

8/96

**Ecole National Polytechnique
Alger**

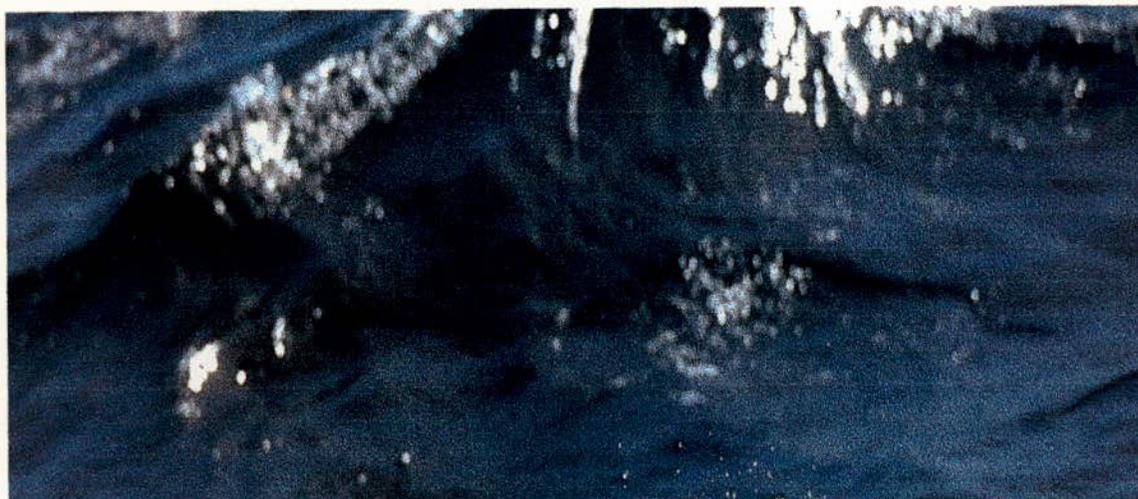
**Mémoire de Fin d'Etudes
pour l'obtention du Diplôme d'état**

**OPTION
Genie de l'Environnement**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THEME:

**DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES
PAR ELECTRODIALYSE**



Membres du Jury.

**Melle. D. ARRAR
Meme ABDI
Mr. N. MAMERI
Mr. A. MAZIGHI**

**Président de jury
Examinatrice
Examinateur
Promoteur.**

**Proposé par:
Mr. MAZIGHI**

**Etudié par:
Melle MISSOUM
Hanane Mouna**

**Directeur de recherche:
Mr. MAZIGHI**

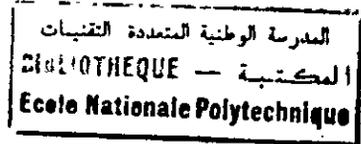
JUIN 1996

Dédicaces

Avec les sentiments de la plus profonde humilité, je dédie ce mémoire:

- *A mes très chers parents qui m'ont assuré sans relâche durant ces dix sept années d'étude leur soutien moral et matériel.*
- *A mon frère adoré KARIM.*
- *A ma très chère soeur NAWEL ainsi qu'à son mari JAMAL en qui j'ai retrouvé le deuxième frère.*
- *A tout mes amis qui ont supporté mon caractère difficile durant toutes ces années.*
- *Et en fin à tous ceux qui se dévouent pour la rectitude de la connaissance.*

Remerciements



Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance, et mes sincères remerciements à Mr. MAZIGHI pour avoir supervisé, conseillé et pour avoir été disponible tout au long de cette étude.

Que ma reconnaissance aille tout particulièrement à Mr. T. SADAT, pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son savoir au cours de fréquentes discussions.

Que ma profonde gratitude aille à Mr. MAMERI qui n'a ménagé aucun effort pour m'apporter aide et assistance.

Je remercie également tout le corps enseignant de la spécialité pour avoir contribué à ma formation.

D'autre part j'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire d'analyse de l'E.P.E.A.L pour leur accueil chaleureux et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté, en me permettant d'utiliser l'électrode spécifique de l'ion fluorure nécessaire à la réalisation de ce modeste travail.

Que tous ceux qui m'ont aidé en particulier (HIND, NADIA, LILA, NABILA, MAHFOUD) soient assurés de ma profonde sympathie.

ABSTRACT

The purpose of our study is to remove florid from water supply, with a new separation methodes called an electrodialysis.

During this study, we optimised this process. For two kind of apparatus, the first one is composed of three compartiments and the second with four.

This mode of sepatation allowed an excellent way to remove florid from water avoiding. The most trubuls encontring in an all old method of defuoridation.

RESUME

Le but de cette étude est l'application d'une nouvelle méthode consistant à éliminer le fluore des eaux potables.

Cette dernière est appelée électrodialyse.

Au cours de ce travail, nous avons procédé à l'optimisation de cette technique en utilisant deux types d'électrodialyseur.

- Le premier comportant trois compartiments.

- Le second en possédant quatre.

Ce denier présente l'avantage de réduire la précipitation de certains composés susceptibles d'altérer l'efficacité du procédé.

SOMMAIRE

Introduction	01
--------------------	----

CHAPITRE I. PROBLEME DU FLUOR EN ALGERIE

I.1 Généralité sur le fluor	03
I.2 Origine de la pollution fluorée	03
I.2.1 L'atmosphère	03
I.2.2 Eaux usées industrielles	04
I.2.3 Engrais phosphatés	04
I.2.4 Ecorce terrestre	04
I.3 Impact de la pollution fluorée sur les populations	04
I.3.1 Données épidémiologiques.....	05
I.3.2 Sources et qualité des eaux de Sahara septentrional.....	05
I.3.3 Les aliments sources d'apport de fluor à l'organisme	07
I.4 Normes internationales concernant la présence du fluor dans les eaux d'alimentation	08
I.5 Effet biologique du fluor	11
I.5.1 Effet biologique à faible dose.....	11
I.5.2 Effet toxique.....	11
a) Intoxication aiguë.....	11
b) Intoxication chronique	11
I.5.3 Fluor et cancer.....	12

CHAPITRE II: METHODES ANTERIEURES DE DEFLUORURATION

II.1 Elimination des fluorures par précipitation	15
II.2 Elimination des fluorures par échanges ioniques et adsorption	16
II.2.1 Les phosphates tricalcique	16
II.2.2 Utilisation des résines synthétiques	17
II.2.3 L'alumine activée	17
II.2.4 Charbon actif	18
II.2.5 Beauxite activée	19
II.3 Défluoruration par électrolyse	19

CHAPITRE III: UTILISATION DE L'ELECTRODIALYSE

III.1 Principe de l'électrodialyse 23

III.2 Les membranes d'électrodialyse 23

III.3 Architectures des électrodialyseur 25

III.4 Fonctionnement d'un électrodialyseur 25

 III.4.1 Procédé discontinu 25

 III.4.2 Procédé continu 26

 III.4.3 Procédé continu à recirculation 26

 III.4.4 Rendement faradique 26

III.4.5 Phénomène accompagnant l'électrodialyse 27

 III.4.5.1 Polarisation primaire 27

 III.4.5.2 Courant limite 28

 III.4.6 Problèmes sur le prétraitement 31

III.4.7 Influence de quelques paramètres su le traitement par électrodialyse 31

III.4.8 Problème accompagnant l'électrodialyse 32

III.4.9 Application de l'électrodialyse 33

CHAPITRE IV: PARTIE EXPERIMENTALE

Choix de la méthode 35

Introduction 36

IV.1 Dosage du Fluor..... 37

IV.2 Défluoruration en utilisant en ED de type P1 40

 IV.2.1 Caractéristiques et principe de fonctionnement 40

 IV.2.2 Mode opératoire 42

 IV.2.3 Détermination du courant critique 42

 IV.2.4 Influence de la densité du courant 43

 IV.2.5 Influence du potentiel 44

 IV.2.6 Interprétation des résultats 44

 IV.2.6.1 Différences de potentiel et courant 44

 IV.2.6.2 Elimination à intensité constante 45

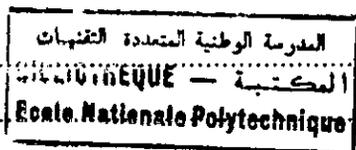
 IV.2.6.3 Elimination à potentiel constant 45

 IV.2.7 Conclusion 45

IV.3 Concentration de la solution saumure 46

 IV.3.1 Mode opératoire 47

IV.3.2 Observation	47
IV.3.3 Interprétation	47
IV.3.4 Conclusion	48
IV.4 Défluoruration par électrodialyseur de type P4	48
IV.4.1 caractéristiques et principe du P4	48
IV.4.2 Détermination des paramètres de fonctionnement de l'EDP4	50
IV.4.2.1 Détermination du courant limite	51
IV.4.2.2 Détermination du courant optimal	51
IV.5 Concentration de la saumure	52
IV.5.1 Mode opératoire	52
IV.5.2 Interprétation des résultats	52
IV.5.3 Conclusion	53
IV.6 Approche économique	53
CONCLUSION	54



INTRODUCTION:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

L'accroissement permanent de la population mondiale, engendre une forte demande en eau potable de bonne qualité.

Pour satisfaire cette demande nous devons disposer d'eau d'origine diverses:

Pluies, eaux superficielles et eaux souterraines.

Cependant les caractéristiques générales de chacune de ces sources reflètent l'interaction de l'eau et du milieu environnant.

Par conséquent leur qualité sanitaires sont fonction des substances minérales ou organiques qu'elles véhiculent à l'organisme.

De nombreuses substances minérales sont indispensables au maintien de la vie et de la santé: calcium, phosphate, magnésium, potassium, sodium, fluor, fer.....

Par ailleurs, un apport par excès ou par défaut de certains sels peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux sont dominés par la fluorose qui concerne toute la région du SAHARA septentrional. Pour pallier à ce problème plusieurs études sur la défluoruration ont été élaborées. Le but étant de chercher le procédé le plus économique et le plus efficace de ces eaux.

Les résultats attendus étant liés aux caractéristiques physiques et chimiques des eaux à traiter.

Par ailleurs, notre étude se propose d'apporter une technique nouvelle de séparation par membrane consistant en utilisation d'un électrodialyseur.

Sa faible charge économique, sa manipulation aisée, le large éventail de son application, nous ont paru attrayant de plus d'un titre.

Ainsi, nous avons consacré au cours de ce travail les trois premiers chapitres à l'étude bibliographique dans laquelle nous avons développé: le problème de fluor en Algérie à savoir son origine, ces effets biologique et les normes internationales concernant sa présence dans l'alimentation.

Les différentes méthodes antérieures de défluoruration et enfin un petit chapitre sur l'électrodialyse dont nous avons définis le module ainsi que le principe de fonctionnement.

Le travail expérimental a été réalisé en deux étapes. Au cours de la première nous avons optimisé l'élimination du fluor sur l'électrodialyseur à trois compartiments, en déterminant les différents paramètres de fonctionnement.

L'approche économique du procédé engendrant un problème crucial tel que le colmatage nous avons eu recours en deuxième partie à un électrodialyseur à quatre compartiments.

Chapitre .I.
Problème du fluor en
Algérie

I-1 GENERALITES 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 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_6$. [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 des insecticides et, enfin, comme extincteurs. Autres dérivés fluorés connaissent récemment des utilisateurs en hygiène dentaire et en thérapeutique. [2]

I.2 ORIGINE DE LA POLLUTION FLUOREE

La pollution fluorée des eaux et des aliments est de deux types, une pollution naturelle due à l'existence des roches fluorées et leur lixiviation et les précipitations fluorées, et 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.

Les principales sources d'apport des fluorures dans les eaux souterraines et superficielles sont :

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 a pour conséquence 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 rejetés 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 pour 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 d'F 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 ion fluorures. [4].

1.3 IMPACTS DE LA POLLUTION FLUORE SUR LES POPULATIONS

Après une longue période de recherche, CHERCHIL Smith en 1931 puis DEAN en 1935 (5) étaient amenés à constater que l'infection dentaire sévissant à l'état endémique est caractérisée par l'apparition, au niveau de l'émail, des taches particulières, se manifestant chez

les populations s'alimentant avec des eaux à forte teneur en ion fluorure, la maladie était appeler alors la FLUOROSE.

La même maladie est observée en Afrique du nord, elle est connue sous le nom de DERMOUS. dans le SUD-EST ALGERIEN, la fluorose affecte une bonne partie de la population, c'est la une conséquence directe de l'existence de gisement de phosphates qui d'après AZOUT en 1972 [6] renferment plus de 29000 ppm en fluorures.

D'une manière générale, la fluorose en ALGERIE concerne toute la région du SAHARA septentrional et plus particulièrement la zone oriental: Ouargla, Tougourt El-meghair, El- oued, et Tébessa..

I-3-1 Données épidémiologiques

Dans le sud Algérien, 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.

Une enquête faite par le professeur SCAND de l'institut de stomatologie et de chirurgie dentaire d'Alger en 1966, [7] a montré que 75% de la population d'El-oued était porteur du dermous et 98% des villageois du Souf était atteintes.

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 dans le tableau I-1

Tableau I-1: Taux d'atteinte par la fluorose dans certaines régions du Sahara Algérien.

Ville	Pourcentage D'atteinte
Ouargla	44
El-magair	45
Djemaa	36
El-oued	20
Tougourt	18
Ghardaia	13
El-golea	3.3
Laghouat	2.5

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

Les plus importantes ressources aquifères, sont celles contenues dans les formations continentales. elles constituées principalement par la nappe continentale intercalaire (C.I.) et celle du complexe terminale (C.T).

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-Salah et Ghardaia. 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 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 I-2 et I-3 résument la composition minérales des eaux de certaines régions du Sahara.

Tableau I-2:

Composition en ION fluorure des eaux souterraines de certaine régions Saharienne [7]

Ville	[f] en mg/L	
Ouargla	1.00 à 2.20	Nappes peu profondes
Tougourt	2.55 à 5.90	
El-oued	1.90 à 4.55	
Biskra	1.75 à 1.30	
Gardaia	0.2 à 1.30	
Ghardaia	1.10 à 1.25	Nappes profondes
Ouargla	1.00 à 2.15	
El-oued	1.00 à 2.15	
Biskra	1.95 à 2.20	

Tableau I-3: Composition de l'eau pour la région de Tougourt.

Région	Tamellah t	Elgoug	forage Albien	Blidet Amor	Sidi- Mahdil	Sidi- Mahdi2	Ain- Sahara	Moggar
Na ⁺ méq/l	18.7	17.30	13.82	15.78	16.60	19.17	11.30	9.35
K ⁺ méq/l	0.92	1.23	1.08	0.02	1.08	1.05	0.97	0.97
Ca ²⁺ méq/l	16.50	14.80	9.80	16.00	8.70	8.90	8.70	8.20
Mg ²⁺ méq/l	18.33	17.83	10.00	19.00	10.33	10.91	10.50	10.83
cl ⁻ méq/l	18.61	28.16	18.73	25.01	20.84	24.30	14.36	13.38
SO ₄ ⁻ méq/l	31.71	20.62	13.81	24.27	13.70	13.54	14.85	13.18
NO ₃ ⁻ méq/l	0.22	0.21	0.06	0.21	0.11	0.09	0.08	0.08
F méq/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 (D.E.M.R.H.) Janvier 1982.

I.3.3 Les aliments source 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-4 regroupe les compositions en fluorures des aliments de certaines régions sahariennes.

Tableau I-4: Composition des fruits et légumes en fluorures [7]

Elément	Région	Concentration en fluor
Carottes	El-Oued	3 à 4.65 mg/Kg
	Mograne	7.60 mg/Kg
	Tougourt	10 mg/Kg
Oignons	El-Oued	2.4 mg/Kg
	El-Mghair	3.6 mg/Kg
Laitues	El-Mghair	3.12 mg/Kg

À 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]

I.4 NORMES INTERNATIONALES CONCERNANT LA PRESENCE 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-5 les concentrations limites en fluorures dans les eaux de consommation, suivant les normes Américaines.

Tableau I-5: Normes Américaines concernant la présence des fluorures dans les eaux de boisson. [12]

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales Quotidiennes en °C	[F-] mg/l en			
	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 considérée comme contaminant.

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 grande quantité de fluorures dans l'organisme et contrairement dans les régions froides. C'est ainsi qu'il a fallu trouvé un compromis entre la teneur en fluorures et la quantité d'eau consommée qui est généralement fonction de la température.

I-5 EFFETS BIOLOGIQUES DES FLUORURES:

I.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.

I.5.2 Effet toxiques:

a/ Intoxication aiguë:

L'intoxication aiguë 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 aigu par des composés fluorés est caractérisé par une atteinte précoce des appareils digestif, cardio-vasculaire et du système nerveux central. L'issue fatale survient souvent en espace de deux ou trois minutes. [2]

b/ Intoxication chronique :

Ce type d'intoxication est beaucoup plus fréquent chez l'homme. Elle est étudiée 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 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 pouvant apparaître 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 Fluor et cancer :

Plusieurs études, faites principalement au Japon et en ANGLETERRE, ont laissé entendre que les fluorures jouent un rôle dans l'apparition du cancer chez l'homme [2]. Des chercheurs japonais ont montré l'existence de corrélation géographique des morts d'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]

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. [15], [16]

D'après ces études statistiques nous concluons que les fluorures contribuent clairement 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. A. Mc Quarrie DONALD et A. Rock PETE
General Chemistry. freeman W.H. and company. NEW-YORK, 1984
2. ASSOCIATION FRANCAISE POUR L'ETUDE 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. 21 rue de Madride 75008, Paris 1974.
3. JOURNAL ALGERIE ACTUALITE N° 1256, semaine du 9 au 15 novembre 1989.
4. N.SAHMOUYNE, Contribution à l'étude de la défluoruration du phosphate de Djebel-
Onk (ALGERIE), Thèse de magister, Ecole National Polytechnique d'Alger, 1991.
5. R.TRUHAUT, Les fluorures. Rapport 1948.
6. B.AZOUT et ABRAHAM J., Existence et causes des fluoroses humaines dans les
régions d'El-Oued. Extrait des Annales de l'INSTITUT National Agronomique
d'Alger, vol 8, N° 3, Alger 1978.
7. A.AROUA, problème de santé lié à l'hypermineralisation de certaines eaux en
ALGERIE. Rapport de l'O.M.S, Novembre 1981.
8. UNESCO, Etudes des ressources en eau du Sahara septentrional, Rapport 1972.
9. S.ACHOUR , La qualité des eaux du Sahara septentrional en ALGERIE, tribune de
l'eau, 42(542), p53-57, mars 1990.
10. O.N.U Les eaux souterraines de l'AFRIQUE. Rapport 1971.
11. T.K.JIOOK, La coopération technique en matière de défluoruration. Centre National
pour l'Approvisionnement technique en eau et l'Assainissement, Rapport sur un
séminaire de l'O.M.S, Alger 1984.
12. R.DESJARDINS, Le traitement des eaux. Edition de l'Ecole polytechnique de
Montréal, CANADA, 1988.
13. R.ZIEGELBECKER, A critical review on the flourine carise problème Floride, Vol 3
N°4, p71-79, avril 1970.
14. H.MORIOKA TSUNODA et M.H. YU , Environmental Floride problems in china.
Floride, vol 21 n°4, p163-224, october 1988.

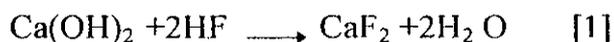
15. FRONT COMMUN CONTRE LA DEFLUORATION DES VILLE SAINT LAURENT QUEBEC., Incidence du cancer et la fluoruration. Eau de Québec, n°4, p206-265, ABS.ENG , CANADA 1978.
16. P.D. OLDHAM et d.j.NEWELL Fluoridation of Water Suplies and Cancer. The journal of the royal statistical society, vol 26 n°2, p125-135, séries c, 1977.

Chapitre .II.
Méthodes antérieures
de défluoruration

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'absorption ou d'échange ionique.

II.1 ELIMINATION DES FLUORURES PAR PRECIPITATION

Certains sels de calcium comme le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le CaCl_2 peuvent être utilisées pour précipiter l'ion fluorure sous forme de CaF_2 appelée fluorine :



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

BENIELIELD [3], en 1982 a développé une équation empirique qui donne la concentration résiduelle en ion fluorure après traitement par une solution de Ca^{2+} :

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

* Toutes les concentrations sont exprimées en moles/l.

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

En 1934, BORUFF montra qu'un adoucissement à la chaux avec précipitation du magnésium s'accompagnait d'une élimination simultanée des fluorures.

ultérieurement, SCOTT [4] précisa que la réduction des fluorures était fonction de la quantité de magnésium précipité durant l'adoucissement suivant la formule empirique suivante:

$$(\text{F})_R = (\text{F})_O (1 - 0,07(\text{Mg}^{2+}))^{Y_2}$$

Les constatations de MAZUONIE ET MOUCHET [4] sur la même méthode étaient 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 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 permettant, 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 flotation maximale de 98% est obtenue à un pH=4.

II.2 ELIMINATION DES FLUORURES PAR ECHANGES IONIQUES ET ADSORPTION

L'utilisation d'adsorbants et d'échangeurs d'ions permet de traiter une eau faiblement polluée par des 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 ions fluorures dans les phosphates naturelles comme les apatites, les phosphorites et dans les os [6]. Ces produits sont utilisés pour défluorurer les eaux, l'exemple de l'utilisation de l'apatite $(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ dans laquelle l'ion carbonate sera substitué par deux ions fluorures et on aboutira à la formation du fluorapatite de formule $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, composé insoluble dans l'eau. Le même rôle d'échange d'ion est joué par l'hydroxyapatite $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et d'hydroxyapatite. La méthode de régénération de ces produits adsorbants de 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 ces propriétés dissicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire très poreux.

Les alumines activées sont généralement obtenues par traitement thermique des hydroxydes. Il 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 de plus utilisé et le plus promoteur. On y recourt déjà dans plusieurs régions aux U-S-A.

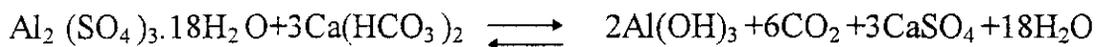
Sans entrer dans les détails des mécanismes abordés dans la littérature, rappelons seulement que la surface des alumines est constituée d'acides. Le groupement formé en milieu acide pourra donc fixer un anion.

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 fluorures, le pH, l'alcalinité de l'eau brute et de débit volumique.

La méthode de régénération de l'alumine activée est basée principalement sur l'utilisation de la soude, du sulfate d'alumine 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 ajouter à l'eau, l'alun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ réagit avec l'alcalinité de l'eau pour former l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_3$, produit insoluble dans l'eau. [6]



ROBOSKY et MILLER en 1974 [6], ont pu arriver 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 MAZUONIE [4], ce type de traitement avec régénération à la soude et la gaz carbonique ne peut s'appliquer qu'à condition de travailler en milieu très acide (pH=3) et de pratiquer ensuite une recarbonatation. Ces conditions le rendent pratiquement inapplicable dans la plupart des cas.

II.2.6 La beauxite activée

La beauxite 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 beauxite 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 DEFUORURATION PAR ELECTROLYSE.

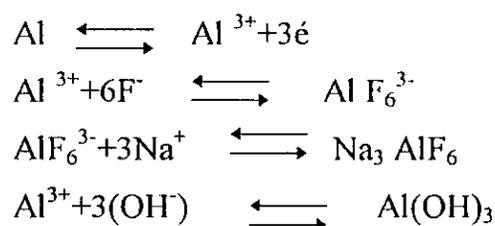
L'aspect non polluant qu'offre l'énergie électrique, a permis ces dernières années d'introduire des techniques électrolytiques dans le domaine de domaine des eaux.

La réduction de la teneur en fluor par électrolyse, utilisant des électrodes en aluminium a été mise au point pour la première fois par LING MING [7] et ses collaborateurs.

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

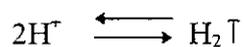
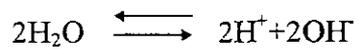
Quand une anode en aluminium est placée dans de l'eau contenant des ions fluorures, (figure II-1), les réactions chimiques mises en jeu peuvent s'écrire:

* Réction à l'anode



*** Réaction à la cathode**

Au niveau de la cathode, il y a dégagement d'H₂:



Les fluorures se trouvent en fin d'électrolyse sédimentés sous forme de AlF_6Na_3 ou sous forme d'autres complexes contenant l'ion AlF_6^{3-} .

L'élimination des fluorures dans ce cas est économiquement intéressante du point de vue de consommation d'aluminium.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIE

1. BIVER C. et DEGOL A.
Epuraton physico-chimique des effluents par le chlurure de calcium. La technique l'eau et l'Assainissement, 428/429, Aout/Septembre 1982.
2. ROBOT C., MERRIN J. et WILLIAM H.
Handbook of Chemistry and Physics, 68th edition 1987-1988.
3. DESJARDINS R.
Le traitement des eaux, édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, CANADA 1988.
4. MOUZUONIE 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. BAHATACARYYAD., 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 by adsorption. Florid.
71(10), p54-63. October 1979.
7. LIG MIN, SUN RUI et ZHUNG J.
Elimination of excess fluride in potable water with coocervation by electrolysis using and aluminium anode Institute of Environmental Science, Univ. CHINA and TOKYO.
1990.

Chapitre .III.
Utilisation de
l'électrodialyse

III.1 PRINCIPE DE L'ELECTRODIALYSE

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous dans les eaux saumâtres provenant habituellement des nappes souterraines et contenant le plus souvent 2000-10000 mg/l de matière dissoutes.[1]

L'électrodialyse repose sur la mise au point et l'utilisation des membranes imperméable à l'eau et sélective pour les ions. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique. Pour former un électrodialyseur, on place dans un bac, des membranes anioniques en alternance avec membranes cationiques. Lorsque la 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-1, durant leurs chemins, les anions traversent les membranes anioniques et les cations traversent les membranes cationiques. en même temps, lorsque les anions rencontrent une membrane cationique ils seront arrêtés et la même chose se passe pour les cations une fois qu'ils rencontrent une membrane anionique, 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 noter que les compartiments concentration et dilution sont aussi disposés en alternance à l'intérieur du bac.

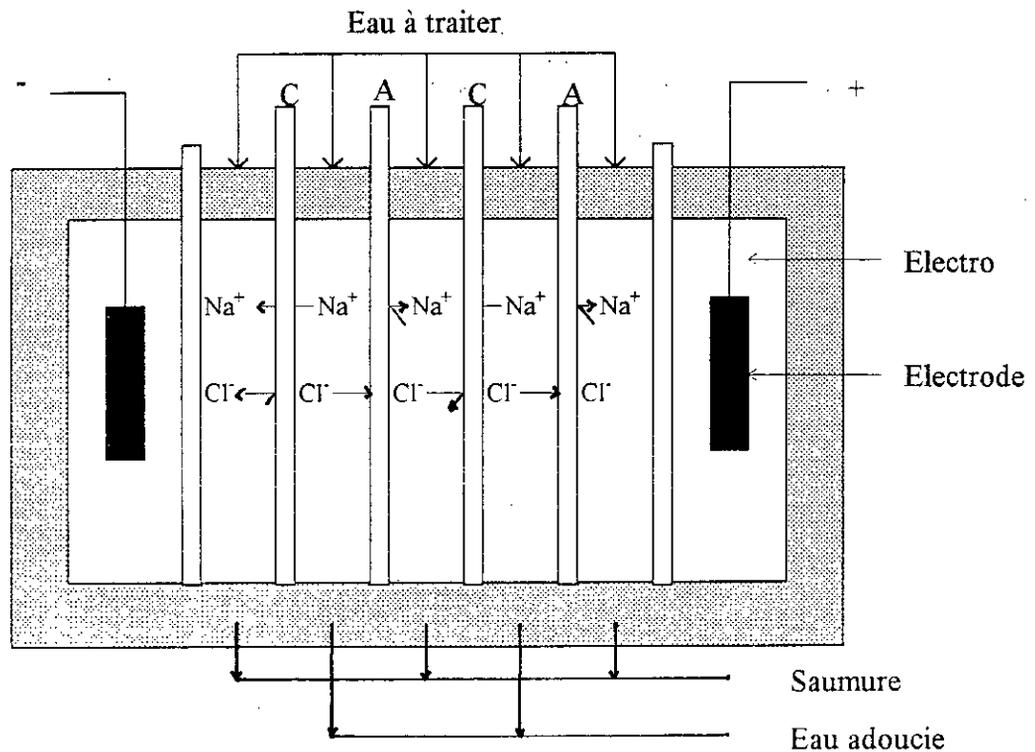


Figure III-1: Schéma de principe d'un électrodialyseur [1]

III-2 LES MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE

Les membranes utilisées en électrodialyse 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 permselectives, ou membranes échangeuse d'ions. En effet, toutes les membranes à exclusion ionique sont caractérisés par la présence de groupements ionisés. Le signe 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 homo polaires comportant des groupes ionisés tous du même signe, dites anioniques lorsqu'elles laissent passer les cations.

Les membranes bipolaires qui apparaissent maintenant dans la pratique industrielle peuvent être considérées comme deux feuilles accolées, d'une anionique, l'autre cationique. Elles permettent la dissociation de l'eau en ses sels [1.2.3.4].

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 membrane parfaitement sélective est égale à l'unité. En fait, il est plus exacte de mesurer l'augmentation de la valeur ^{dans la membrane par rapport} en solution. C'est pourquoi l'on a coutume de définir la sélectivité d'une membrane par la relation:

$$\Psi = \frac{t'-t}{1-t} \quad [1]$$

- 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 pour $t'=t$ à 1 pour $t'=1$

- 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 est définie par:

$$r_M = \rho_M \cdot e \quad [1]$$

- Avec:
- r_M : Résistance électrique spécifique de la membrane.
 - ρ_M : Résistivité électrique de la membrane.
 - e : Epaisseur de la membrane.

III.3 ARCHITECTURE DES ELECTRODIALYSEURS

Un électrodialyseur est constitué par un empilement de membrane alternativement anioniques et cationiques, 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 unitaire par module doit être assez élevé de manière à minimiser les pertes d'énergie aux électrodes d'une part, et de l'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'électrodialyseurs sont de deux types:

- **Les électrodes métalliques**: constituées par un métal de base le titane et recouvert avec du platine et/ou d'oxyde ruthénium, elles sont caractérisées par une longue durée de vie, mais elles se corrodent rapidement.
- **Les électrodes en graphites**: elles sont de moindre coût et de durée de vie plus faible. Leur emploi est indiqué quand à la présence des produits corrosifs. [1]

III- 4 FONCTIONNEMENT D'UN ELECTRODIALYSEUR

Un électrodialyseur est conçu pour fonctionner suivant un des trois modes de fonctionnement usuels:

III-4-1 Procédé discontinu

Dans ce procédé, l'eau brute à dessaler est stockée dans un réservoir où un groupe électrogène 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-2 a , illustre le mode de fonctionnement dans ce type de procédé.

Les avantages présentés par ce procédé sont:

- Il permet de traiter une eau à n'importe quelle salinité;
- Il permet 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-dessous 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.4.2 Procédé continu

Dans ce procédé, appelé aussi procédé de 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 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 même conditions (concentrations différentes) et la variation de la salinité d'entrée entraîne une variation de la salinité à la sortie. Figure III-2b.

III.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 densité de courant limite et par la suite une augmentation de la surface de membrane pour une production donnée. Figure III-2c [1].

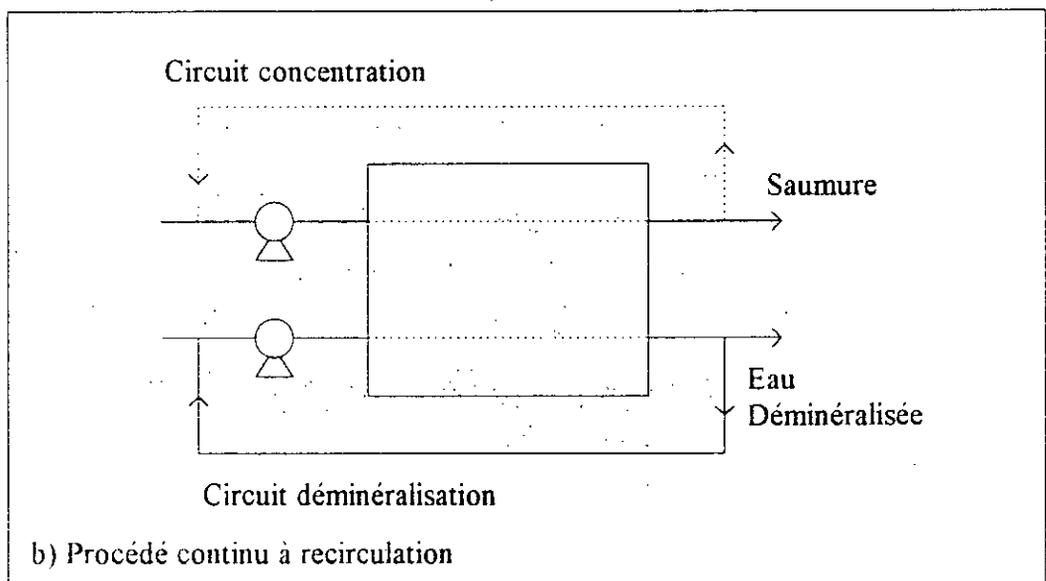
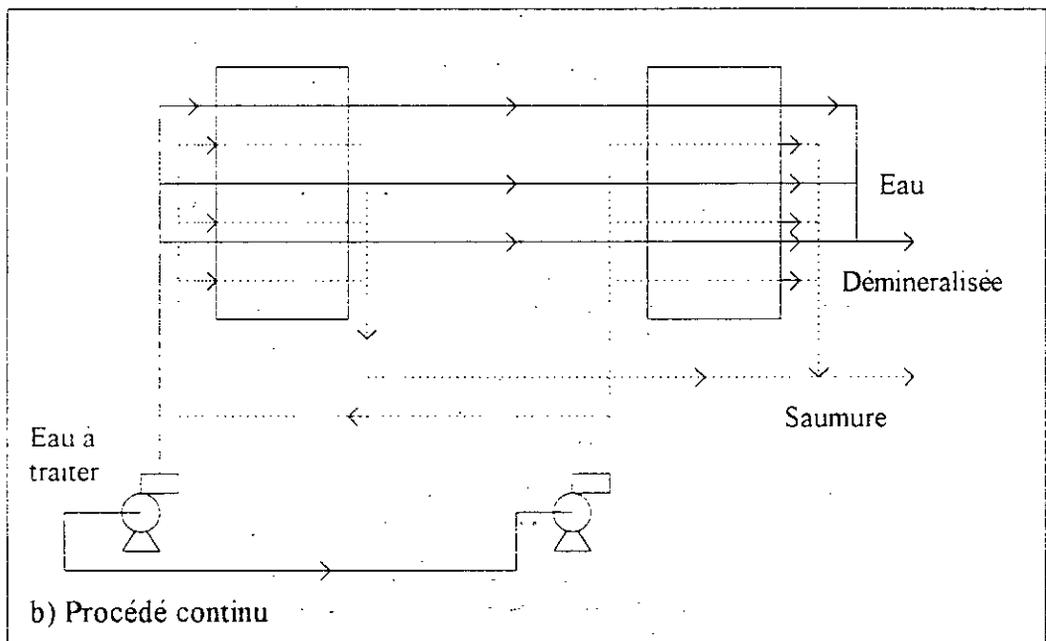
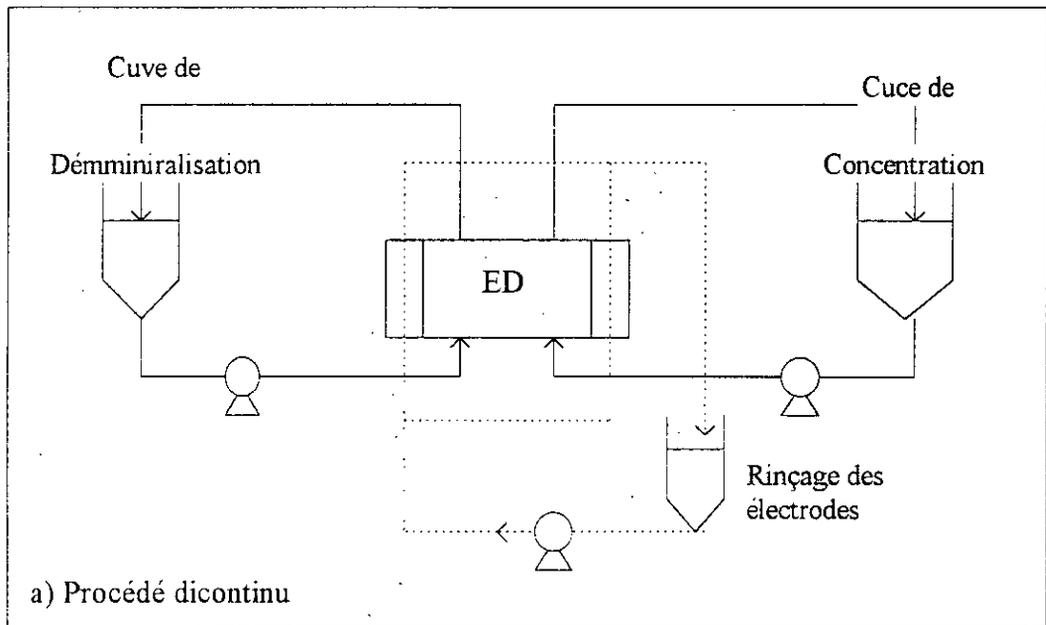


Figure III.2 différents procédés de fonctionnement d'un électrodialyseur

III-4-4 rendement faradique

Le rendement faradique d'un électrodialyseur est la fraction de courant utilisée pour transférer anions et cations du circuit dilué vers le circuit concentré. [5]

Dans la pratique ce rendement peut être exprimé ainsi:

$$R_F = \frac{\text{équivalents réellement transférés}}{\text{équivalents théoriquement transférés}}$$

ou :

$$R_F = \frac{N \cdot F}{n Q}$$

Avec:

N= quantité de matière transférées.

F= la constante de faraday = 96500 cb.

n= nombre de cellules.

Q= quantité d'électricité mise en jeu (I.t).

Ce rendement résulte:

- De l'imparfaite sélectivité des membranes.
- De l'existence de courts-circuits électriques se produisant dans les conduites de distribution des fluides.

III-4-5- Phénomènes accompagnant l'électrodialyse:

Le flux total des ions à travers les membranes, apparaissant au moment de l'électrodialyse peut être observé comme la somme de 3 effets [6].

- Du gradient de concentration (diffusion).
- Du gradient de potentiel (migration).
- De l'écoulement de la solution (convection).

III-4-5-1- Polarisation primaire

Le profil de concentration schématisé sur la figure III-3-1 s'établit dans un électrodialyseur lors du passage courant.

Ces variations sont dues aux différences des nombres de transport des ions dans les membranes et les solutions respectivement. Ainsi, pour une membrane présentant bonne

perméabilité $F_i^{(*)}$ est nettement supérieur à F_i . Il en résulte alors, un enrichissement de la solution en amont de la membrane et un appauvrissement en aval (par rapport au sens de circulation des ions).

Ce phénomène s'explique par l'établissement d'un état stationnaire caractérisé par un gradient de concentration entre la valeur C_0 à l'interface solution - membrane, établi sur l'épaisseur d de la couche de diffusion.

A l'équilibre, nous pouvons appliquer la relation de NERST-FICK:

$$\frac{D_i(C - C_0)}{d} = \frac{J}{F}(t'_B - t_B)$$

où: D_i = coefficient de diffusion des ions en solution

d = épaisseur de la couche de diffusion.

f = constante de faraday.

t_B, t'_B : nombre de transport de l'ion dans la solution et dans la membrane respectivement.

j = densité du courant. [A/m^2]

(*) : F_i, F_i' : flux de diffusion dans la solution et dans la membrane respectivement.

Ainsi ce gradient de concentration $\frac{C - C_0}{d}$ constitue le phénomène de polarisation [7]

III-4-5-2 courant limite

La polarisation de concentration décrite ci-avant est dite totale quand la concentration à l'interface solution membrane devient nulle.

L'intensité correspondante à cet état est appelée: Intensité limite.

La densité limite du courant s'exprime alors de la manière suivante:

$$i_{lim} = F \cdot \frac{D_i C}{d(t'_B - t_B)}$$

(D_i, F, C, t'_B, t_B définis précédemment)

Pour mettre en évidence et mesurer l'intensité limite qui traverse un empilement on trace la courbe $I=F(U)$

- Dite courbe polarisation.

U : tension appliquée aux électrodes

I : courant correspondant.

On observe alors sur la courbe III-4- trois régions

Région 1: Une droite : la pente rend compte de la somme des résidus interne de l'empilement.

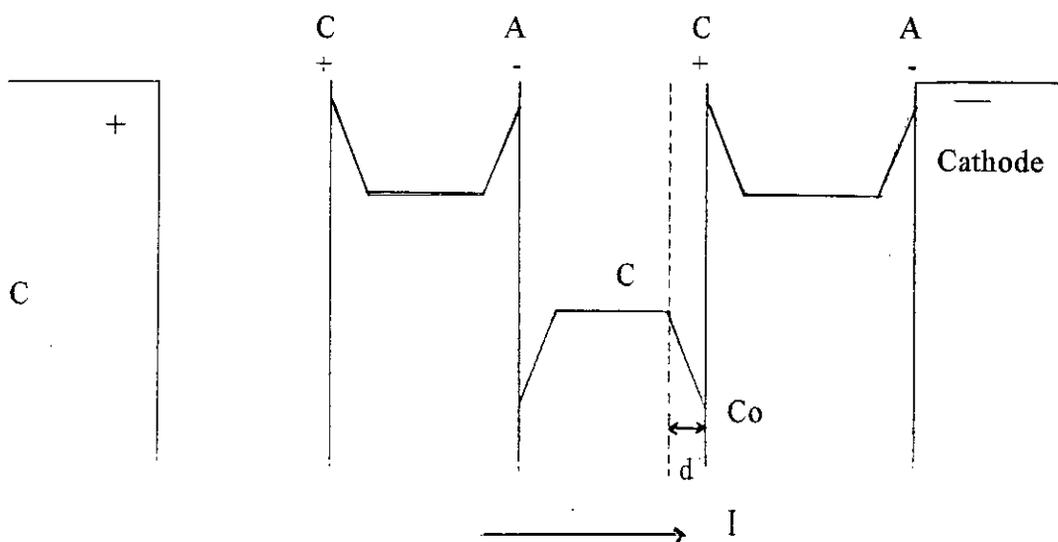
- L'empilement répond à la loi de Ohm : $U=RI$.

Ces résistance sont celle des membranes, de l'électrolyte et de la polarisation de concentration.

Région 2: Un palier: la valeur de ce palier correspond au courant limite.

Région 3: Une nouvelle croissance due à une conduction des ions H^+ et OH^- provenant de la décomposition de l'eau.

Dans cette zone, l'apparition d'importantes variations de pH engendre de graves perturbations (précipitation d'hydroxyde.....) le dépassement de I_{lim} entraîne alors une forte consommation de l'énergie et réduit la durée de vie des membranes.



Co: Concentration à l'interface solution-membrane.

C: Concentration dans la solution.

d: épaisseur de la couche de diffusion.

I: courant électrique.

Figure III-3 profil de concentration dans un électrodialyseur.

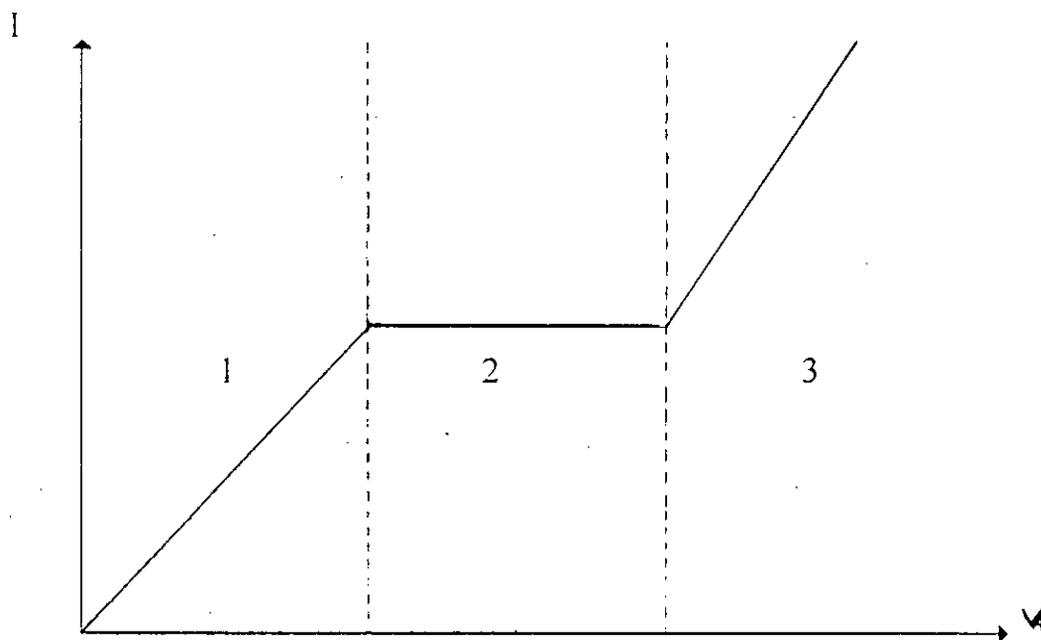


Figure III-4 Courbe de polarisation.

III-4-6 Problèmes de prétraitement:

L'électrodialyse présente l'avantage de ne pas nécessiter de prétraitement important:

a) Du point de vue matières en suspension: une préfiltration sur filtre à sable ou filtre à diatomées suffit en général.

Il est toutefois prudent de prévoir en sécurité une filtration sur cartouches aux environs de 50 microns.

b) Du point de vue éléments entartrants: (Ca, Mg): il faut éviter en électrodialyse, comme dans tout autre procédé de dessalement de fonctionner dans les conditions de précipitation de composés tels que CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou CaSO_4 .

III-4-7 Influence de quelques paramètres sur le traitement par électrodialyse:

Les paramètres 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 sonde caustique, peut entraîner des corrosions au niveau des canalisations, ainsi, il est recommandé d'utiliser le nettoyage à contre courant par inversion de polarité.
- Plus la salinité d'une eau augmente, plus l'énergie dépensée est importante et les frais de traitement sont élevés.
- 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, plus I_{lim} sera élevé, plus la capacité sera importante.

III-4-8 Problèmes accompagnant l'électrodialyse:

A) Polarisation secondaire:

On désigne ainsi la formation irréversible de dépôt solide qui dégrade les performances des membranes.

Les causes de ces dépôts sont multiples:

- Le phénomène de précipitation conduit à une augmentation de pH de l'électrolyte en contact avec la membrane, plus précisément au sein de la couche limite, ce qui provoque souvent un colmatage
- Précipitation de sels par dépassement des produits de solubilité.
- Le traitement de solutions complexe, en particulier contenant de grosses molécules organiques anionique pose un grave problème, de sorte qu'au cours de leur chemins sous l'action d'un champ électrique, les molécules viennent obstruer les membranes de façon pratiquement irréversible.
- L'existence de zones appauvries en ions du soluté au voisinage des membranes contenant diluât peut provoquer une augmentation locale de la concentration soit en ions H^+ , soit en ions OH^- .

Ces variations de pH conduisent alors à la formation de dépôts d'hydroxydes sur les membranes. [8]

B) L'électroosmose:

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

III.4.9 Application de l'électrodialyse

L'électrodialyse peut être utilisée pour réaliser des opérations plusieurs dans différentes industries. Ainsi, dans le traitement de l'eau de mer ou saumâtre, elle a reçu des application pour réaliser 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 de raisin. Aussi, l'utilisation de l'électrodialyse dans la déminéralisation du lactosérum qui été 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 application de l'électrodialyse dans la purification de produits non ionisés.

Dans le domaine 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 de diverses opérations de traitement de surface, surtout dans les sites où l'eau est coûteuse et les contraintes de luttés antipollution sont très sévères. La récupération des sels est dans la majorité des^{cas} associée à ce recyclage. [8,9,10]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. AROUA A.
La technologie appropriée de déminéralisation de l'eau potable.
2. PORTER M.C.
Membrane filtration, Reaseach and Développement
Nucleopore Corporation, Pleasanton, California 1978.
3. APTEL P.
Les procédés de séparation par membrane.
La Houille blanche. Revue internationale de l'eau, N° 718, 1986.
4. COHENT
Nouvelles membranes perfluorées pour la récupération et la reconcentration des acides par des procédés électromembranaires.
8e exposition et congrès de la filtration et des techniques de séparation, du 18 au 28 octobre 1988 paris
5. M. CLIFTON
Transfert de matière aux interfaces mambrabe-fluide colloque d'hydrotechnique
20/21 novembre 1985.
6. BENAÏM R.
Technique à membrane et précédés propres.
I-D Environnement et Technique N° 93, février 1990.
7. BONNIN E.
Opérations unitaires: Electrodialyse. Technique de l'ingénieur J 2840.
8. CLIFTON M.
Transfert de matière aux interfaces membranes-fluide.
La Houille Blanche, Revue Internationale de l'eau, N° 718, 1986.

Chapitre .IV. Partie expérimentale

Choix de la méthode:

Les technologies propres constituent à l'heure actuelle le plus sûr moyen de réconcilier écologie et économie dans le domaine de traitement des eaux.

Ces technologies, souvent procédés à membrane ont connu aussi au cours des vingt dernières années un véritable essor dans de nombreux secteurs industriels agro-alimentaires, textile et chimie elles se caractérisent en effet par leur aptitude à clarifier, concentrer et séparer de façon continue et automatisable [4].

Ainsi au cours des 25 dernières années, les industries qualifiées ont conçu des systèmes d'électrodialyse pour la détermination des eaux saumâtres dans la manière la plus économique et dans les conditions climatiques et géographique les plus variés.

Des installations automatisées ont été élaborées en vue d'optimiser ce rendement de minimiser l'entretien et l'intervention des techniciens.

L'application de ce procédé sera retenue et exploitée au cours de ce travail étant donné les avantages qu'il présente: [5]

- Nul besoin de produits chimiques pendant le fonctionnement.
- Nul besoin des chauffage de régénérant chimiques.
- Stabilité des membranes, malgré la variation de l'eau d'alimentation allant jusqu'à 43°C.
- Suivant la nature des électrodes, offre de possibilité de polarité pour prévenir de l'entartrage.
- Récupération maximale de l'eau traitée jusqu'à 94%. [5]
- Coût d'exploitation et d'entretien réduits au minimum.
- Fonctionnement à basse pression et à faible puissance électrique.
- pH en continu 2 à 9.

Introduction:

L'objectif de ce travail est d'étudier les différents paramètres permettant une élimination optimale et économique des ions fluorures par électrodialyse.

Ainsi, à partir d'une eau synthétique reconstituée en laboratoire, on se propose d'effectuer une défluoruration en utilisant deux types d'électrodialyse:

- L'un à 3 étages (à inversion).
- L'autre à 4 étages.

L'eau traitée est similaire à celle de la région de TAMELLAHT (TOUGGOURT) présentant une forte teneur en fluorures (voir annexe). Afin d'optimiser ce procédé de traitement, nous avons effectué les essais en deux étapes.

Au cours de la première, nous déterminerons le courant limite de l'électrodialyseur.

Par la suite, nous étudierons l'influence de certains paramètres affectant ce procédé à savoir, la densité de courant et le potentiel.

Après détermination de ces paramètres de fonctionnement, c'est la concentration de la saumure qui sera mise en oeuvre dans une deuxième étape.

De ce fait, il sera donc impératif de prendre en considération les problèmes accompagnant la technique, à savoir le colmatage des membranes (polarisation secondaire) et l'électroosmose.

L'approche économique étant liée à cette deuxième partie.

IV.1. DOSAGE DU FLUOR

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

La méthode la plus couramment utilisée est le dosage par électrode ionique spécifique. Celle-ci présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape préliminaire de séparation de fluor des autres éléments (chlorure, fer, phosphate.....) susceptible de conduire à des interférences.

Méthode ionique spécifique

1. Principe de la méthode

La mesure de l'activité ionique du fluor dans les conditions expérimentales bien définies de concentration en ions, de pH et de complexant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'eau.

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 LaF_3 .

Le principe du dosage est de déterminer le potentiel de la membrane qui exprime la différence de potentiel existant 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 NERST:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln a_F -$$

$$E = E_0 - 2,3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log a_F -$$

E: Potentiel mesuré à l'électrode.

E_0 : 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.

Concentration = $\frac{\text{activité}}{\sqrt{\gamma}}$ avec $\gamma = \text{Coef. d'activité ionique.}$

$$E = E_0 - 2,3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log [F^-]$$

Le potentiel E est donc fonction de la concentration des ions fluorures.

2. Caractéristiques de l'électrode spécifique:

- Limite de sensibilité de l'ordre de 0,001 mg/l.
- Le temps de réponse est de 1 à 2 mn pour les concentrations relativement élevées. (supérieur à 0,1 mg/l) mais peut atteindre 10 à 15 mn 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 réétalonnages réguliers de l'électrode.

3. Conditions opératoires pour les mesures:

• Température

Du fait de son existence de manière prépondérante dans l'équation de NERST. Les dosages des échantillons et des solutions étalons doivent donc se faire à la même température.

• pH

Les ions OH^- présents dans la solution répondent de la même manière que les ions F^- , donc pour un $pH > 8$, il y a interférence entre F^- et OH^- .

- Pour des $pH < 4,5$, les ions H^+ complexent les ions fluorures sous forme de $H.F.$ 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 peu 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^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , La^{3+} ,). Ces derniers sont susceptibles de fausser les résultats de dosages.

Pour lever le gêne de ces ions, on les complexé à l'aide de mélange tampon dit TISAB (voir annexe).

Courbe d'étalonnage

A partir de la loi de NERST, on mesurant les potentiels d'activité des différentes solutions dont les concentration en ions fluor sont connues, nous pouvons construire une courbe d'étalonnage semi-logarithmique.

$$E = F(\log [F^-])$$

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

Sous réserve que le coefficient d'activité demeure inchangée pour toute les concentrations, le graphe est une droite de pente $-2,3 \frac{RT}{F}$

La pente obtenue lors des mesures effectuées a alors pour valeur -59,49. -Figure 1-

IV.2. DEFLUORURATION EN UTILISANT UN ED DE TYPE P1

Afin d'étudier l'effet de la densité de courant, du potentiel sur l'élimination du fluor par ED, nous avons opté pour l'électrodialyseur de type P1 à inversion, dont le principe de fonctionnement est le suivant:

IV.2.1 Caractéristiques *et* principe de fonctionnement

L'électrodialyseur utilisé comprend trois compartiments:

- Le bac de produit où l'on place la solution à traiter (1,5 l).
- Le bac saumure où se concentrent les sels (1,5 l).
- Le bac électrolyte qui contient les deux électrodes (1,5 l).

L'appareil aqualyser à inversion comporte par ailleurs une succession de membranes homopolaires anioniques et cationiques, deux électrodes et un générateur de courant.

- Le nombre de cellules dans l'empilement est de **20**.
- L'épaisseur des cellules est de 0,35 mm.
- La surface utile est de 1,880 cm².
- Les pertes de charges sont de 0,6 bar.

Le débit nominal traversant un compartiment est de 100 l/h.

Les paramètres courant et potentiel peuvent être fixés à l'aide d'un potentiomètre de type PRT20-2X.

Il débite une intensité maximale de 3 ampères et tension de 30 V.

Il est relié aux plaques extrêmes de l'électrodialyseur constituant les électrodes.

La caractéristique la plus intéressante de ce type d'ED est le nettoyage par inversion de polarité qui ne nécessite aucun produit chimique.

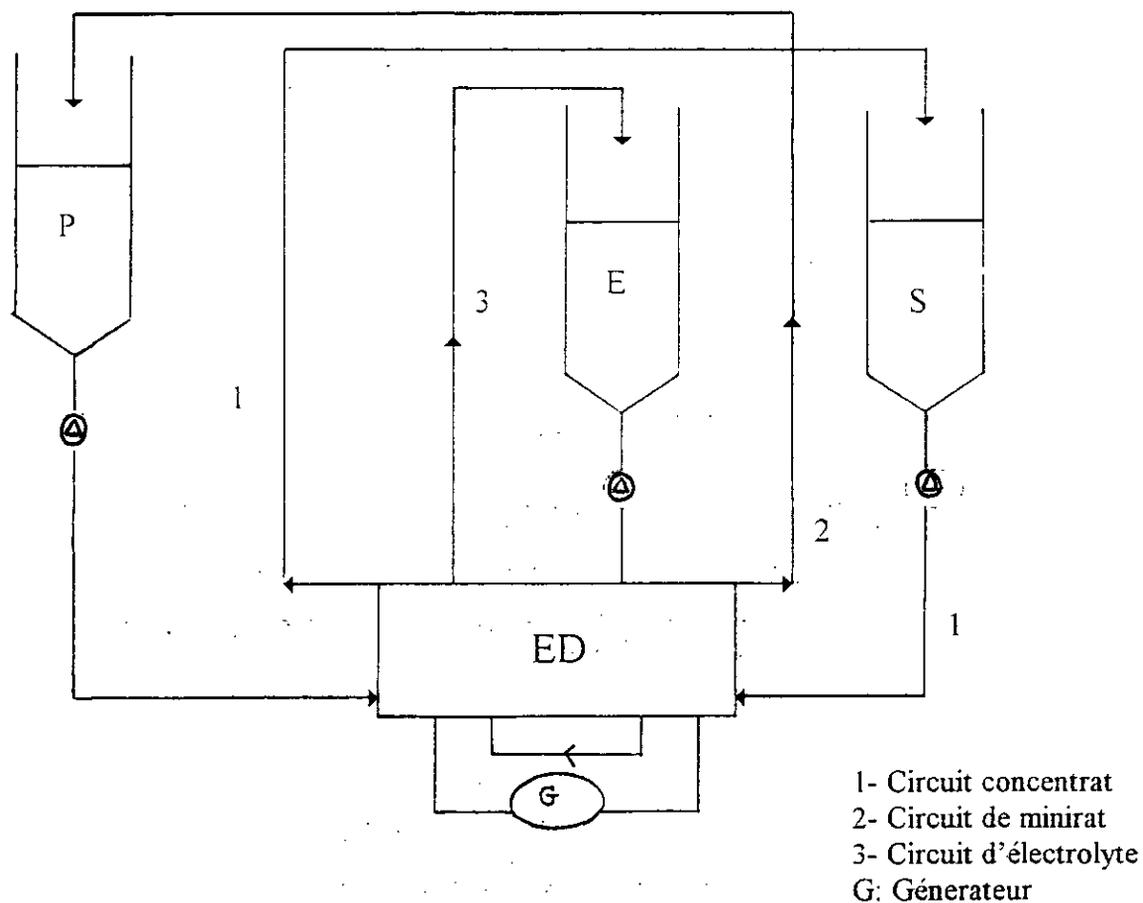


Schéma N° 1: principe de fonctionnement de l'EDP1

IV.2.2 Mode opératoire:

Pour mettre en oeuvre une manipulation de défluoruration on procède d'une manière générale comme suit:

- On place au début de chaque manipulation 1,5l d'eau à traiter dans le bac produit 1,5l de solution à 14,1g/l de Na_2SO_4 dans l'électrolyte et 1l de solution à 4g/l de NaCl dans le bac saumure.

Pendant le déroulement de chaque expérience, à intensité constante ou à potentiel constant, on suit l'évolution en fonction du temps de la conductivité, du pH et de la teneur en fluor dans le bac produit.

Remarque:

1. L'électrodialyseur est muni d'un dispositif permettant de fixer et de contrôler le débit du diluât et du concentrât.

- Le débit du diluât sera maintenu à 100/h.

- Le débit du concentrant sera maintenu à 100 l/h.

2. La conductivité est mesurée directement par un conductimètre de type OSK.

- La concentration en fluor est obtenu par comparaison avec la droite d'étalonnage de l'électrode spécifique à fluor.

IV.2.3 Détermination du courant critique:

Dans tous les procédés de séparation par membrane, la concentration de la solution traitée est modifiée à l'interface membrane-solution. C'est ce phénomène que l'on appelle « polarisation de concentration ».

Dans beaucoup de procédés, la polarisation ne présente qu'une légère complication, mais dans certains d'entre eux tel que l'électrodialyse, c'est ce phénomène qui limite la productivité des installations.

La polarisation peut aussi constituer la première étape vers le colmatage c'est à dire la formation de dépôt sur la membrane, qu'au cours du temps réduit progressivement l'efficacité du système. [6]

Pour cela, nous avons mesuré sur le compartiment de dilution l'intensité I du courant qui la traverse en fonction de la tension V appliquée à la cellule.

Les résultats obtenus sont:

E(V)	1	3	4,5	10	15	20	25	30
I(mA)	0	0,25	50	1,75	300	450	550	700

30V est la tension maximale que peut débiter potentiomètre. Ainsi dans la gamme qu'il présente, il n'y a aucun risque de dépassement du courant limite.

- En général la détermination pratique de l'intensité I_{lim} peut se faire en portant sur le graphique la quantité V/I en fonction de $1/I$.

Cette méthode est généralement plus précise que celle à partir de la courbe $I=f(V)$.

IV.2.4 Influence de la densité du courant:

La densité de courant est l'une des plus importantes variable affectant la vitesse d'élimination du fluor.

L'étude de ce paramètre est donc d'une grande utilité.

Pour ce faire, nous avons maintenu le long de l'expérience le volume de traitement, le débit de circulation, la concentration initiale constante et fixé le temps de traitement à 45 mn.

La variation de la valeur densité de courant est réalisé en faisant varier l'intensité du courant imposé.

Pour chaque valeur de la densité du courant, nous avons suivi l'évolution de la concentration, de la conductivité et du pH dans le compartiment diluât en fonction du temps.

Les résultats obtenus seront représentés dans les tableaux [1,2,3,4].

De ces résultats, nous avons tracé les courbes: concentration en fonction du temps.

Ainsi, nous avons déterminer sur chacune de ces courbes, le temps nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1mg/l.

$[F^-]=1\text{mg/l}$ concentration idéale d'ion F^- requise dans l'eau.

IV.2.5 Influence du potentiel

De la même manière que précédemment, nous avons suivi l'évolution de la concentration en fluor du diluât au cours du temps, à différentes valeurs de potentiel maintenues constantes.

Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux [6,7,8].

IV.2.6 Interprétation des résultats

IV.2.6.1 Différence de potentiel et courant:

Les bornes de l'appareil reliés à une source de courant continu nous permet d'opérer à potentiel constant ou à intensité constante lors de la défluoruration.

Ce générateur de courant continu délivre un potentiel maximal de 30V et une intensité maximale de 5A.

Il convient donc de remarquer que tout au long de l'opération, le compartiment produit s'appauvrit en ions au bénéfice du compartiment saumure.

La loi de variation de la concentration C en fonction du temps est de la forme:

$$C = C_0 - K \mu i t \quad [4]$$

C_0 : Concentration initiale.

i : Densité de courant.

K : Constante de vitesse.

μ : Rendement. FAAMBIQUE

Par la suite, l'augmentation de la résistance du compartiment diluât au cours du temps, se traduit par une augmentation importante de la résistance au passage du courant.

Ainsi, dans le cas de l'électrodialyse à intensité constante, donc lorsque la quantité d'ions extraits du diluât est maintenue constante (Fig. 3) la tension augmente au cours du temps. La figure 4 illustre bien le phénomène lors de l'élimination du fluor à ($I=350$ mA).

Dans ce cas la tension stagne à 15V lors des 5 premières minutes puis augmente verticalement à la fin de l'expérience. Toute fois la différence de potentiel appliquée au bornes de l'électrodialyseur ne peut en aucun cas dépasser le maximum permis par le générateur de tension. Au cours de la défluoruration, pour être sûr de ne pas atteindre le courant limite, on adapte la tension pour ne pas dépasser 80% de I_{lim} . [6]

Ainsi I_{lim} dépendant des conditions d'apports de matière à l'interface solution-membrane, plus il sera élevé, plus la capacité d'extraction sera importante. [9]

Dans notre cas I_{lim} ne pourra pas être atteint, car il dépasse la capacité maximale qu'offre le potentiomètre. Ceci s'explique par la faible minéralisation qu'offre cette eau et des capacités de l'électrodialyseur P1 à trois compartiments.

IV.2.6.2 Elimination à intensité constante

D'après les résultats obtenus, il est évident que pour une même eau de départ, la durée de l'expérience diminue lorsque l'intensité augmente. (la fin de l'expérience a lieu lorsque le potentiomètre atteint son maximum, 30V).

La conductivité décroît linéairement dans toutes les manipulations, ceci appuie le fait que le transfert d'ions par unité de temps se fait d'une manière constante.

A première approche, nous constatons qu'au fur et à mesure que la densité du courant croît, le temps de traitement nécessaire pour avoir une concentration résiduelle en ions fluorures de 1mg/l est plus rapidement atteint.

À une certaine intensité ce temps que l'on nommera temps de séjour restera pratiquement invariable. Ceci nous permettra de déterminer le courant optimal de travail, nécessaire à l'obtention d'un bon rendement énergétique lors de la défluoruration.

IV.6.3 Elimination à potentiel constant:

En fixant le potentiel de l'appareil, le temps de dessalement de la solution peut être prolongé afin d'obtenir un meilleur taux d'élimination de fluorure.

IV.2.7 Conclusion

La première façon d'opérer c'est à dire à potentiel constant plus sûre du point de vue électrique, peut conduire à la longue à une diffusion des espèces formées aux électrodes [4]. Par contre, la seconde façon d'agir fait courir le risque d'atteindre rapidement la capacité maximale du générateur, cependant elle est très rapide et permet d'éviter les diffusions parasites vers le diluât [2]. De ce fait toutes les manipulations qui suivent s'effectueront à intensité constante optimale.

IV.3 CONCENTRATION DE LA SOLUTION SAUMURE

D'un point de vue économique et écologique, nous avons tenté d'étudier au cours de ces essais, l'impact d'une concentration de la saumure sur les performances de l'électrodialyseur.

IV.3.1 Mode opératoire

Afin de minimiser la quantité d'eau à concentrer dans le bac saumure et maximiser le temps de fonctionnement nous avons procédé comme suit:

Au début de chaque manipulation:

1,5l d'eau à traiter est placée dans le bac produit.

1,5l de solution à 14,1 g/l de Na_2SO_4 est placée dans le bac électrolyte.

Par ailleurs, 1l de cette même solution (traiter) est placée dans le bac saumure et y est conservé tout au long des manipulations.

Pendant le déroulement de chaque expérience à intensité constante optimale ($I=350$ mA) et durant le temps de dessalement ts nécessaire à la réduction des fluorures à 1mg/l nous avons suivi l'évolution en fonction du temps de la turbidité dans le concentrât et du volume d'eau dans le bac produit.

Les résultats sont représentés dans le tableau n°9.

IV.3.2 Observation

- La turbidité:

La turbidité du compartiment saumure, croit d'une manière constante en fonction du temps de dessalement. Cependant elle atteint une valeur constante au bout de 2h-30 de traitement.

- Le volume:

Après 3h de traitement le volume concentrât est passé de 1025 ml à 1450 ml.

IV.3.3 Interprétation

1. L'accroissement de la turbidité semble logique, car le transfert de cations tel que: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ à travers la membrane cationique se fait de manière constante au cours du temps.

Il se produit alors dans le compartiment saumure formation de composés insolubles tel que CaSO_4 et MgSO_4 .

Ce phénomène peut donc constituer un risque de colmatage de membranes voir de leur dénaturation au cours du temps.

2. L'augmentation du volume du concentrât n'est autre qu'une diminution de ce dernier dans le bac produit.

Ainsi, il a été possible de mesurer la perte d'eau au niveau du bac produit lors de la 6^{ème} manipulation.

Cette partie représente le passage de 435 ml d'eau des bacs électrolytes et produits dans la saumure après traitement de 6,6l d'eau.

Ceci s'explique par le phénomène d'électroosmose: un transfert d'eau s'effectue à travers les membranes à cause des forces visqueuses ou électrostatiques. [2]

IV.3.4 Conclusion

L'électrodialyse permet d'aboutir, dans les meilleures conditions opératoires, c'est à dire à potentiel constant et en allongeant le temps de déminéralisation, à un bon pourcentage d'élimination du fluor.

Cependant, ce procédé possède deux inconvénients majeurs:

L'électroosmose et le colmatage. En effet en plus des pertes d'eau, le problème de précipitation du sulfate de calcium interviendrait, si on concentrait 6 fois la saumure.

IV.4 DEFLUORURATION PAR ELECTRODIALYSEUR DE TYPE P4

Afin de réduire les problèmes rencontrés précédemment, nous avons opté pour des essais sur un électrodialyseur de type P4 dont le principe de fonctionnement est le suivant:

IV.4.1 Caractéristiques et principe du P4:

1. L'électrodialyseur de type P4 possède une structure identique à celle d'un ED conventionnel.

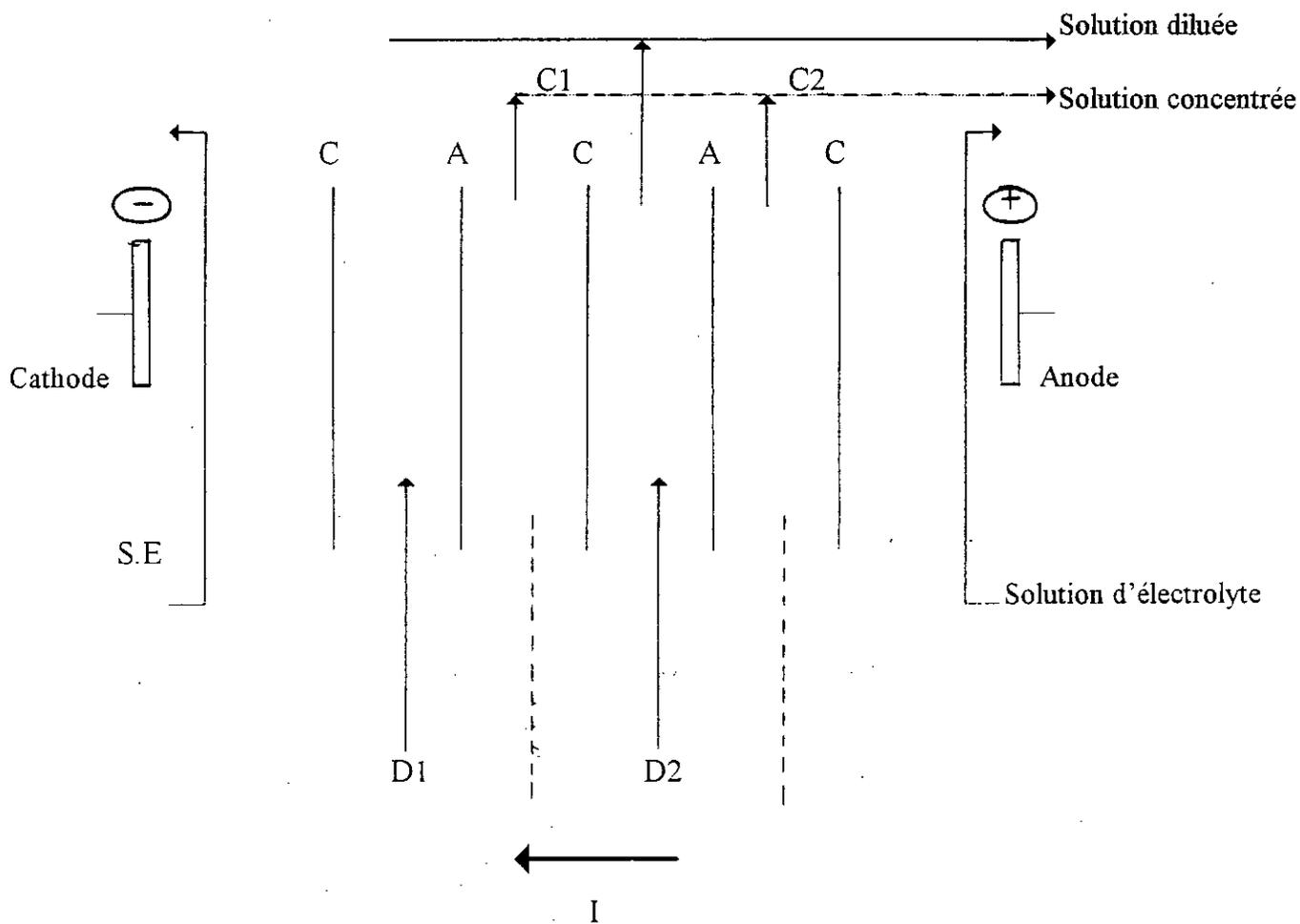
Toute fois, ce dernier comporte quatre compartiments irrigués par quatre circuits séparés, voir (schéma 4).

- 2 circuits dilués D1 et D2.

- 2 circuits concentrés C1 et C2.

Le principe de fonctionnement et la spécificité de ce dernier sont basés sur le type d'empilement des membranes.

Ainsi, le motif élémentaire de l'appareil peut être représenté par le schéma suivant:



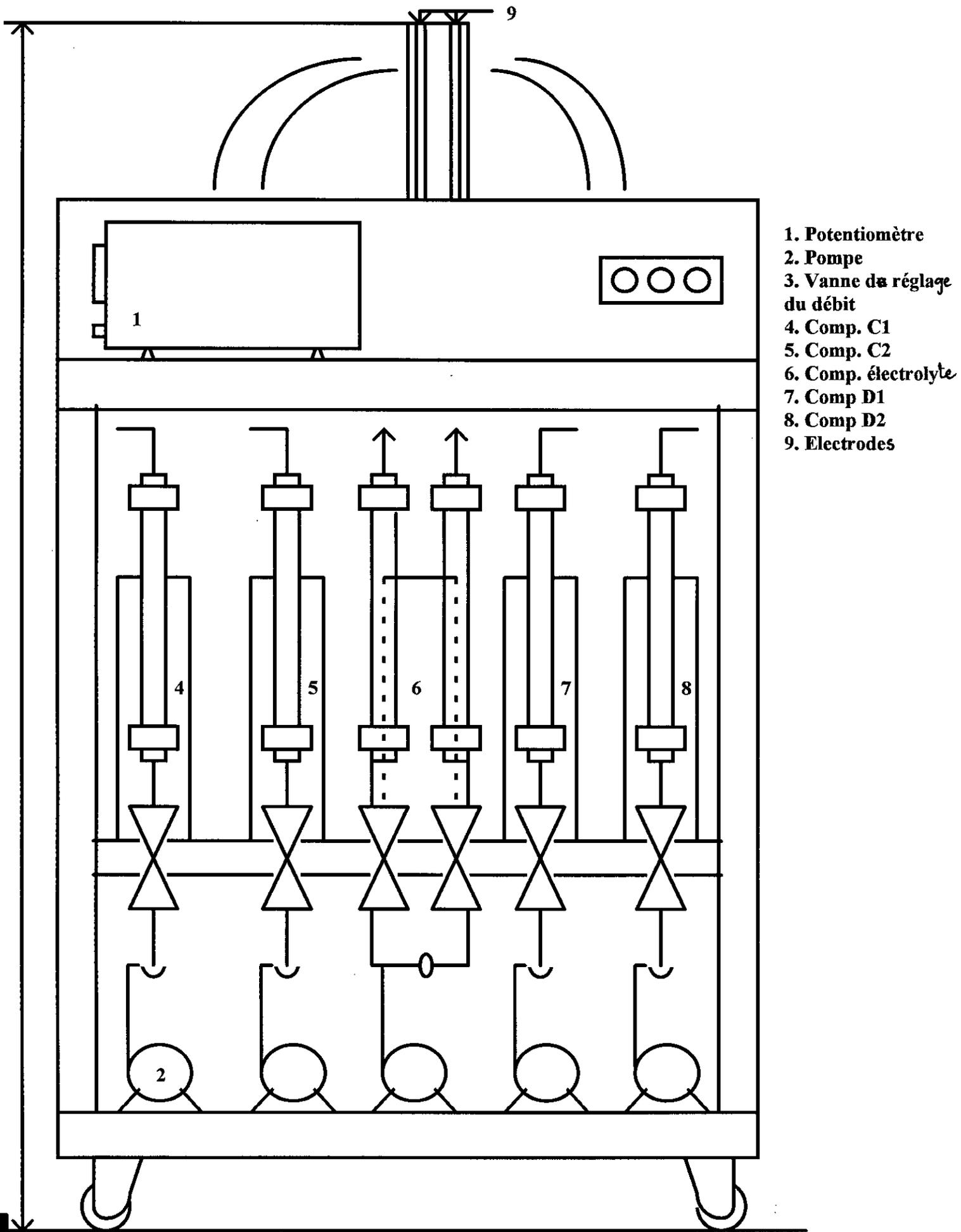
D1: Diluât 1.

D2: Diluât 2.

C1: Concentrât 1.

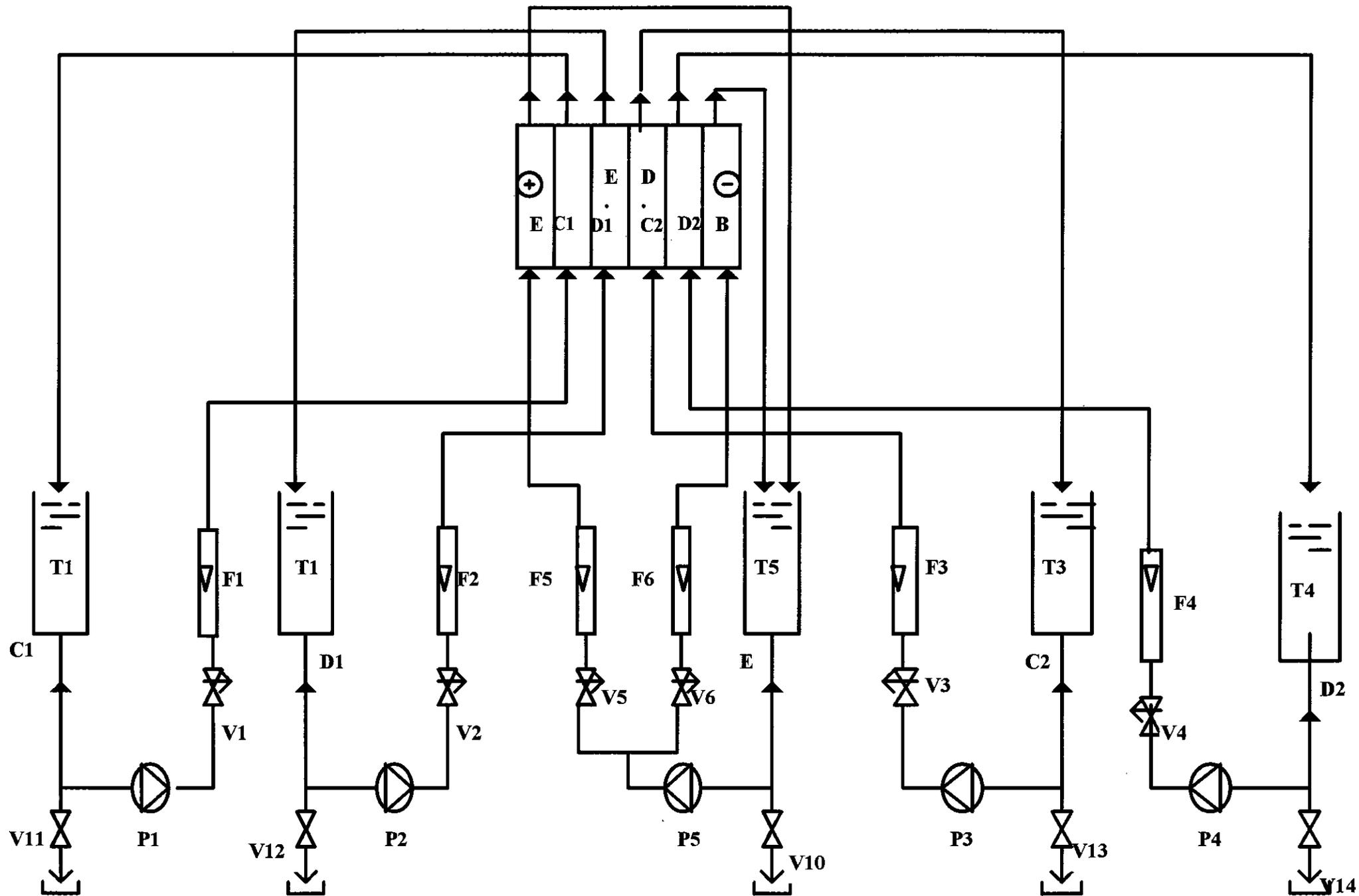
C2: Concentrât 2.

Schéma n°2 : - Cellule de l'ED.P4 -



- 1. Potentiomètre
- 2. Pompe
- 3. Vanne de réglage du débit
- 4. Comp. C1
- 5. Comp. C2
- 6. Comp. électrolyte
- 7. Comp D1
- 8. Comp D2
- 9. Electrodes

Schéma N° 2: L'assemblage général de l'EDP4



Scéma n°4: Diagramme de circulation de l'EDP4

2* L'ED.P4 possède:

- Une alimentation en courant assurée par un potentiomètre débitant:
 - un ampérage maximale de 10 A.
 - une tension maximale de 35 V.
- Membrane cationique de type: 5CR2 - 7cm x sb
Membrane anionique de type: 10 AM x sb
de surface active de 2 dm²
- 5 cellules à quatre compartiments.
- Electrodes:
 - Anode en titane platiné
 - Cathode en ~~inox~~
- 5 Réservoirs de 1.9l de capacité dont:
 - 4 pour les produits.
 - 1 pour les électrodes.
- 6 débitmètres et 6 pompes.

Le schéma 3 illustre l'assemblage général des différentes composantes de l'ED.P4.

Ainsi, le pilotage de cette installation, consiste en la mesure et le contrôle des variables suivantes:

- La tension aux bornes, et le courant circulant dans chaque module.
- le débit diluât et des concentrats.
- La conductivité des solutions dans les différents compartiments.
- Les concentrations du diluât et éventuellement du concentrât à la sortie.

IV.4.2 Détermination des paramètres de fonctionnement de l'ED.P4:

Les caractéristiques de l'EDP4 étant différentes de celles de l'EDP1; la détermination des paramètres de fonctionnement à savoir:

courant limite et courant optimale est donc nécessaire

IV.4.2.1 Détermination du courant limite:

Au début de la manipulation sont placés:

- 1,5l d'eau à traiter dans les compartiments D1 et D2.
- 1,5l de solution de NaCl à 4 g/l dans les compartiments Ca et C₂.
- 1,5l de solution de Na₂SO₄ à 14,1g/l dans le compartiment électrolyte.

Après la mise en marche de l'appareil, nous avons mesuré l'intensité du courant I traversant la cellule en fonction de la tension appliquée.

Les résultats obtenus sont:

I(mA)	100	200	240	250	260	300	380	450	500
U(V)	4,2	8,8	12,6	19	20	21,8	25,8	30,5	35

Ainsi, d'après la figure 6, représentant $I=f(U)$ nous pouvons déduire que le courant limite est de 240 mA.

IV.4.2.2 Détermination du courant optimal:

En procédant de la façon que lors de l'utilisation de P1, nous avons suivi l'évolution de la concentration du fluor dans le compartiment D2 à différentes valeurs du courant maintenues constantes.

Les résultats de cette expérience sont représentés dans le tableau 10.

Ainsi, de la figure 8 correspondante nous pouvons conclure que le courant optimal à la réduction de 4,8 mg/l de F⁻ est de 150 mA.

Le temps de séjour correspondant est alors 30 mn.

IV.5 CONCENTRATION DE LA SAUMURE

Une fois les paramètres établis, l'étude de l'impact de la concentration de la saumure est la suivante:

IV.5.1 Mode opératoire:

Au début de chaque manipulation 1,5l d'eau à traiter est introduite dans la bac diluât D2.

Par ailleurs, un volume constant de solution est placé dans les autres compartiments C1, C2, D1 et y sont conservés tout le long des trois manipulations:

- Ainsi:
- 1l de solution NaCl à 1M dans C1.
 - 1l de solution NaCl à 1M dans C2.
 - 1l de solution NaCl à 1M dans E.

Pendant le déroulement de chaque expérience à intensité constante optimale ($I_{op}=150mA$) et durant 30 mn, nous avons suivi l'évolution de la conductivité et de la turbidité des différents compartiments en fonction du temps.

Par ailleurs, sachant que la minéralisation globale d'une eau peut être estimée rapidement par la formule suivante:

Somme des anions ou cations [meq/l] = 10 x conductivité à 20°C [2], nous pouvons alors suivre l'évolution de ce paramètre au cours du temps dans la saumure.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 11.

IV.5.2 Interprétation des résultats

a) Conductivité

- Sachant que la conductivité est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes. Nous pouvons alors de ce fait expliquer l'augmentation de ce paramètre dans les deux bacs de concentration C1, C2.

- La conductivité diminue dans le bac diluât D2. Le transfert d'ion se fait de manière pratiquement constante au cours du temps sans pour autant altérer la concentration finale de sortie. [F] sortie ≈ 1 mg/l.

b) Turbidité et minéralisation total:

Compte tenu de l'évolution du taux de minéralisation et de l'invariance de la turbidité des compartiments saumure, nous pouvons déduire qu'il n'y a pas eu formation de produits insolubles susceptibles de colmater les membranes.

En effet les composés ayant pû être formés en C1 et C2 sont respect: NaCl, Na₂SO₄, NaCO₃, leur produit de solubilité étant élevé.

IV.5.3 Conclusion

L'électrodialyse P₄, nous permet d'aboutir dans les meilleures conditions, à un bon pourcentage d'élimination du fluor.

Par ailleurs, son principe de fonctionnement due à la disposition de ces membranes, peut nous servir à résoudre des phénomènes de précipitation lors de la concentration de la saumure.

IV.6 APPROCHE ECONOMIQUE

L'intérêt économique de l'électrodialyse dépend pour une grande part de ces besoins en énergie. Ceux-ci sont constitués par l'énergie nécessaire aux transport des ions et, dans une moindre mesure, par l'énergie nécessaire à l'écoulement des solutions dans les modules.

1. Energie nécessaire, au transport des ions:

La consommation total d'énergie électrique, dans l'hypothèse où l'électrodialyseur est alimenté par une seule charge se repartit en trois effets:

- Création d'énergie chimique aux extrémités du dispositifs, par électrolyse du soluté ou du solvant.
- Création d'énergie chimique dans chaque cellule sous forme de différence de concentration s'établissant progressivement entre diluât et concentrât.
- Effet joule à travers l'ensemble du dispositif.

Ainsi dans les conditions habituelles de fonctionnements, l'effet joule est largement prépondérant. Il représente jusqu'à 95% de l'énergie consommée par l'électrodialyseur.

• La quantité d'électricité nécessaire pour extraire par électrodialyse $\Delta N(\text{eq gr/m}^3)$ d'une solution est égale à:

$$q = \frac{\Delta N \times F}{\mu}$$

avec: q_i : [Ah/m³]

F: constante de faraday = 26,8 [A eq/g] = 96500 C.

μ : rendement faraday.

- l'énergie nécessaire pour le dessalement de 1m³ d'eau aura alors pour valeur:

$$W = \frac{U \cdot \Delta N}{37,3 \text{ n}} \quad [9]$$

W = énergie dépensée par électrodialyse [Kw h/m³].

U = différence de potentiel appliquée à chaque cellule unitaire (V).

Il est donc clair que la consommation d'énergie est directement proportionnelle à la quantité de sel à éliminer.

Ainsi, nous pouvons évaluer le coût de l'énergie consommée lors de l'élimination par EDPI.

* Pour le dessalement de 1,5 l d'eau pendant 32 mn à 350 mA:

- Le rendement faradique:

$$\mu = \frac{NF}{n \cdot Q}$$

$$Q = I \cdot t$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$n = 20 \text{ cellules.}$$

On trouve

$$\mu = 0,249 \approx 25\%$$

- La quantité d'électricité nécessaire:

$$q = \frac{\Delta N \times F}{\mu}$$

$$F = 26,8 \text{ [A/m}^3\text{]}$$

$$q = 24,1 \text{ [A/m}^3\text{]}$$

- L'énergie nécessaire pour le traitement de 1m³ d'eau est alors:

$$W = \frac{U \cdot \Delta N}{37,3 \cdot \mu}$$

$$W = 0,108 \text{ Kw h/m}^3$$

Selon la société national de l'électricité et le gaz (SONELGAZ) le prix du KWH est de 0,49 DA.

Le coût de l'électrodialyse est donc:

$$P = 0,025 \text{ DA/m}^3$$

* De la même manière:

L'énergie consommée lors de l'élimination par EDP4 est:

$$W = 0,048 \text{ Kw h/m}^3 \Rightarrow P = 0,023 \text{ DA/m}^3$$

2. Energie nécessaire à l'écoulement des ions

Dans un électrodialyseur conventionnel, 3 pompes sont nécessaire pour faire circuler le diluât, le concentrât et les solutions de rinçage des électrodes.

L'énergie requise pour leur fonctionnement dépend des débits respectifs de ces solutions et des pertes de pression des 3 circuits.

Elle est exprimée par:

$$P_w = Q' \Delta p' / \varepsilon_p' + Q'' \Delta p'' / \varepsilon_p'' + Q_c \Delta p / \varepsilon_{pe} \quad [8]$$

où : Q, Δp sont respectivement le débit, la perte de pression et le rendement de la pompe.

('),(''): désignent le diluât et la concentration.

(e): La solution de rinçage des électrodes.

Les pertes de charges dépendent essentiellement de la géométrie de la cellule et de la vitesse d'écoulement.

Par ailleurs, l'estimation générale du coût de traitement de l'eau par électrodialyse doit prendre en considération les imprévus du fonctionnement à savoir:

La détérioration des membranes.

Le prix de ces dernières représente une charge financière importante non négligeable dans le calcul du coût total de dessalement.

ELIMINATION A INTENSITE CONSTANTE

$I = 250 \text{ mA}$

$T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$

Tableau n°1

T(mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
pH	7,8	7,5	7,4	7,5	7,4	7,3	7,1	6,9	6,7
X(ms/cm)	3,25	2,6	1,84	1,19	0,58	0,2	0,126	0,123	0,100
[F]	6,00	3,42	3,38	3,33	2,60	1,63	1,20	1,10	

$I = 350 \text{ mA}$

Tableau n°2

T(mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
pH	7,8	7,6	7,4	7,3	7,1	6,8	6,7	6,5	5,8
X(ms/cm)	3,25	2,125	0,80	0,20	0,05895	0,01725	0,0125		
[F]	6,6	3,12	2,99	2,19	1,50	1,23	1,09	0,75	

$I = 450 \text{ mA}$

Tableau n°3

T(mn)	0	5	10	15	20	25	30	35
pH	6,00	3,28	1,87		1,28	1,16	1,09	0,9
X(ms/cm)	7,8	7,5	6,8	6,5	6,2	6,0	5,8	
[F]	3,25	1,62	0,39	0,10	0,094	0,0289	0,0100	0,0076

$I = 550 \text{ mA}$

Tableau n°4

T(mn)	0	5	10	15	20	25	30	35
pH	6,00	2,92	1,80	1,37	1,26	1,11	1,02	0,93
X(ms/cm)	7,8	7,0	6,7	6,4	6,2	5,9	5,8	5,6
[F]	3,25	1,14	0,282	0,066		0,0146	0,0096	

Tableau n°5

I(mA)	350	450	550	250
ts(mn)	31,2	31,2	31,5	40

$I_{op} = 350 \text{ mA}$

ELIMINATION A POTENTIEL CONSTANT POTENTIEL

U= 15 V

Tableau n°6

T(mn)	0	10	15	20	25	30	35	40	45
[F]mg/l	5,01	4,26	3,66	3,24	2,79	2,4	1,95	1,5	1,11

U= 20 V

Tableau n°7

T(mn)	5	10	15	20	25	30	35	40
[F]	4,5	3,81	3,15	2,82	2,49	1,95	1,65	1,2

U= 25 V

Tableau n°8

T(mn)	5	10	15	20	25	30	35	40
[F]	4,2	3,54	2,94	2,46	2,1	1,71	1,35	0,96

• Variation courant - potentiel en fonction du temps (intensité constante=350 mA)

Tableau n°12

I(mA)	350	350	350	350	350	350	350	350	100	56	48	45	45	45	45
U(volt)	15	15	15	15,5	17,5	19	30	33	33	33	33	33	33	33	33
t(mn)	0	3	5	7	9	10	17	20	22	24	25	28	30	35	

Tableau n° 09

t	0 5 10 20 35	0 5 10 20 35	0 5 10 20 35	0 5 10 20 35	0 5 10 20 35
Turbidité du concentrât	1 1,2 1,2 3 5	8 10 10 11	13 13,5 33 33	33,5 33,6 33,4 33,8	33,8 33,8 33,8

Tableau n° 10

t	0	5	10	15	20	25	30	35
[F]mg/l I=100 mA	5,028	4,69	3,24	2,27	1,72	1,33	1,08	0,87
[F]mg/l I=150 mA	5,28	4,27	2,96	2,09	1,60	1,24	1,04	0,81
[F]mg/l I=180 mA	5,28	4,03	2,78	1,96	1,51	1,15	1,03	0,86

Tableau n° 11

t(mn)	5	10	15	20	30	5	10	15	20	30	5	10	15	20	30
X_{D1} (ms/cm)	1,0	0,40	0,25	0,15	0,012	1,1	0,35	0,24	0,18	0,011	1,2	0,34	0,26	0,20	0,013
X_{c2} (ms/cm)	0,22	0,25	0,30	0,31	0,34	0,35	0,36	0,42	0,44	0,44	0,44	0,60	0,64	0,66	0,70
X_{c1} (ms/cm)	0,24	0,25	0,26	0,28	0,32	0,34	0,36	0,32	0,4	0,5	0,52	0,52	0,52	0,54	0,68
Turbidité C₁[NUT]	15	16	17	17	18	18	17	17	18,2	17	18	16	18	18	18
Turbidité C₂[NUT]	15	20	21	21	22	21	21	22	22	21	22	22	24	22	22

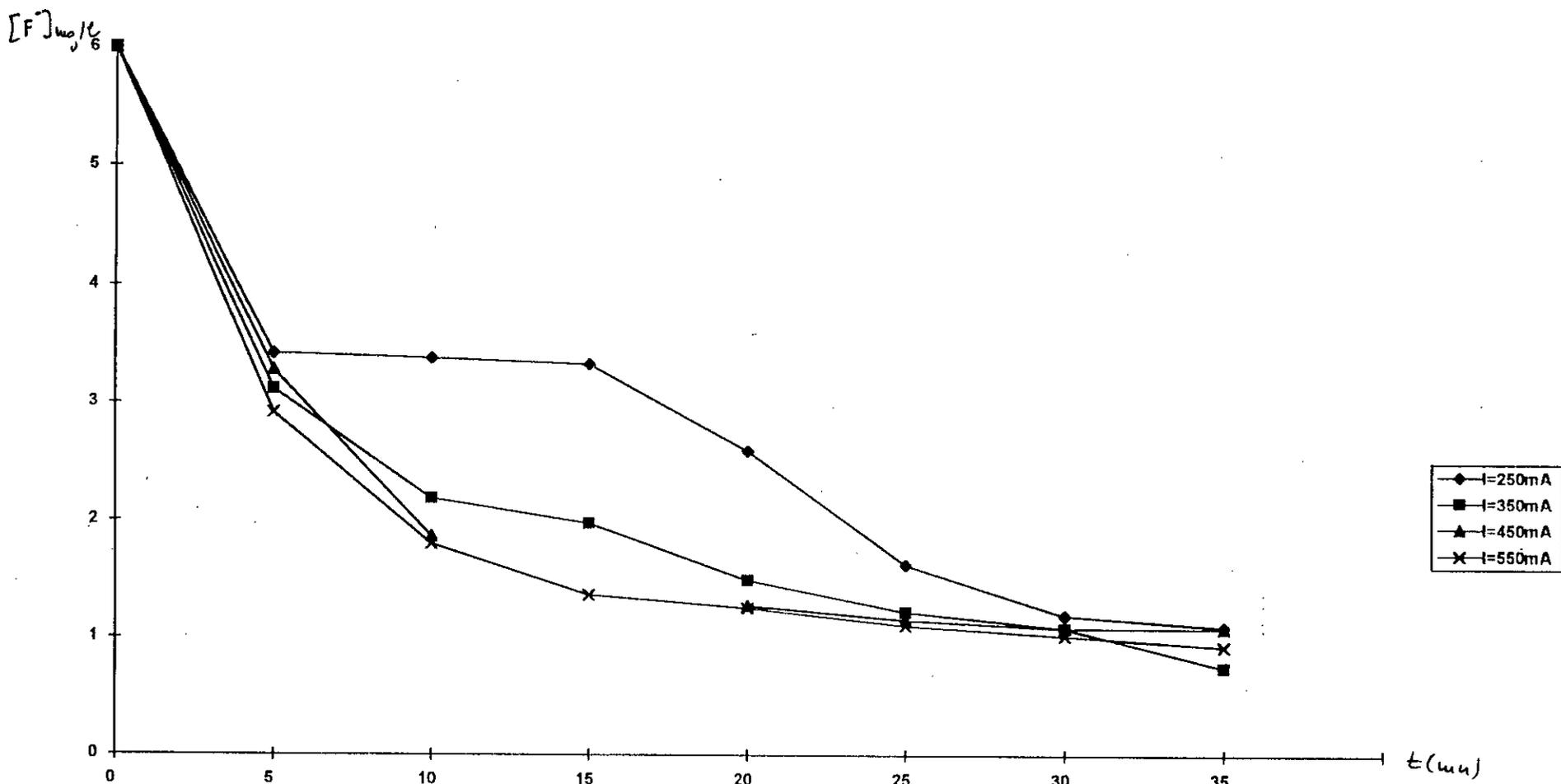


Figure n°2 Evolution de la concentration en fluor en fonction du temps : influence du courant
 $[F]=f(t)$

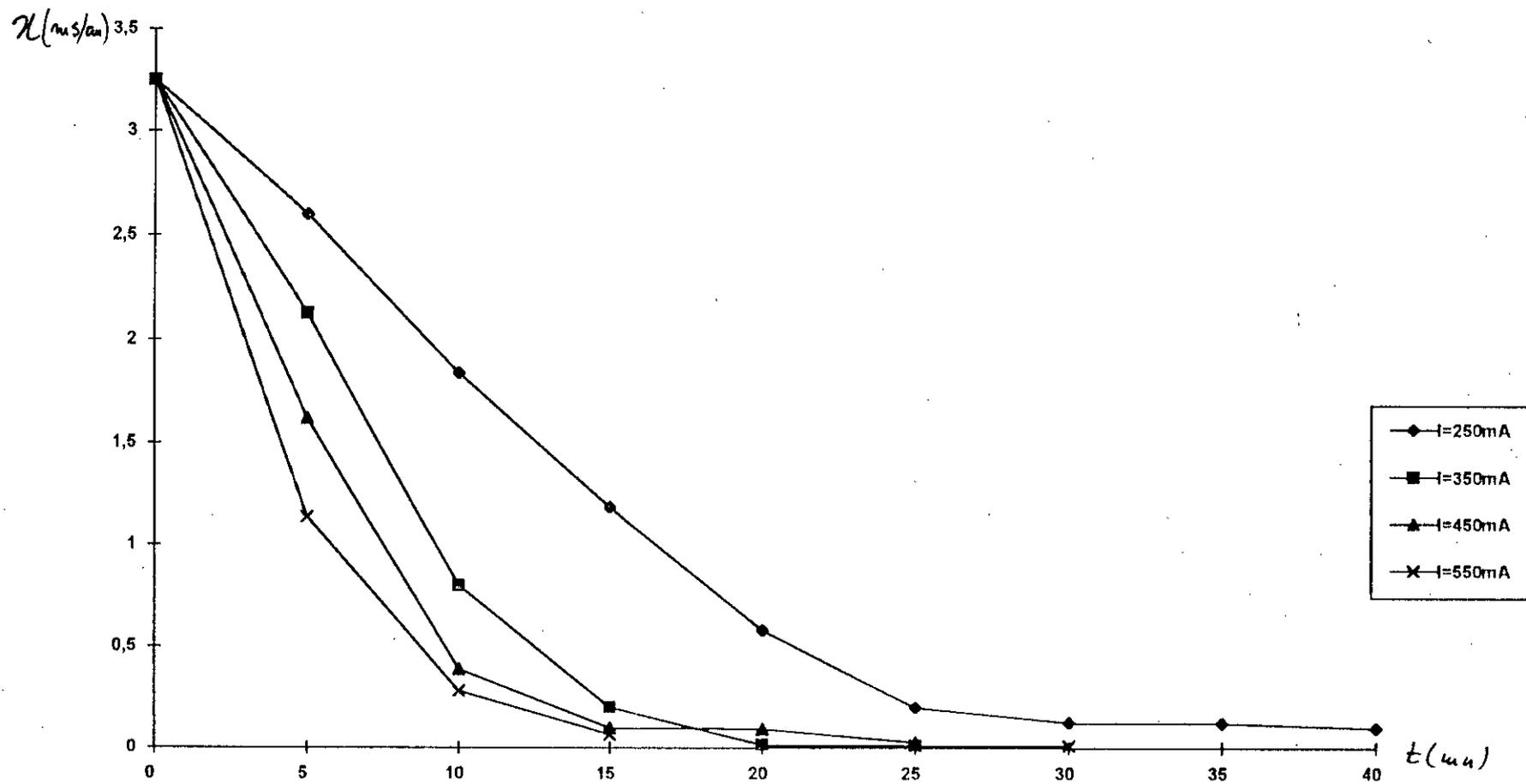


Figure n°3 Variation de la conductivité du diluat en fonction du temps : influence du courant

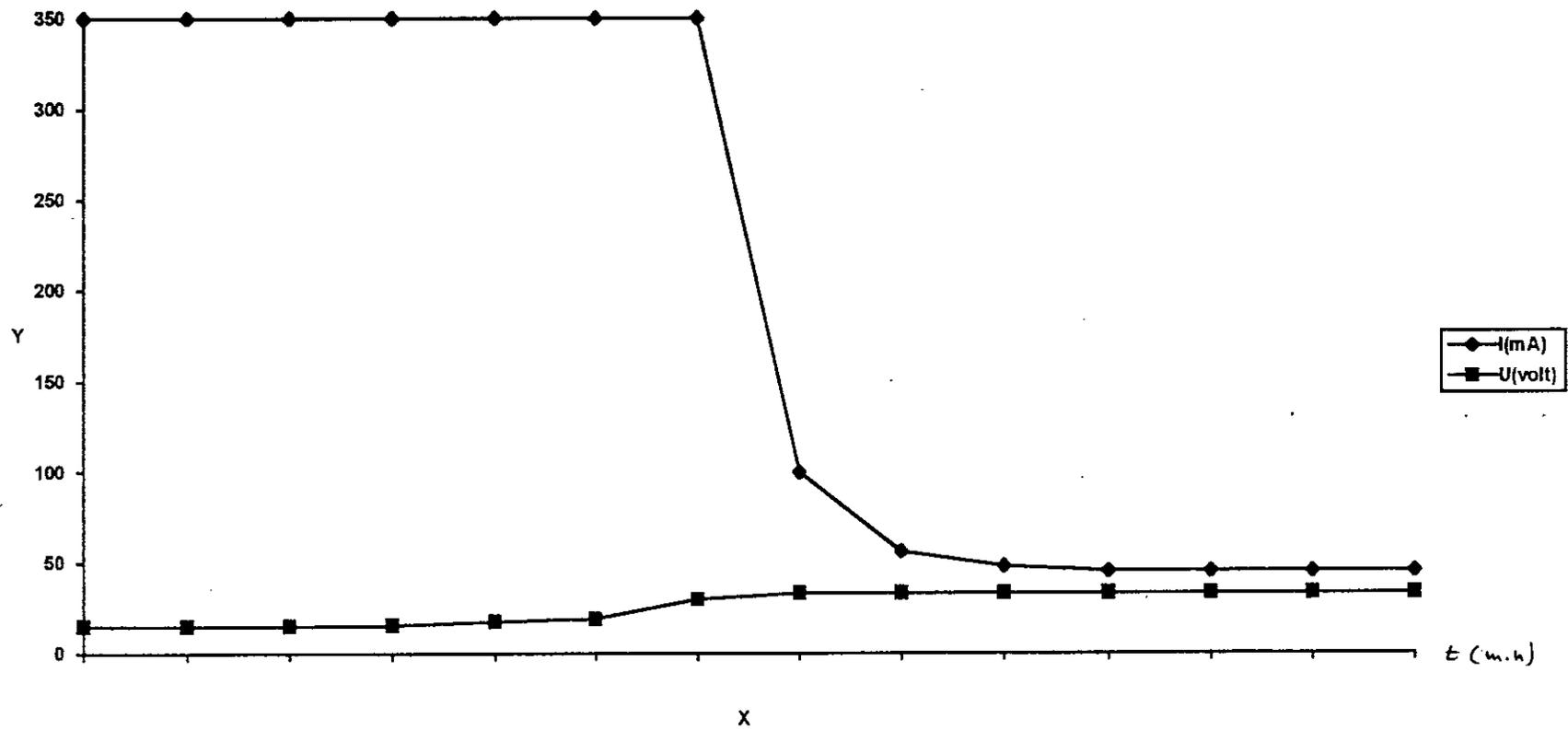


Figure N,4 : Evolution du courant et potentiel en fonction du temps - Cas de l'EDP1

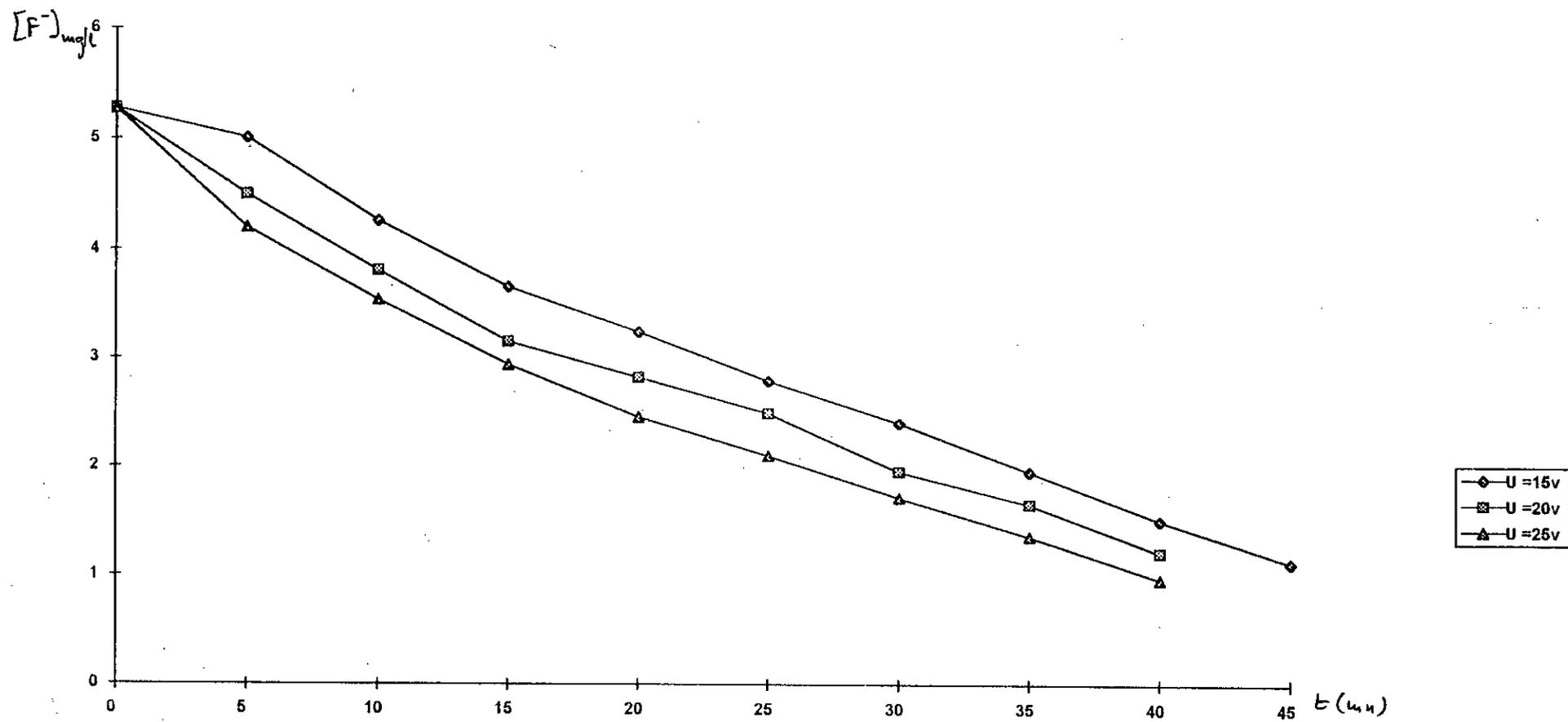
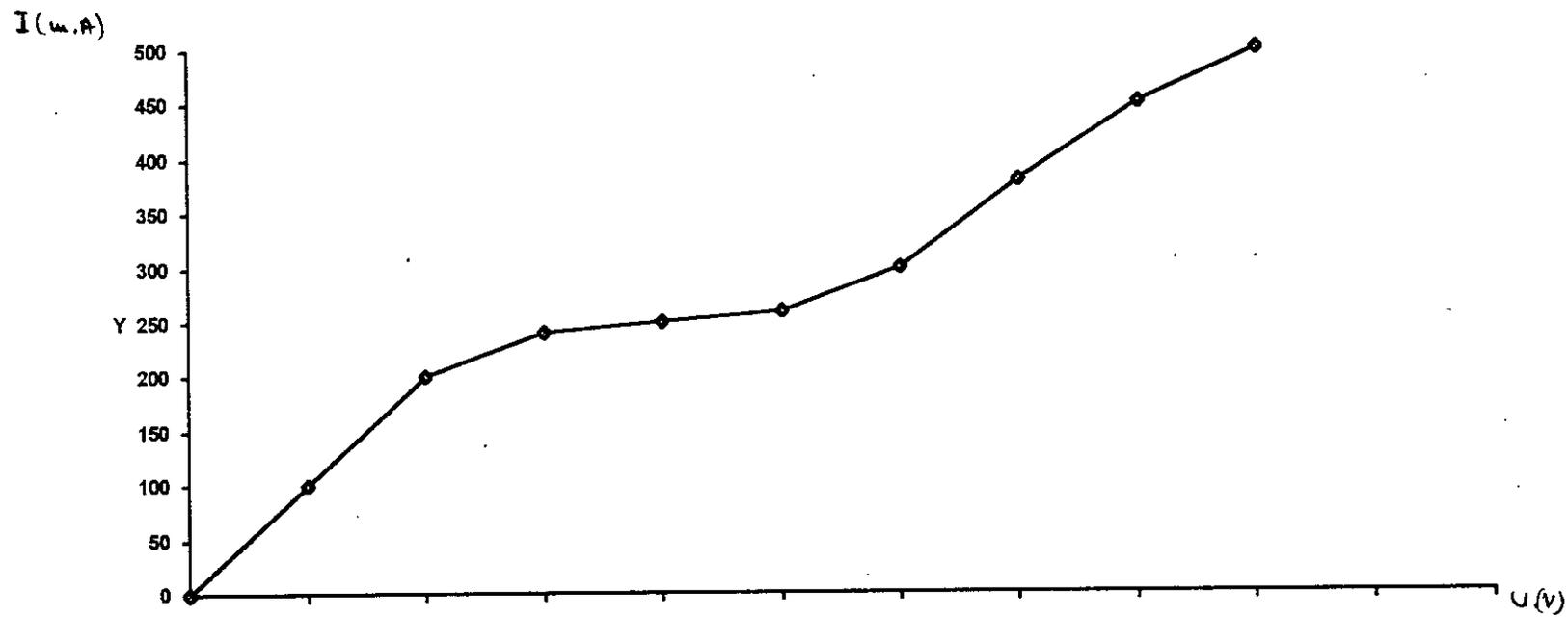


Figure n°5 Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps
influence du potentiel



Courbe de polarisation de l'EDP4

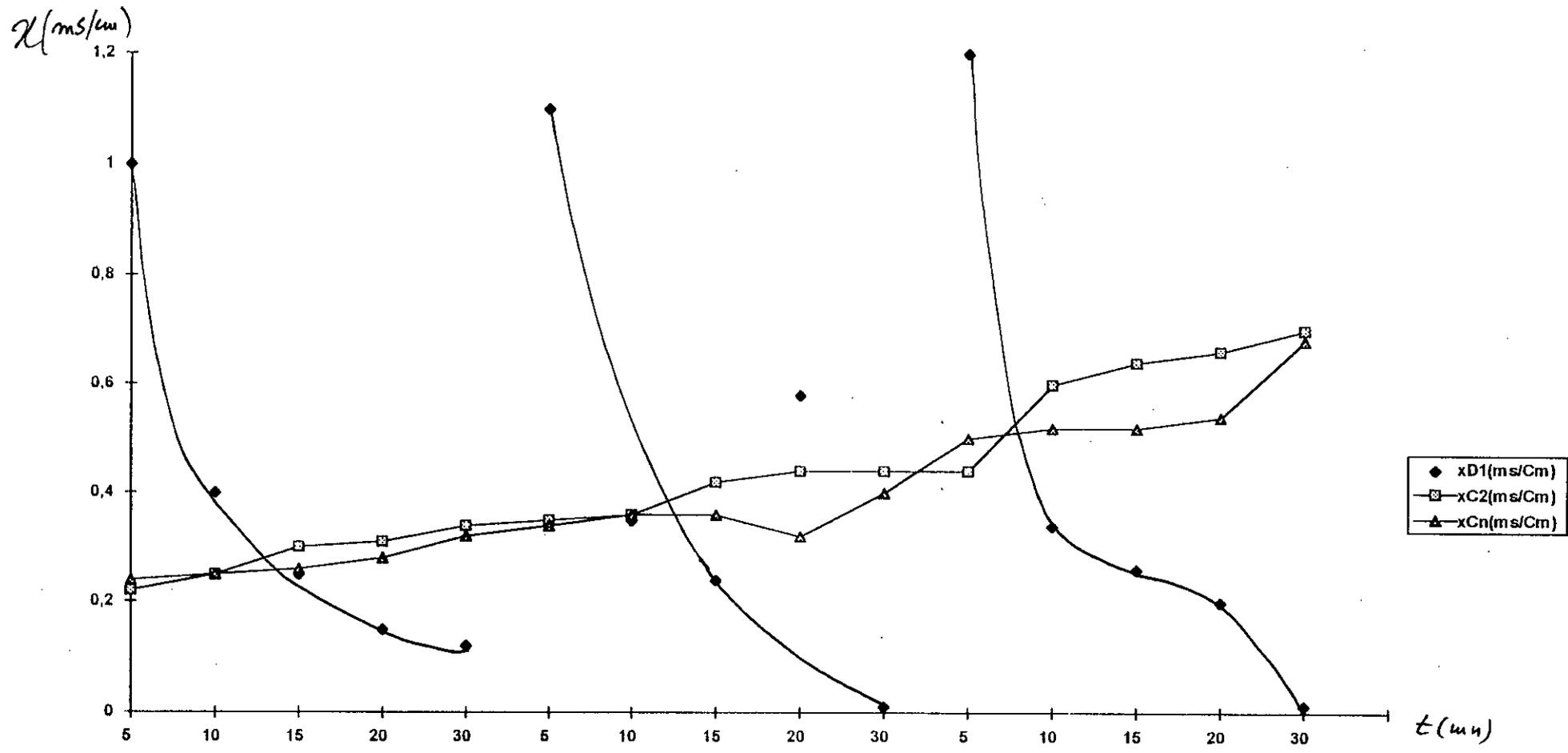


Figure n°7 variation de la conductivité des différents compartiments en fonction du temps

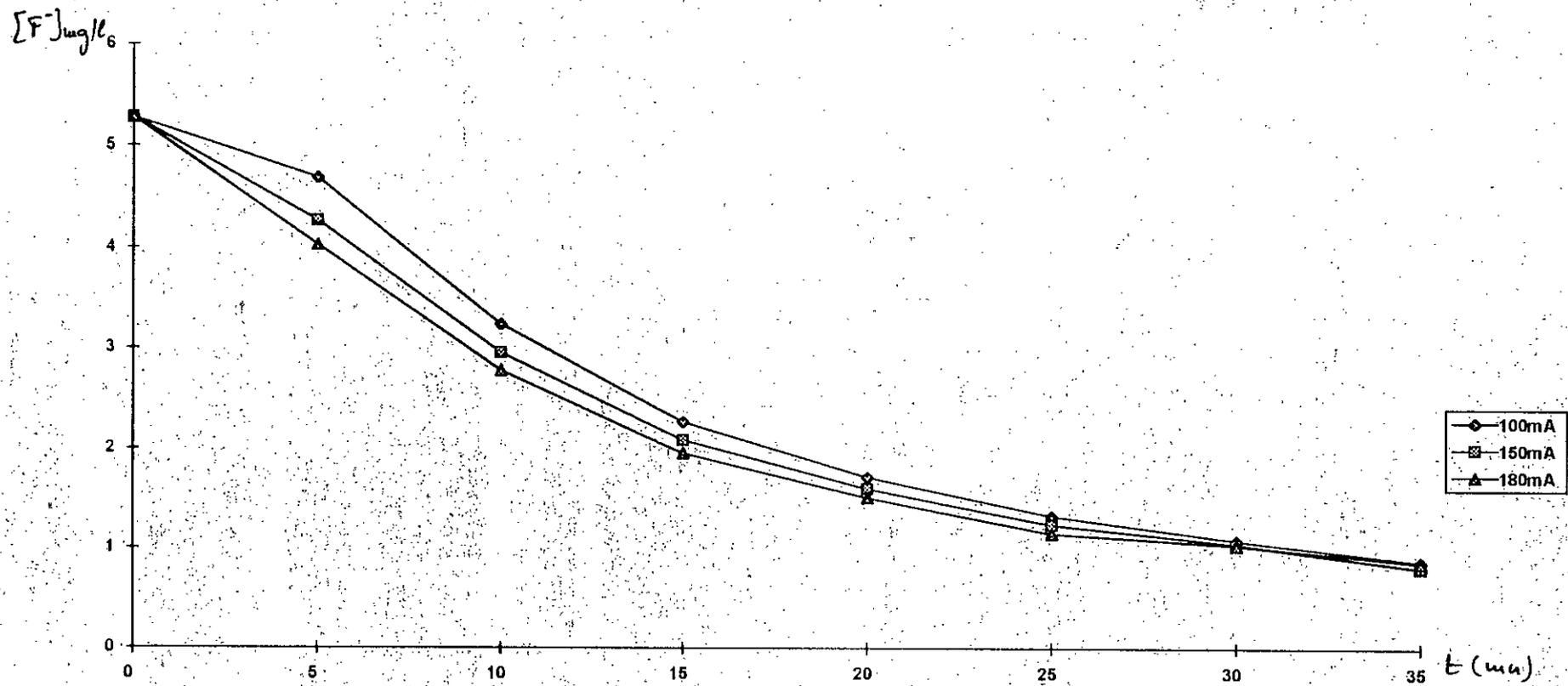


Figure n°8 variation de la concentration en fluor en fonction du temps-influence du courant [EDP4]

CONCLUSION

L'objectif de cette étude a été de développer le procédé de defluoruration des eaux du sud Algérien par une technique à membrane récente appelée électrodialyse.

Cependant il ressort des résultats obtenus que l'efficacité de cette méthode est fonction de plusieurs paramètres:

- De la densité du courant.
- Du potentiel appliqué.
- De la salinité de l'eau à traiter.

L'amélioration de l'efficacité de ce procédé réside donc dans l'optimisation de ces paramètres (courant et potentiel).

Il présente l'avantage de ne pas nécessiter de prétraitement important, il faut simplement éviter les matières en suspension.

Cependant en minimisant le volume de saumure (donc la perte en eau) nous nous retrouvons dans les conditions entartrantes de précipitation, par excès de concentration de composés tel que: CaCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 .

Ainsi, l'aspect économique de cette étude nous a amené à découvrir les avantages que pourrait offrir l'électrodialyseur à quatre compartiments lors de son application pour les eaux du sud Algérien.

Car, en plus des services de l'électrodialyseur conventionnel celui ci nous offre l'avantage certain en nous évitant l'entartrage voir le colmatage des membranes et par la même d'améliorer notre rendement l'élimination et le coût de l'énergie nécessaire à la defluoruration.

Par ailleurs, les concentrats de solution ayant pu être réduits, ne devront absolument pas être reinjectés dans le sol car ils contamineraient le sol.

Finalement, nous pouvons dire que l'électrodialyse est une méthode confirmée et simple d'élimination mais limitée à un domaine étroit de salinité. Son utilisation est actuellement dépendante de la mise au point d'une membrane ayant une grande affinité pour les fluorures.

ANNEXE

Préparation de l'eau synthétique.

Pour préparer l'eau synthétique similaire à celle de TAMELAHT nous avons utilisé les produits donnés dans le tableau suivant:

Produit	Masse (g)	quantité nécessaire pour préparer 1l (g)
NaF	42	0,0117
Kcl	74,55	0,0680
MgSO ₄ 7H ₂ O	246,48	2,2588
Cacl ₂ 2H ₂ O	147,02	1,2129
NaHCO ₃	84,1	0,1850
NaSO ₄	142	0,9540
Nacl	58,5	0,0451
NaNO ₃	84,89	0,0187

Dosage du fluor par méthode ionométrique.

- Matériel:

- Un pH mètre type PHYWE, muni d'un voltmètre par l'évaluation du potentiel des solutions.
- Une électrode de référence au colomel saturé (E.C.S) du fabricant tacussel.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures type PF4-L fabricant tacussel.

-Réactifs:

Solution TISAB

- Acide acétique glacial57 ml
- Chlorure de sodium58 g
- Citrate de sodium0,3 g
- Eau distillée500 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.

Préparation des solutions étalons à analyser:

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, préparer une série de dilutions allant de 0,1 mg/l à 100 mg/l. Introduire dans un bêcher 25 ml de chaque solution et ajouter 25 ml de solution TISAB.

Effectuer les mesures au bout de trois minutes pour les solutions les plus diluées pour éviter l'effet de mémoire.

Analyse des échantillons:

Dans un bêcher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 25 ml de l'échantillon prélevé pour l'analyse, puis on ajoute de la solution TISAB.

Immerger les électrodes.

Faire la mesure au bout de trois minutes et prendre la valeur après stabilisation.

Se reporter à la courbe d'étalonnage.

LES ABREVIATIONS

EDP1: Electrodialyseur de type P1 (à trois compartiments).

EDP4: Electrodialyseur de type P4 (à quatre compartiments).

C1: Concentrât 1.

D1: Diluât 1.

C2: Concentrât 2.

D2: Diluât 2.

ts: Temps nécessaire à la réduction du fluor à 1 mg/l

E: Potentiel de dosage du fluor.

[F]: Concentration du fluor.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANDRE BONIN
Opérations unitaires - électrodialyse. - *Technique de l'ingénieur*
2. REMY AUDINOS
Séparations électrochimiques - électrodialyse - *Technique de l'ingénieur.*
3. RODIER
Analyse de l'eau. - ED. - *Bund* - 1974.
4. ROGER BEN AIM
Les techniques à membranes et procédés propres février 1990.
5. ZEMMOURI - EL BEHRI
Système desalination - the aquamite. juillet 1981
6. P. APTEL
Les procédé de séparation par membrane novembre 1985.
7. AUDEON MARC
Rapport de recherche - élimination du fluor des eaux par procédé à membrane 1990.
8. JEAN PIERRE BRUN
Procédés de séparation par membranes - 1989.
9. A. AROUA
Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie.
Séminaire O.M.S - novembre 1984 Alger.