01 |

L'évolution de la concentration en fluorures en sortie de colonne en fonction du temps est représentée par les figures -11-

Influence de la concentration initiale

Fig n° 11 : Evolution de la concentration en F en sortie de colonne en fonction du temps. $Q = 6 \text{ ml/min}$



II-5-2 Exploitation et interprétation des résultats

II-5-2-1 Temps de percée : t_p

Les valeurs du temps de percée lues directement sur les graphes $C = f(t)$ sont regroupées dans le tableau suivant :

| | | | |
|-----------|-----|-----|-----|
| Co(mg/l) | 5 | 10 | 15 |
| t_p (h) | 6.2 | 3.3 | 2.9 |

Tableau n° 15

L'évolution de t_p en fonction de Co est représentée par la figure n°12.

On voit d'après ces résultats que l'augmentation de la concentration initiale entraîne la diminution du temps de percée. En effet, ce résultat était prévisible puisque l'augmentation de la concentration initiale entraîne une plus grande quantité adsorbée par le lit, donc le temps au bout duquel on atteint une concentration de 1 mg/l de F devient de plus en plus faible.

Toutefois, au delà d'une concentration de 10 mg/l le temps de percée diminue faiblement, comme le montre la courbe de la figure n°12.

II-5-2-2 Capacité d'adsorption au temps de percée

La quantité de fluor éliminée par gramme d'alumine activée est calculée graphiquement à partir de la relation (11) mentionnée précédemment.

Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

| | | | |
|---------------------|-----|----|-----|
| Co(mg/l) | 5 | 10 | 15 |
| X_p (mgF /g d'AA) | 2.5 | 3 | 3.5 |

Tableau n° 16

L'évolution de X_p en fonction de Co est représentée par la figure n° 13.

Fig n° 12 : Evolution du temps de percée en fonction de la concentration initiale. $Q = 6 \text{ ml/min}$.

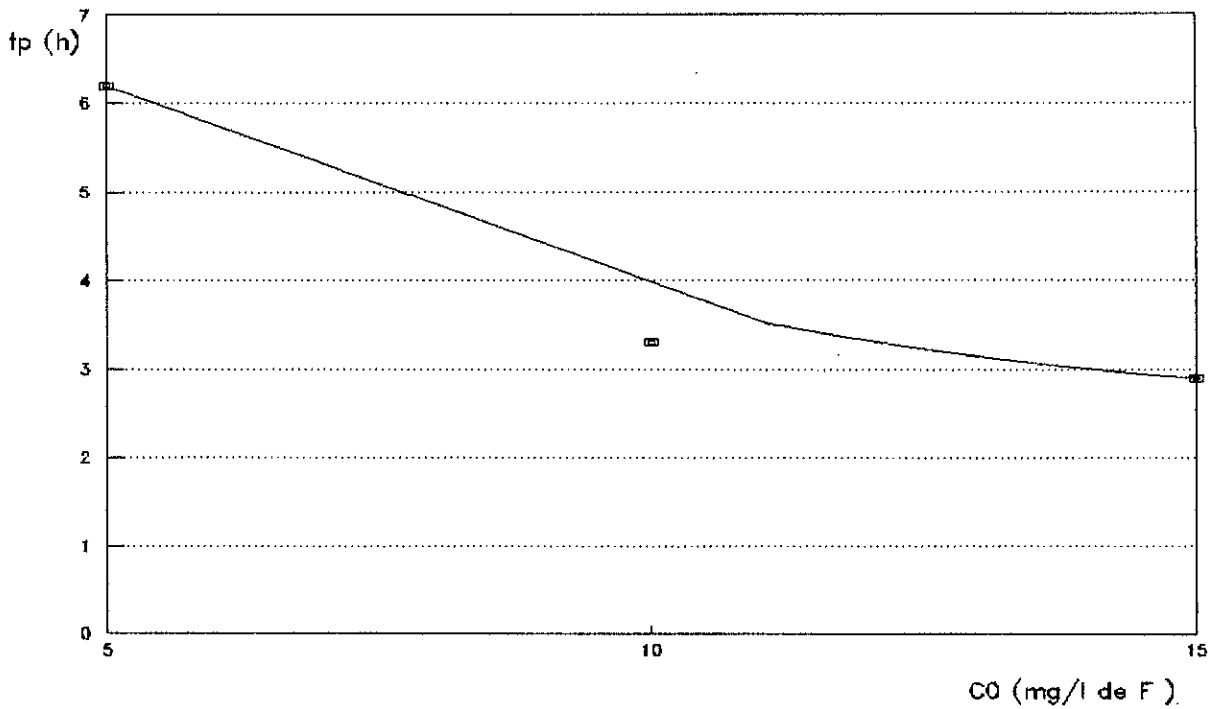
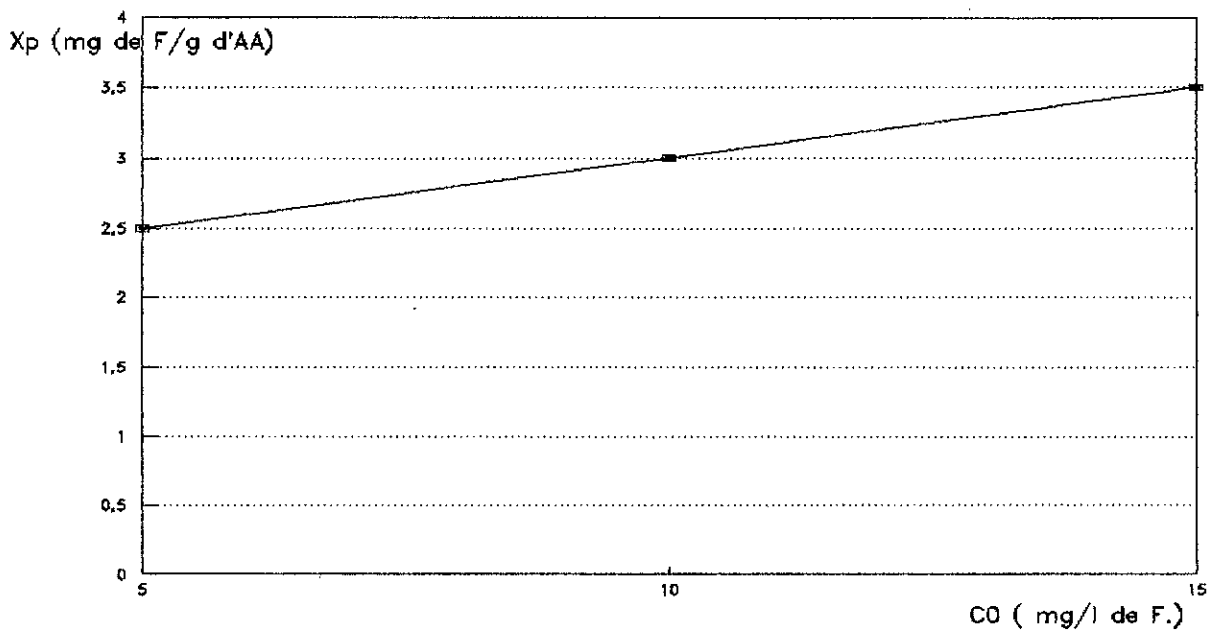


Fig n° 13 : Evolution de la capacité d'adsorption au temps de percée en fonction de la concentration initiale. $Q=6\text{ml/mn}$



D'après la courbe $X_p = f(C_0)$, il apparait qu'il existe une relation linéaire entre la capacité d'adsorption de l'alumine activée et la concentration initiale en fluorures. Nos résultats rejoignent dans ce cas ceux obtenus par MAZOUNIE, BISHOP et SANSOUCY, SAVINELLI et BLACK [2,10,12].

En effet, la quantité adsorbée par le lit est d'autant plus grande que la concentration initiale est importante. Cette relation peut s'expliquer par le fait que l'isotherme d'adsorption des fluorures sur l'alumine activée étant de type langmuir, [11], elle vérifie la relation :

$$X_p = \frac{aC}{1 + bC}$$

où : C = concentration en F [moles/l].

Comme C est dans notre cas inférieur à 8.10 M/l, on pourrait faire l'approximation : $1 + bC \approx 1$ d'où on a : $X_p \approx a.C$.

On retrouve bien ainsi la relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration initiale en fluorures.

II-5-2-3 Evolution du pH de l'eau au cours du traitement

Nous avons, au cours de cette manipulation suivi l'évolution du pH de l'eau au cours du traitement pour $C_0 = 5 \text{ mg/l}$ et un pH initial égal à 7.1. On a obtenu les résultats suivants :

Tableau N 17

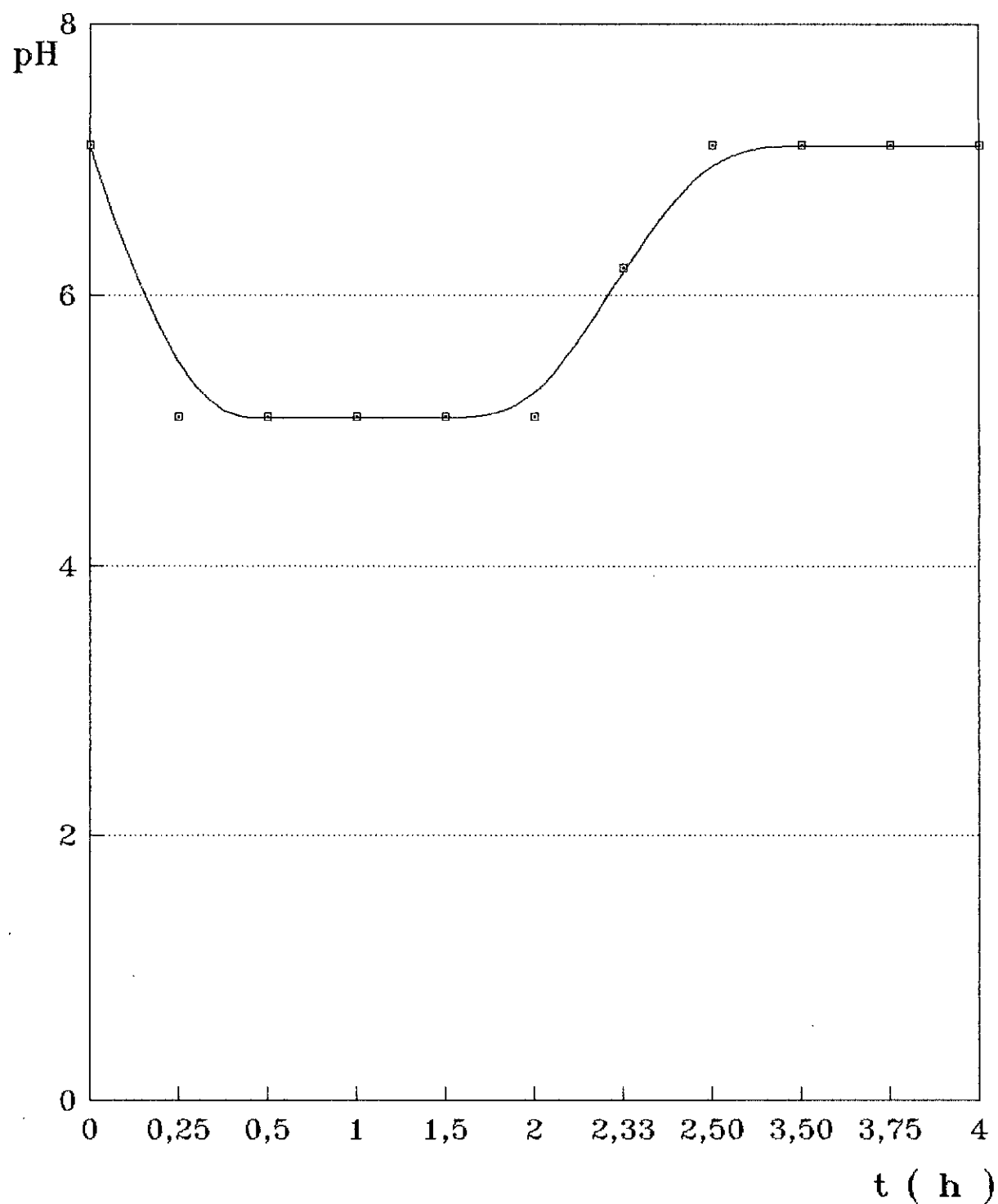
| | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,25 | 0,50 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 2,33 | 2,50 | 3,50 | 3,75 | 4,00 | 4,50 |
| (F) (mg/l) | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 6,2 | 7,1 | 7,1 | 7,1 | 7,1 | 7,1 |

L'évolution du pH de l'eau traitée en fonction du temps est représentée par la figure - 14 -

On remarque ainsi, d'après ces résultats une nette diminution du pH de l'eau au début de l'expérience.

En effet, celui-ci passe brusquement de 7.1 à 5.1 puis, au bout de deux (2) heures d'expérience, il reprend progressivement sa valeur initiale.

Fig n° 14 : Evolution du pH de l'eau traitée en sortie de
colonne en fonction du temps. $Q = 6 \text{ ml/min.}$
 $C_0 = 5 \text{ mg/l de F.}$



Cela peut être interprété par l'hypothèse selon laquelle les ions OH et probablement HCO entrant en compétition avec les fluorures sont adsorbés par l'alumine activée, entraînant ainsi la diminution du pH de l'eau. Puis, une fois que les ions OH et HCO ont occupé tous les sites mis à leur disposition, ceux-ci n'étant plus adsorbés par l'alumine activée, le pH de l'eau reprend sa valeur initiale.

II-6 Influence du TAC

II-6-1 Résultats expérimentaux

Pour un débit d'alimentation constant égal à 6ml/min, et une concentration initiale en fluorures égale à 10 mg/l, on fait varier le TAC de l'eau à traiter par ajout de quantités adéquates de bicarbonate de sodium Na(HCO₃).

L'analyse des échantillons, pour chaque valeur de TAC nous a permis de dresser les tableaux suivants :

a)- TAC = 100 mg/l CaCo₃

pH₀ = 7,9 ajusté à 7 par ajout de Hcl N/50

Tableau N 18

| | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 0,83 | 1,83 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 |
| (F) (mg/l) | 2,40 | 2,13 | 0,60 | 0,47 | 0,38 | 0,38 | 0,47 | 0,85 | 0,60 | 1,34 | 1,70 |

b)- TAC = 200 mg/l CaCo₃

pH₀ = 8,4 ajusté à 7 par ajout de Hcl N/50

Tableau N 19

| | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 0,83 | 1,83 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 |
| (F) (mg/l) | 0,20 | 0,30 | 0,13 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,33 | 0,95 | 2,13 | 2,70 |

c)- TAC = 300 mg/l CaCo₃

pH₀ = 8,5 ajusté à 7

Tableau N 20

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 5,00 | 5,50 |
| (F) (mg/l) | 0,07 | 0,21 | 0,12 | 0,19 | 0,15 | 0,17 | 0,60 | 1,34 | 2,31 | 2,40 |

d.)- TAC = 400 mg/L CaCO₃

pH₀ = 8,5 ajusté à 7

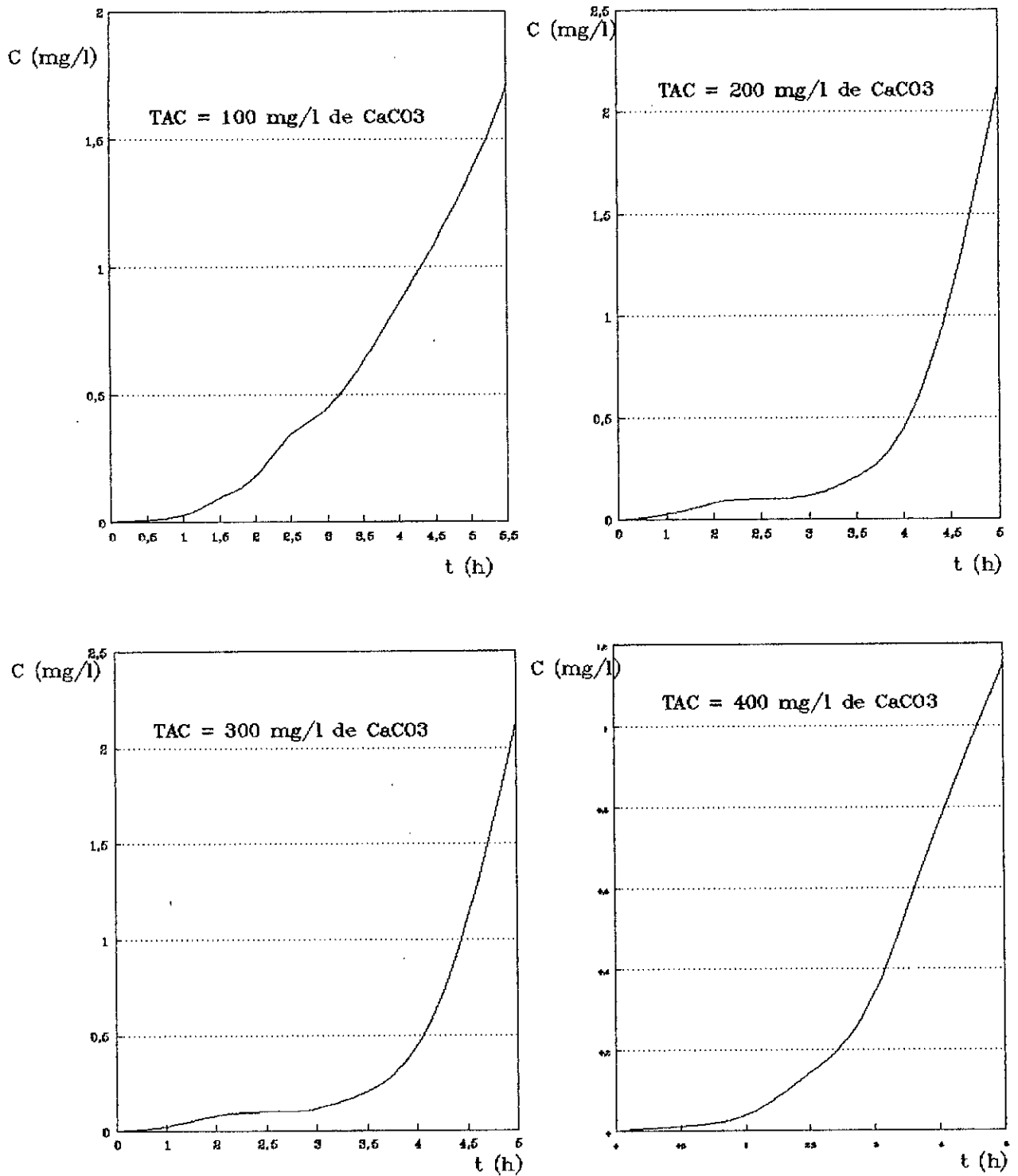
Tableau N 21

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 5,00 | 5,50 |
| (F) (mg/l) | 0,42 | 0,30 | 0,30 | 0,27 | 0,19 | 0,24 | 0,67 | 0,76 | 1,12 | 2. |

L'évolution de la concentration en F- en sortie de colonne en fonction du temps est représentée par la figure : 15.

Influence du TAC

Fig n° 15 : Variation de la concentration en F en sortie de colonne en fonction du temps . $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $Q = 6 \text{ ml/min}$, $\text{pH} = 7$



II-6-2 Exploitation et interprétation des résultats

A partir des courbes $[F] = f(t)$, on a calculé graphiquement la quantité de fluorures adsorbés par gramme d'alumine activée.

Les différentes valeurs obtenues pour chaque TAC sont regroupées dans le tableau suivant :

| | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|
| TAC (mg/l CaCO) | 100 | 200 | 300 | 400 |
| Xp (mg F /g d'AA) | 3.6 | 3.2 | 3.0 | 3.2 |

Tableau n° 22

L'évolution de Xp en fonction du TAC est représentée par la figure n°16.

Le TAC ou Titre Alcalimétrique Complet représente la quantité d'ions hydroxydes, carbonates et bicarbonates présents dans l'eau. Toutefois à un pH compris entre 4.3 et 8.5, celui-ci est représenté principalement par les ions bicarbonates.

En observant l'évolution de Xp en fonction du TAC, on voit que, la quantité adsorbée est pratiquement constante pour les 4 valeurs du TAC.

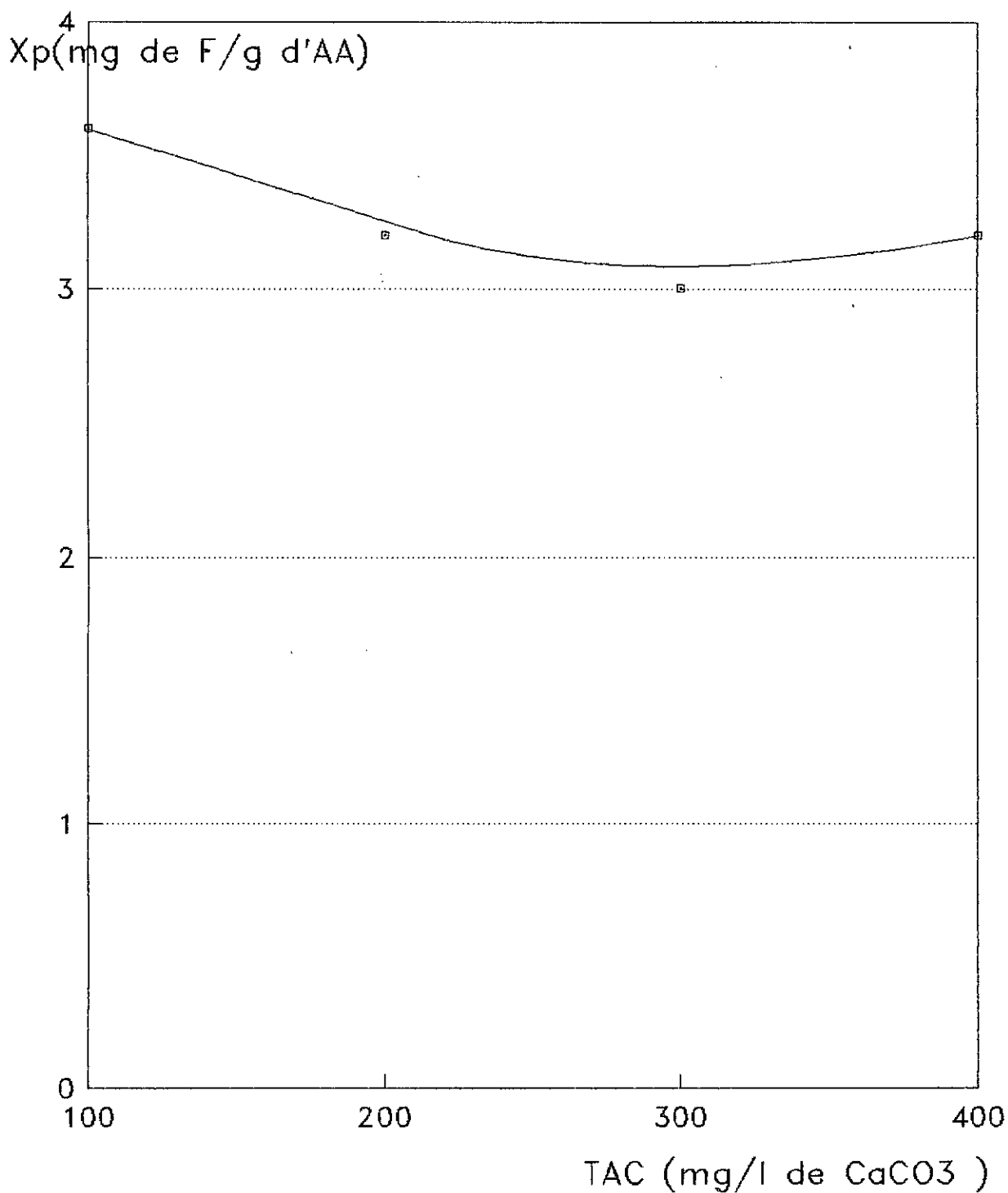
MAZOUNIE [2] affirme que la capacité de fixation des fluorures diminue lorsque le TAC de l'eau brute augmente, ceci est dû au fait que les ions bicarbonates entrent en compétition avec les fluorures sur les sites d'adsorption de l'alumine activée.

Cependant, selon SAVINELLI et BLACK [10], l'influence de ce paramètre est très importante dans une zone de TAC allant de 0 à 150 mg/l de CaCO , au delà de cette valeur elle devient pratiquement négligeable.

C'est la même remarque que nous pouvons faire en ce qui concerne nos résultats.

On pourrait expliquer cela par le fait que les ions bicarbonates entrant en compétition avec les fluorures vont occuper les sites d'adsorption de l'alumine, diminuant ainsi la valeur de la capacité d'adsorption. Mais une fois qu'ils ont occupé tous les sites mis à leur disposition, ils n'affectent plus la capacité d'adsorption des fluorures.

Fig n° 16 : Variation de la capacité d'adsorption au temps de percée en fonction du TAC . $C_0 = 10 \text{ mg/l}$. $Q = 6 \text{ ml/min}$
 $\text{pH} = 7$.



II-7 Régénération du lit d'alumine activée

Au cours de cette manipulation, nous avons tenté de régénérer un lit d'alumine saturé. Pour ce faire, nous avons opté pour une régénération à la soude fortement conseillée par les auteurs.

Nous avons procédé comme suit :

- 1- Traitement avec NaOH 1% à contre courant et à un débit de 6 ml/min.
Le volume de NaOH utilisé est égal à celui de la colonne, c'est à dire 6 ml approximativement.
- 2- Rinçage du lit à contre courant avec de l'eau, et à un débit de 6 ml/min.
- 3- Neutralisation avec H₂SO₄ 1.5% à contre courant et à un débit de 6 ml/min.
Le volume d'acide utilisé est égal à 1.8 fois celui de la colonne, c'est à dire approximativement 12 ml.
- 4- Lavage à contre courant avec de l'eau, à un débit de 6ml/min.

Afin de tester l'efficacité de la régénération, nous avons effectué un deuxième cycle d'adsorption avec une eau artificiellement chargée en fluorures, de concentration égale à 10 mg/l de F⁻.

L'analyse des échantillons pris en sortie de colonne nous a permis de dresser le tableau suivant :

- Q = 6 ml/min ; pH₀ = 7.1.

Tableau n° 23

| | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,16 | 1,50 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,25 | 4,50 |
| (F) (mg/l) | 0,24 | 0,21 | 0,24 | 0,20 | 0,20 | 0,17 | 0,24 | 1,9 | 2,70 | 3,00 |
| | 5,00 | 5,50 | | | | | | | | |
| | 4,80 | 6,00 | | | | | | | | |

L'évolution de la concentration en F⁻ en fonction du temps est représentée par la figure - 17 -

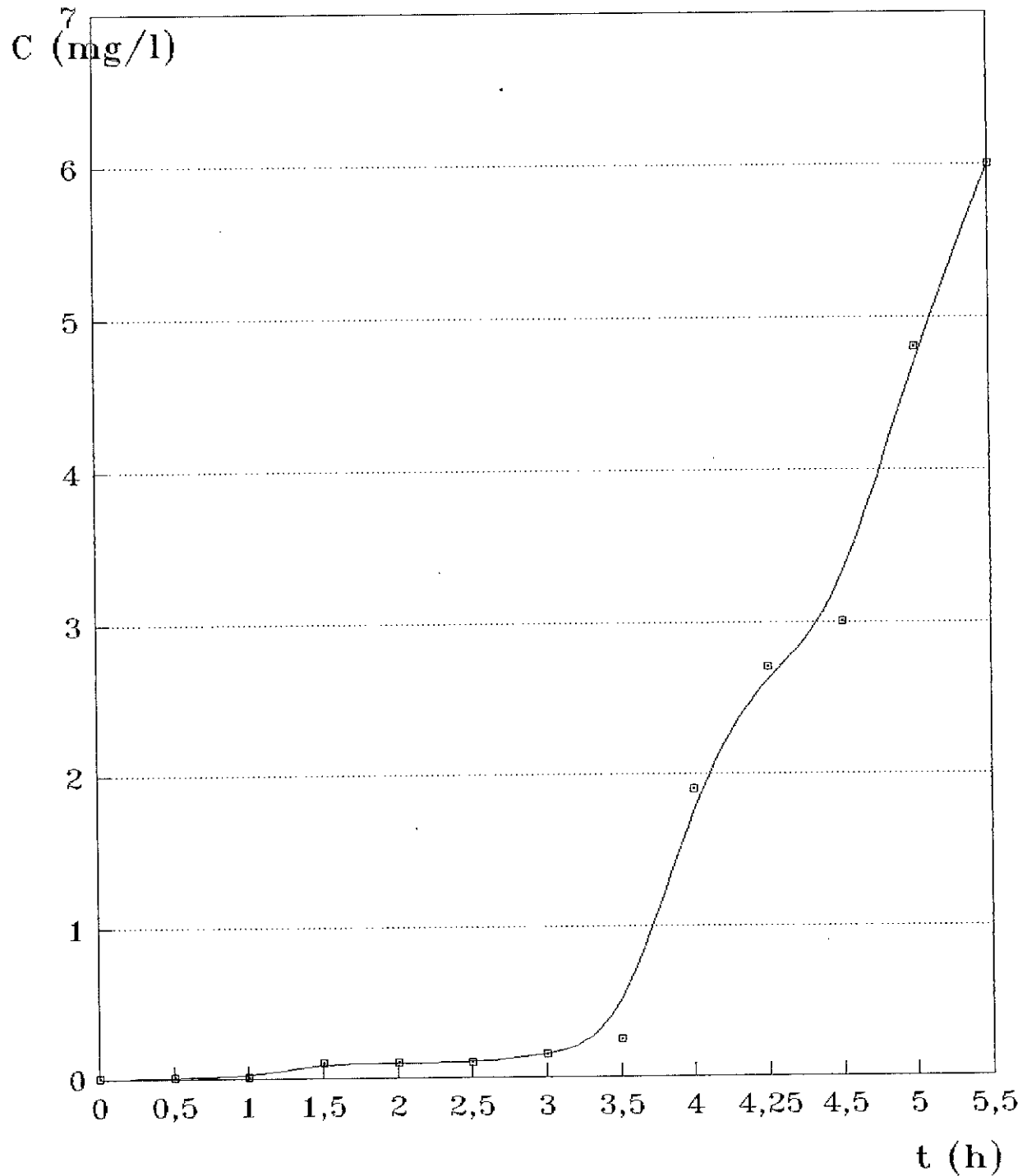
II-7-1 Exploitation et interprétation des résultats

Dans cette partie, nous proposons de comparer les performances du lit d'alumine activée avant et après la régénération.

Pour cela, nous comparerons les valeurs du temps de percée t_p et la capacité d'adsorption obtenus sur le lit neuf et régénéré.

Regeneration du lit d'alumine

Fig n° 17 : Variation de la concentration de F en sortie de colonne en fonction du temps. $C_0 = 10\text{mg/l}$. $Q = 6\text{ml/min}$.



Il est à noter que le lit régénéré a servi à traiter une eau contenant 10 mg/l de fluorures, à un débit de 6 ml/min.

Ainsi, on obtient :

| | tp (h) | Xp (mg F /g d'AA) |
|--------------|--------|-------------------|
| Lit neuf | 3,3 | 3 |
| Lit régénéré | 2,9 | 3 |

Tableau n°24

D'après ces résultats, on remarque une très légère variation du temps de percée, et la même valeur de Xp pour les deux lits.

Les quantités de réactifs mises en jeu sont : 10 mg de NaOH et 0.04 ml d'acide sulfurique pur par gramme d'alumine traitée.

D'autre part, nous n'avons pas observé une variation importante de la masse du lit, les pertes sont ainsi insignifiantes.

Ces observations nous permettent d'affirmer que la technique de régénération à la soude est excellente dans le sens où elle nous a permis (pour nos conditions opératoires) de restaurer intégralement la capacité d'élimination initiale de l'alumine moyennant des quantités raisonnables de réactifs (10 g de NaOH et 40 ml de H₂SO₄ par kilogramme d'alumine activée).

II-8 Application de la méthode : défluoruration d'une eau du sud Algérien

Jusqu'à présent les eaux traitées au cours de nos expériences étaient des eaux artificiellement chargées en fluorures. Dans ce qui suit, nous allons tenter d'appliquer la méthode de défluoruration par l'alumine activée sur une eau naturelle.

Il s'agit d'une eau de forage venant de la région d'El-Oued et contenant 2,5 mg/l de F.

Notre but est de ramener la concentration en fluorures à une valeur inférieure à 0.7 mg/l de F; teneur maximale admissible en ce qui concerne le sud Algérien [].

Les caractéristiques physio-chimique de cette eau sont données par le tableau suivant :

| Cations (mg/l) | Anions (mg/l) |
|----------------|---------------|
| Na : 755 | Cl : 1270 |
| Ca : 192 | HCO : 404,0 |
| K : 29 | F : 2,5 |
| pH : 7,8 | |

Tableau n°25 : caractéristiques physio-chimiques des eaux de la région d'El-Oued.

II-8-1 Expérience et résultats

Avant de suivre le traitement de défluoruration, l'eau subit une filtration sous vide sur papier filtre afin d'éviter le colmatage du lit par les matières en suspension.

Dans un second temps, le pH de l'eau qui était de 7,8 est ajusté à 7 par ajout d'une solution d'acide chloridrique HCl-N/50.

L'eau ainsi pré-traitée passe sur un lit d'alumine activée de hauteur $h = 3$ cm, et à un débit $Q = 6$ ml/min.

L'analyse des échantillons recueillis nous a permis de dresser le tableau suivant :

Défluoruration de l'eau du sud.

Fig n° 18 : Variation de la concentration en F en sortie de colonne en fonction du temps. $C_0=2,5$ mg/l de F. $Q=6$ ml/min
 $pH=7$

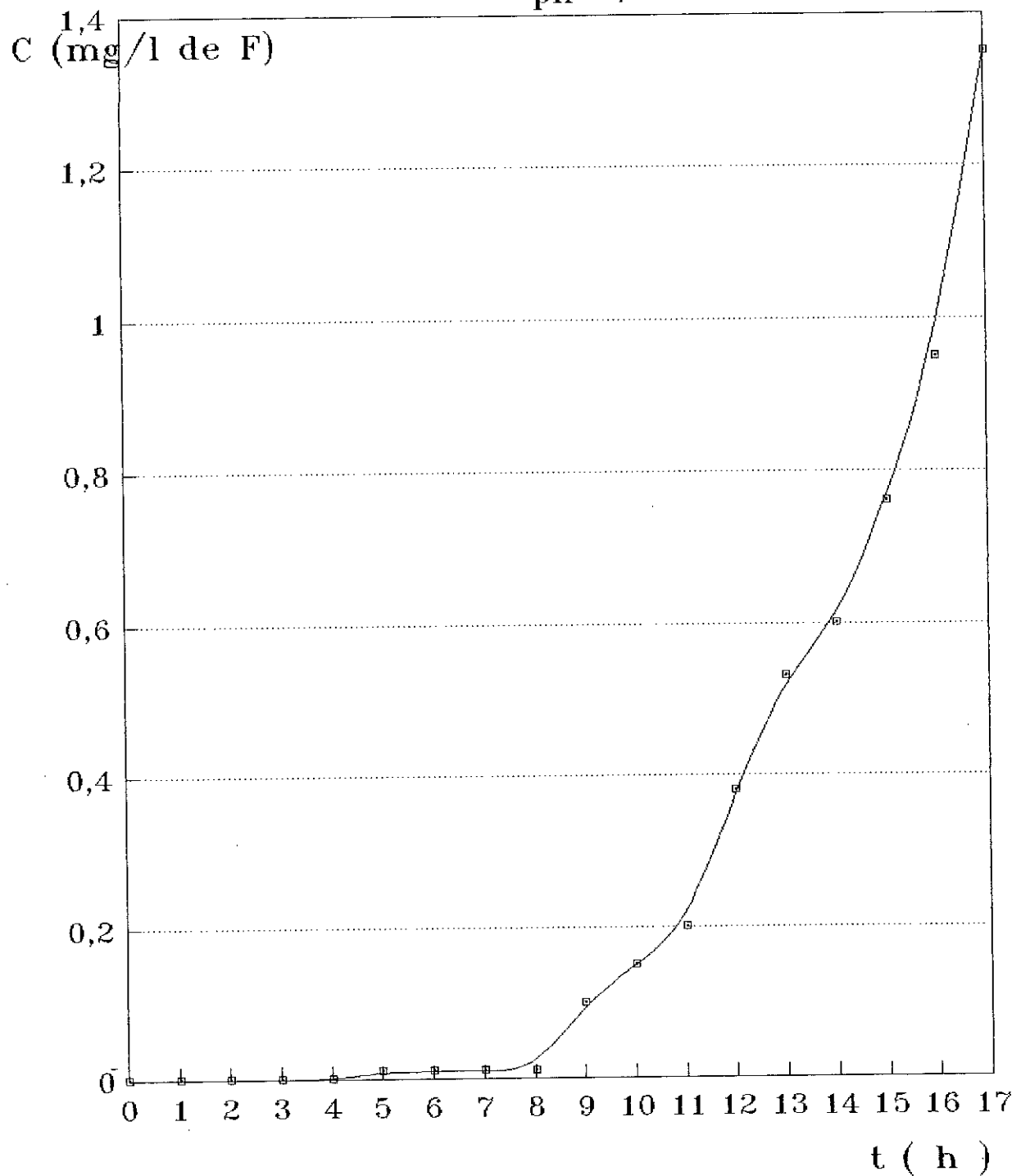


Tableau n 26

| | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 1,66 | 2,00 | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,33 |
| (F) libre (mg/l) | 0,2 | 0,17 | 0,12 | 0,12 | 0,08 | 0,13 | 0,12 | 0,12 | 0,13 | 0,08 |
| | 6,33 | 7,50 | 8,00 | 8,50 | 9,00 | 9,50 | 10,00 | 11,00 | 11,50 | 12,00 |
| | 0,24 | 0,15 | 0,10 | 0,13 | 0,13 | 0,15 | 0,15 | 0,53 | 0,19 | 0,20 |
| | 12,50 | 13,00 | 13,50 | 14,00 | 14,50 | 15,00 | 15,50 | 16,00 | 16,50 | 17,00 |
| | 0,20 | 0,38 | 0,53 | 0,53 | 0,60 | 0,76 | 0,95 | 0,95 | 1,07 | 1,35 |

L'évolution de la concentration des Fluorures en fonction du temps est représentée par la figure - 18 -

II-8-2 Exploitation et interprétation des résultats

L'expérience a été suivie pendant 17 heures, et nous avons remarquée qu'au bout de ce temps la teneur en fluor de l'eau du bac de récupération est toujours inférieure à 0.7 mg/l, donc conforme aux normes de potabilité.

D'autre part, le temps de percée (au bout duquel la teneur est de 0.7 mg/l de F) est égal à 15 heures.

Cela confirme le résultat obtenu en II-5, selon lequel, le temps de percée est d'autant plus long que la teneur en fluorures est faible.

Le calcul graphique obtenu à partir de la relation (11) nous a permis de trouver une capacité d'adsorption au temps de percée égale à 3 mg de F par gramme d'alumine activée, ce qui correspond à 95 % du fluor éliminé au temps de percée.

Cependant, il est important de noter que malgré la forte teneur en bicarbonates (404 mg/l), la capacité d'adsorption du lit ne semble pas modifiée.

Ceci peut être interprété par l'hypothèse de MAZOUNIE [2] selon laquelle l'influence de la capacité d'adsorption par l'alcalinité de l'eau est fonction aussi de la concentration initiale en fluorures et du débit.

D'autre part, en mélangeant 600 ml de l'eau traitée, récupérée au bout de 17 heures d'expérience avec 400 ml d'eau brute, on obtient une eau dont la teneur est égale à 0.7 mg/l de F.

Ainsi, on pourrait prévoir de traiter dans ces mêmes conditions et pendant 17 heures d'expérience seulement 60 % de l'eau brute.

CONCLUSION

D'après les résultats obtenus au cours de notre étude, il apparaît qu'une filtration sur alumine activée peut assurer d'une façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure, même présent à de fortes teneurs.

La capacité de fixation de ce matériau, qui est fonction des caractéristiques de l'eau à traiter :

- TAC
- pH
- Concentration en fluor

et des conditions opératoires adoptées :

- Granulométrie.
- Débit volumique.

peut être intégralement restaurée par une régénération à la soude et à l'acide sulfurique moyennant une quantité acceptable de réactifs .

D'autre part, il faut replacer la défluoruration dans le contexte technique et économique du traitement de l'eau et de sa distribution. Ce qui modifie les conclusions habituellement avancées sur la nécessité d'une acidification très poussée avant passage sur alumine activée.

Par ailleurs, vu la multiplicité des formes complexes sous lesquelles le fluor peut se trouver dans l'eau, nous avons émis des doutes sur la reproductibilité des essais de laboratoire dans le cas d'applications sur des eaux naturelles : l'étude décrite ici prouve au contraire que les résultats des essais de laboratoire sur des eaux artificiellement dopées en NaF pouvaient être extrapolés aux eaux naturelles, du moins dans la mesure où les fluorures dosables par électrode spécifique sont bien représentatifs de fluorures assimilables par l'organisme humain.

Enfin, vu l'importance des réserves d'eau disponibles dans le sud Algérien et le risque d'atteinte par la fluorose qui en résulte, il est indispensable que nos résultats soient contrôlés et affinés en station pilote, en vue d'une éventuelle application industrielle.

Il serait aussi très intéressant de penser à une défluoruration par électro-adsorption dont l'intérêt principal réside au niveau de la régénération.

ANNEXE

Méthode d'analyse

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son caractère fortement électro-négatif.

La méthode utilisée dans notre cas, est le dosage par électrode ionique spécifique.

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas d'étape préliminaire de séparation de fluor des autres éléments (chlorures, fer, phosphates, sulfates, etc ...), susceptibles de conduire à des interférences.

Méthode ionique spécifique

1) Principe de la méthode

Toute électrode spécifique est constituée par une membrane sensible à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique concernant sélectivement l'ion à mesurer.

L'électrode spécifique de l'ion fluorure est à membrane cristalline constituée d'un cristal de fluorure de lanthane La F .

Le principe de dosage est de déterminer le potentiel de membrane qui exprime la différence de potentiel entre la face interne de la membrane, celle-ci étant en contact avec une solution de référence d'activité constante, et la face externe de la membrane qui est en contact avec la solution à analyser.

Cette différence de potentiel est mesurée par deux électrodes : une électrode de référence et une électrode spécifique.

L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de NERNST :

$$E = E^{\circ} - 2,3(RT/nF) \log aF$$

E : Potentiel mesuré à l'électrode.

E^o : Potentiel standard de l'électrode, qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.

2) Caractéristiques de l'électrode spécifique

- La limite de sensibilité est de l'ordre de 0.001 mg/l.

- Le temps de réponse est de 1 à 2 minutes pour les concentrations relativement élevées ($> 0.1 \text{ mg/l}$) mais peut atteindre 10 à 15 minutes dans le domaine de concentration correspondant à la limite de sensibilité de l'électrode.
- Son vieillissement provoque une modification de la valeur de E_0 ce qui nécessite d'opérer des ré-étalonnages réguliers de l'électrode.

3) Conditions opératoires pour les mesures

- Température : le potentiel mesuré étant fonction de la température de la solution dosée, les dosages doivent se faire à la même température.
- pH : les ions OH^- présents dans la solution répondent de la même manière que les ions F^- , donc le $\text{pH} > 8$, il y a interférence entre F^- et OH^- .
- * Pour les $\text{pH} < 4.5$, les ions H^+ complexent les ions fluorures sous forme de HF ou HF_2^- ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions F^- dans la solution.
- * Pour des pH compris entre 4.5 et 8, le potentiel ne varie que très faiblement avec le pH , il est donc recommandé de travailler dans cet intervalle de pH en milieu tamponné.
- Ions métalliques : en raison de sa réactivité le fluor peut être complexé par plusieurs éléments (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} ...) qui sont susceptibles de fausser les résultats des dosages. Pour lever la gêne de ces ions, on les complexé à l'aide de mélange tampon dct TISAB.

Courbe d'étalonnage

A partir de la loi de NERNST, en mesurant les potentiel d'activité des différentes solutions dont les concentrations en ion fluor sont connues, on peut construire une courbe d'étalonnage semi-logarithmique $-E = f(-\log[\text{F}^-])$.

Cette courbe permettra de déduire la concentration de fluor dans la solution à analyser en mesurant son potentiel d'activité ionique.

Matériel utilisé

- Un pH-mètre type PHYWE, muni d'un voltmètre pour l'évaluation

du potentiel des solutions.

- Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S) du fabricant TACUSSEL.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures type pF -L du fabricant TACUSSEL.

Solution TISAB

Réactifs :

- Acide acétique glacial 57 ml.
- Chlorure de sodium 58 g.
- Citrate de sodium 0.3 g.
- Eau distillée 500 ml.

Ajuster la solution à pH 5-5.5, avec une solution NaOH 5M.

Refroidir la solution à la température ambiante.

Placer la solution dans une fiole de 1l et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

Analyse des échantillons

Dans un bécher de 50 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 10 ml de l'échantillon, puis on ajoute 10 ml de la solution TISAB.

- On immerge les électrodes.
- On fait la mesure au bout de trois minutes et on prend la valeur après stabilisation.
- Se reporter à la courbe d'étalonnage.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- " The removal of fluoride from waters by adsorption " Won-Wook & Kenneth Y Chen in water technology.
- 2- " Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires " P.Mazonie et P.Mouchet. In Revue française des sciences de l'eau, 3 (1984) 29-51.
- 3- Communication " Defluoruration des eaux du sud Algerien " par : N.Mameri, A.Mazighi; B.Bariou et A.Marchand.
- 4- Fluorides in water, defluoridation methods & then limitations Bulusu - Sundaresau - Pathak - Nawlakhe - Kulkarni - Thergaoukar
- 5- Fluoride removal.
- 6- " Adsorption characteristics of fluoride auto-hydrous Alumina " By Oliver.J . A.M.ASCE et C.P.Huang.
- 7- " Elimination des fluorures par adsorption-échange sur alumine activée " J.P Belle et C.Jesale. In TSM-L'eau. Fev.1984.
- 8- " Méthode d'élimination des fluorures " J.B Barbier & P.Mazonie.
- 9- " La défluoruration des eaux potables " J.C. Dernaucourt. Mars 1980.
- 10- " Defluoridation of water with activated alumina " Emilio A.Savinelle et Savinelli et A.P.Black
- 11- " Fluoride Removal from drinking water by fluidized Activated Alumina Adsorption ". Paul.L.Bishop & George Sansoucy.
- 12- "The removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina " F.Rubel & R.Dale Woosley.
- 13- " Defluoridation of drinking water in southern. California " Judsou.A.Harmou & Samuel.G.Kalichman.
- 14- "Defluoridation of municipal water supplies " By F.J. Maier.
- 15- " Fluoride reduction at. La crosse,Kan." Russel.L.Culp & Howard A.Stoltenberg.
- 16- " Removal of fluorides from drinking waters "C.S. Bourff; State water, Urbana III.
- 17- " Defluoridation of water with activated alumina Batch operations ". K.R. Bulusu & W.G Nawlakhe.

- 18- Thèse de Magister : " Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système "Phenol-charbon actif" " Mai 1991 A. NAMANE.
- 19- Projet de fin d'étude : "Défluoruration des eaux du Sud Algérien par électrolyse en utilisant un électrolyseur à électrode bi-polaire combiné à un décanteur" 1992 T. SADAT.
- 20- BOTERO Y.J. TOMAS F. : "Utilisation des alumines activées comme adsorbants dans une filière de traitement d'eau potable" Revue bibliographique. Propect AQUA (1983).
- 21- "A note on fluoride removal by reverse osmosis". ALISON L. GILL et et W.N. GILL. University of New York. N.Y. 14260 (USA).
- 22- "Technical cooperation in defluoridation". Ir T.K. TJI00K. Seminaire sur la technologie appropriée à la déminéralisation de l'eau potable. El Djazair, 14-19 Novembre 1981.
- 23- "Traitement des eaux". DESJARDIN 1989.