

Défluoruration d'eaux saumâtres par nanofiltration

Brackish water defluoridation by nanofiltration

Lhassani A^{1*}, Dach, H¹., Pontie, M²., Diawara, C.³

Résumé

La présence d'ions fluorures en excès dans les eaux de boisson est à l'origine d'intoxication. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, il permet le renforcement de l'émail des dents et les protège contre les caries « effet prophylactique » ; mais il devient toxique à plus fortes doses « risque de fluorose ». La recommandation de l'OMS sur la réglementation concernant la qualité de l'eau destinée à la consommation pour le fluor est de 0,7 à 1 mg/l (1,5 à 4 mg/jour pour les adultes).

Les risques d'intoxication aux ions fluorures pour les populations sont énormes puisqu'une exposition prolongée à de tels niveaux de concentration provoque des fluoroses dentaires au dessus de 2 mg/L et surtout osseuse au dessus des 4 mg/L. Ces eaux possèdent également un caractère saumâtre avec une salinité supérieure à 0,5 mg/L.

Dans ce travail nous présentons l'application des membranes de nanofiltration à l'échelle pilote, les essais ont été réalisés sur des eaux saumâtres du Maroc dopées par les ions fluorures à différentes concentrations. Les membranes utilisées sont de type *Film Tec* de Dow Chemical et Hydranautics. Les résultats obtenus confirment bien l'efficacité et les performances de cette technique ; la nanofiltration apparaît comme l'unique procédé qui permet à la fois un abattement suffisant en ions fluorures et également une déminéralisation partielle et sélective des eaux à caractère saumâtre.

Mot clés :

Nanofiltration ; fluor ; eaux saumâtres ; sélectivité ; déminéralisation.

Abstract

The presence of fluoride in drinking water at high concentration is at the origin of intoxication. Fluoride has certain physiological properties of great importance in human health. The role of fluoride in the process of mineralization of certain tissues is important. At low concentrations fluoride stabilizes the skeletal system by increasing the size of apatite crystals and reducing their solubility; although beneficial effects can be demonstrated at low concentrations. The drinking water standards for fluoride is stipulated by WHO authorities are between 0.7 and 1.5 mg.L⁻¹.

Fluorosis caused by high fluoride (F⁻) intake predominantly through drinking water containing F⁻ concentrations higher than 2 mg.L⁻¹, is a chronic disease manifested by mottling of teeth in mild cases (dental fluorosis) and change in bone structure (skeletal fluorosis). This water has also a brackish character with salinity higher than 0.5 mg/L.

In the present study removal of F⁻ ions from brackish water of Morocco was investigated through membranes process using commercial nanofiltration membranes purchased from FilmTec (Dow Chemical) and Hydranautics. The results obtained confirm the performances of NF operation for the decrease of ions fluorides and demineralization of water in brackish.

Key word:

Nanofiltration, fluoride, brackish water, selectivity, demineralization.

^{1*}Correspondant : Abdelhadi LHASSANI – Université de Fès, Faculté des Sciences et Techniques de Fès (FSTF), Laboratoire de Chimie Appliquée, BP 2202, FES, Maroc.

E-mail : a_Lhassani@yahoo.fr Tél. : +212(0) 65 74 35 70 – Fax : +212 (0) 35 60 82 14.

² Université d'Angers, UMR-MA105, Groupe Analyses et Procédés 2, Bd. Lavoisier, 49045 Angers cedex 01, France.

³ Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques, LACHIMIA, BP 5005 Dakar – Sénégal.

1. Introduction

La nanofiltration (NF) est une opération membranaire placée entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Cette technique s'est développée grâce à l'amélioration des matériaux.

Elle offre des possibilités beaucoup plus étendues que l'OI. Actuellement, la nanofiltration connaît une application considérable pour le traitement des eaux et remplace progressivement les domaines réservés à l'OI pour le traitement des eaux saumâtres [2]. La NF fait appel à deux mécanismes de transfert de matière (i) la convection forcée, comme en UF et (ii) la solubilisation –diffusion comme en OI. Les différences de sélectivités entre ions sont plus marquées en NF en raison de leur forte dépendance vis-à-vis des conditions opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion, salinité) et des propriétés intrinsèques du matériau de membrane (Hydrophilie/hydrophobie, diamètre de pores, présence ou absence de charge).

Généralement la technique utilisée pour l'évaluation des membranes est la mesure de la perméabilité et la rétention de solutés chargés et non chargés. Pourtant lors du choix d'une membrane pour une application donnée, ces paramètres sont insuffisants.

Dans cette étude, nous abordons l'opération de NF avec une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux de membranes (caractère hydrophile/hydrophobe, morphologie et rugosité de surface, présence ou absence de charges, seuil de coupure). Cette approche a été complétée par l'étude des paramètres de transfert (perméabilité hydraulique au solvant seul, au solvant en présence de solutés, rétention de sels monovalents et divalents perméabilités au soluté, flux de diffusion et de convection déduits du modèle phénoménologique de Kedem et Katchalsky (SKK). Nous avons appliqué cette approche pour comparer les caractéristiques de trois membranes

commerciales, 2 membranes de NF (NF90, NF270) et 1 membrane d'OIBP (BW30). Cette étude permet d'envisager une assistance plus efficace au choix d'une membrane pour la défluoruration des eaux saumâtres [1,3] (Salinité Totale < 6g.L⁻¹) pour lesquelles des concentrations moyennes en ions indésirables (Cl⁻ ≈ 2g.L⁻¹, Na⁺ ≈ 0,6 g.L⁻¹, F⁻ = 2 à 4 mg.L⁻¹, SO₄⁻² ≈ 1 g.L⁻¹, Ca⁺² ≈ 0,3 g.L⁻¹, HCO₃⁻¹ ≈ 0,26 g.L⁻¹) sont supérieures aux normes de l'eau destinée à la consommation humaine.

1.1. Théorie

Le transport d'ions au travers d'une membrane peut être décrit par la thermodynamique des systèmes irréversibles afin de rendre compte du couplage entre le flux de solvant et flux de soluté. Le modèle de Kedem-Katchalsky relate le couplage des flux et des forces mis en jeu. Pour un système à seulement deux composantes, un solvant et un soluté, ce couplage s'exprime par les équations suivantes [3]:

$$J_v = L_P (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (1)$$

$$J_s = P_s (C_0 - C_p) + (1 - \sigma) J_v C_m \quad (2)$$

avec J_v et J_s respectivement les flux de solvant et de soluté, ΔP et $\Delta \Pi$ respectivement la pression transmembranaire et la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (en bar), C_0 , C_p et C_m respectivement les concentrations d'alimentation, du perméat et dans la membrane, L_P est la perméabilité hydraulique, σ le coefficient de réflexion de la membrane, P_s la perméabilité au soluté (m.s⁻¹). On définit le produit ($\sigma \Delta \Pi$) comme la pression de démarrage (ou encore appelée pression critique, notée P_c) (en bar).

Ainsi qu'observé dans l'équation intégrée du modèle SKK Eq.(2), le flux de soluté apparaît comme la somme d'un terme de diffusion et d'un terme de convection :

$$J_s = J_{diff} + J_v C_{conv} = C_p J_v \quad (3)$$

où J_{diff} est le flux de soluté transporté par diffusion et C_{conv} la concentration de soluté dans le perméat du à la convection.

Il est alors possible d'écrire la concentration du perméat de la manière suivante :

$$C_p = \frac{J_{diff}}{J_v} + C_{conv} \quad (4)$$

Ainsi en portant la concentration d'un soluté dans le perméat, C_p en fonction de l'inverse du flux de perméation, J_v on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de connaître la concentration dans le perméat due à la convection et la pente permet de déterminer le flux dû à la diffusion. Cette représentation permet de distinguer et de quantifier expérimentalement les deux types de flux [3, 4]. L'expression (4) n'est valable que dans les conditions d'une faible polarisation de concentration (grande vitesse de circulation, faible taux de conversion) et pour des membranes non chargées. Cette méthode ne s'applique que lorsqu'on se place dans un domaine limité de conditions opératoire (J_{diff} reste constant), elle est plus simplifiée et permet

de déduire les grandeurs comparatives des membranes entre elles. En effet, à partir des valeurs de C_{conv} , il est possible de déterminer le seuil de coupure d'une membrane, avec un sel donné. On peut ainsi évaluer la sélectivité de cette membrane pour d'autres sels en utilisant l'équation suivante :

$$C_{conv} = C_0 [1 - (M/Sc)^{1/3}]^2 \quad (5)$$

avec M la masse molaire du soluté et Sc le seuil de coupure de la membrane.

2. Matériel et méthodes

Le pilote de nanofiltration utilisé, conçu par Veolia Water, (Figure 1) est constitué d'un réservoir d'alimentation (1) de 2,6 m³; d'unité Pilote NF/OI (2) équipée d'1 tube de pression avec un module 4'' S= 7,6 m²; et d'un système de refroidissement (3).

Les essais ont été réalisés avec des solutions synthétiques et des eaux réelles de la ville de TanTan au sud du Maroc.

Les angles de contact ont été mesurés par la technique de la goutte posée, grâce à un appareillage de type KRUSS G10 Krüss, équipé d'un goniomètre. La microscopie à

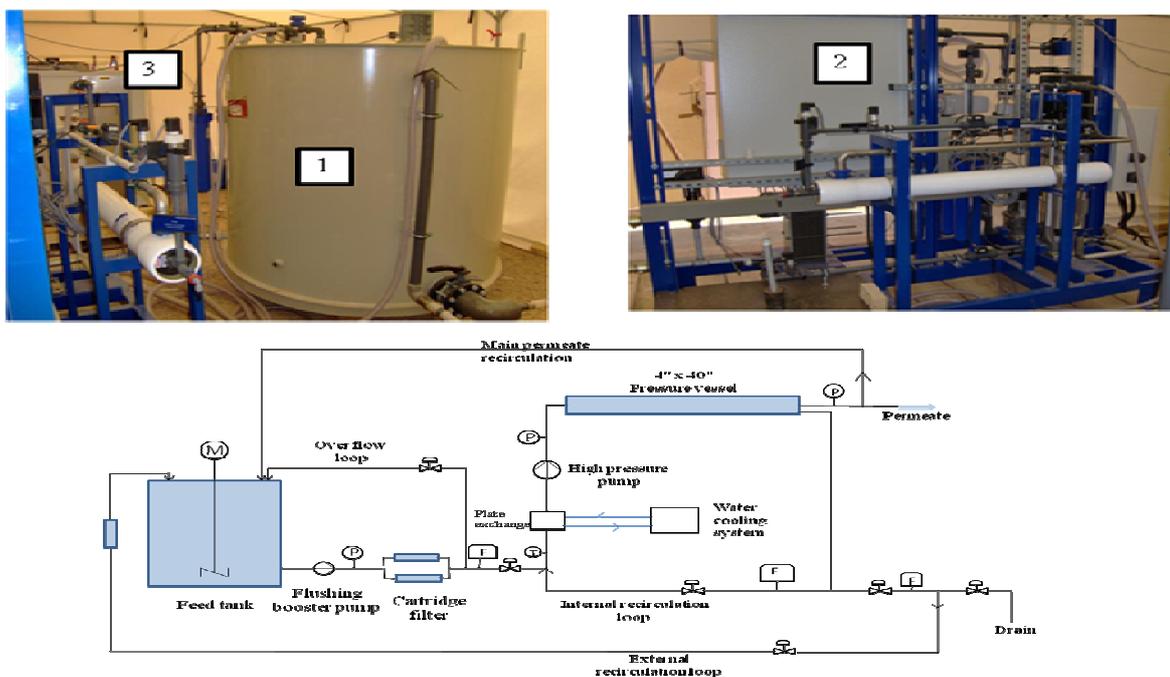


Figure 1 : Schéma du pilote de filtration NF/OI.

force atomique (AFM) est mise en œuvre sur des échantillons de membranes préalablement séchées. L'appareillage est un Nanoscope III VEECO (USA). Les échantillons sont analysés en mode contact, afin de déterminer la topographie des échantillons et mesurer leur rugosité.

3. Résultats et discussion

Les fabricants de membranes donnent en général trop peu d'information sur leurs produits ou bien il est difficile de comparer les données fournies car elles n'ont pas été établies dans les mêmes conditions opératoires. Il en résulte que, à partir des données fournies, le choix d'une membrane en vue d'une application donnée est très difficile.

Dans le tableau 1, nous rapportons les résultats de perméabilité hydraulique et de perméabilité à une solution de NaCl à 0,1M, d'angle de contact, de rugosité moyenne de surface et de pression critique pour les membranes testées.

Tableau 1 : perméabilité hydraulique (L_p), perméabilité à une eau synthétique (NaCl 0,1M) (L_p'), angles de contact et pression critique (P_c), Rugosités moyennes de surface des membranes (R_a) pour les membranes NF270, NF90 et BW30.

Membrane	$L_p (\pm 0.7)$ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	$L_p' (\pm 0.3)$ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	P_c (bar) (± 0.1)	θ ($^\circ$) (± 7)	R_a (nm) ($1 \times 1 \mu m^2$)
NF270	5.1	2.9	0.8	38	13 ± 5
NF90	14.8	5.0	1.6	64	298 ± 10
BW30	3.5	1.5	3.8	76	125 ± 25

Des différences nettes apparaissent entre les 3 membranes étudiées. Tout d'abord, leurs différences de perméabilité hydraulique, en effet les membranes de NF sont plus perméables que la membrane d'OIBP. Cette différence est directement liée à leur différence de diamètre de pore.

L'extrapolation à $J_v = 0$ de l'évolution du flux du perméat d'une solution saline (NaCl 0,1M) en fonction de la pression permet d'estimer la pression de démarrage au-delà de laquelle la filtration a bien lieu. Pour les membranes de NF, le flux de solvant est

mesuré lorsque la pression transmembranaire atteint une pression critique inférieure à 2 bars. En OI, il est nécessaire d'appliquer une P_c supérieure à 4 bars, qui est due à la pression osmotique qui est ici de 4,8 bars.

Les analyses AFM permettent d'évaluer les propriétés physiques de la surface des membranes et montrent l'influence de ces propriétés sur les performances des membranes de NF pour le dessalement des eaux saumâtres. Ces analyses effectuées sur les 3 membranes montrent que les membranes de nanofiltration sont très différentes. La NF270 a une surface lisse et présente une rugosité très faible, alors qu'au contraire la NF90 est fortement rugueuse avec une structure de surface non homogène. Cette dernière plus dense se rapproche de la membrane d'OIBP qui est moins rugueuse mais ayant une structure de surface homogène.

En ce qui concerne le caractère hydrophile/hydrophobe des membranes, il apparaît que la NF270 est la plus hydrophile. La NF90 n'est pas très hydrophile même si elle présente une perméabilité hydraulique plus élevée. L'effet physique de la surface membranaire peut avoir une grande influence que l'effet chimique due au caractère hydrophile de la membrane. En effet la rugosité de la surface membranaire, si elle est supérieure à 100 nm, peut avoir une influence sur la valeur d'angle de contact mesurée.

Les courbes de la figure 2 montrent une nette différence entre les trois membranes étudiées ; comme on pouvait s’y attendre celle qui présente la rétention de NaCl la plus importante est la membrane d’OIBP. La variation de la rétention de cette membrane en fonction de la pression est non significative. La sélectivité des membranes de NF vis à vis de NaCl dépend de la pression ; à faible pression, la NF270 retient mieux ce sel que la NF90. Lorsqu’on augmente la pression il y a une inversion de la sélectivité (Fig.2(a)). En NF les mécanismes de transfert convectif et diffusif sont couplés, donc on peut expliquer cette inversion par le changement du mécanisme de transfert à fortes pressions.

Une nouvelle présentation consiste à représenter la concentration du perméat C_p en fonction de l’inverse du flux $1/J_v$, comme illustré sur la figure 2 (b). Les courbes vérifient la théorie et l’on obtient des droites. Ces droites permettent de déterminer expérimentalement les valeurs du flux de diffusion J_{diff} et de la concentration de soluté entraînée sélectivement par convection C_{conv} pour les trois membranes. Ces deux grandeurs ont été obtenues pour NaCl et Na_2SO_4 et à deux concentrations comme rapporté dans le tableau 2.

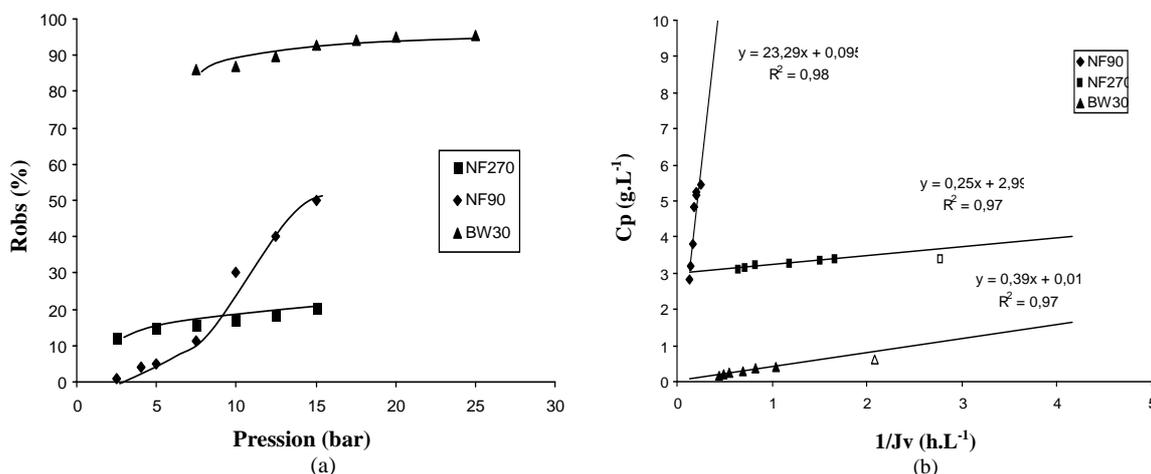


Figure 2: (a) Évolution de la rétention observée (Robs) en fonction de la pression transmembranaire (ΔP) (b) Évolution de C_p en fonction de $1/J_v$ (NaCl à 0,1M, taux de conversion $Y=5\%$, $pH = 6,7$, $T=25^\circ C$).

Tableau 2 : valeurs de C_{conv} et J_{diff} obtenues pour les membranes de NF et d’OI pour les deux sels NaCl et Na_2SO_4 à deux concentrations 0,001M et 0,1M.

Concentration (mol.L ⁻¹)	C _{conv} (g.L ⁻¹)	J _{diff} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	C _{conv} (g.L ⁻¹)	J _{diff} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
		10 ⁻³		10 ⁻¹
NaCl	NF270	0.0380	2.5.10 ⁻⁶	2.5.10 ⁻⁵
	NF90	0.0008	0.86.10 ⁻⁴	2.3.10 ⁻³
	BW30	0.0006	0.9.10 ⁻⁶	3.5.10 ⁻⁵
Na ₂ SO ₄	NF270	0.0084	3.7.10 ⁻⁷	4.2.10 ⁻⁵
	NF90	0.0024	7.4.10 ⁻⁷	6.2.10 ⁻⁶
	BW30	0.0016	1.0.10 ⁻⁷	3.7.10 ⁻⁶

On peut comparer les membranes de NF et d'OI. En effet le tracé permet de distinguer les phénomènes de diffusion et/ou de convection mis en jeu. Pour la membrane d'OIBP où le transport est purement diffusionnel, les valeurs de C_{conv} pour les deux sels sont nulles. Pour les membranes de NF, il apparaît que la membrane NF90 est moins convective que la NF270. On observe en revanche que la pente, caractéristique du phénomène de diffusion pure, est beaucoup plus importante pour la NF90 et ceci pour les deux sels. Ainsi la NF270 est globalement plus convective et c'est effectivement celle qui permet plus de passage de sels.

3.1. Défluoruration des eaux réelles.

Le but de cette étude pilote est de déterminer le potentiel et les limites d'application de la NF pour le dessalement partiel et la défluoruration des eaux saumâtres.

Les essais pilotes ont été réalisés sur des eaux saumâtres alimentant la station de déminéralisation (gérée par l'ONEP) de la ville de TanTan au sud du Maroc dont la composition chimique est donnée dans le tableau 3, ces eaux ont été dopées par les ions fluorures à différentes concentrations de 5 à 15 mg/l en F^- et à différents niveaux de salinité (de 4 à 10 g/l).

Tableau 4 : Composition chimique des eaux réelles

	Eaux saumâtres de Tan Tan
T(°C)	25
pH	7.9
TDS(ppm)	3300
Cl ⁻ (ppm)	1200
NO ₃ ⁻ (ppm)	20
F ⁻ (ppm)	1.1
SO ₄ ²⁻ (ppm)	502
Ca ²⁺ (ppm)	384
Na ⁺ (ppm)	584
HCO ₃ ⁻ (ppm)	237

Ces essais ont permis de déterminer les limites d'application des membranes de nanofiltration et confirmer l'efficacité de la NF d'une part pour la potabilisation d'eaux saumâtres, et d'autre part pour la défluoruration sélective de ces eaux saumâtres au Maroc (Fig. 3 et 4).

4. Conclusion

Cette approche couplant les caractéristiques physico-chimiques aux paramètres de transfert nous a permis de prouver que la NF est plus compétitive vis à vis de l'OI pour le dessalement des eaux saumâtres. La membrane NF90 est plus efficace pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres ($< 6g.L^{-1}$).

Les résultats obtenus sont d'une aide considérable pour une assistance plus

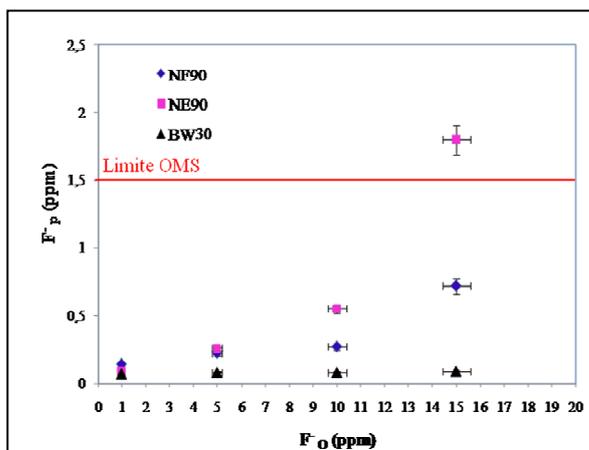


Figure 3 : Effede la salinité de l'eau d'alimentation sur la qualité du perméat (Jp 26 L.m⁻².hr⁻¹, Y=%, T =21°C).

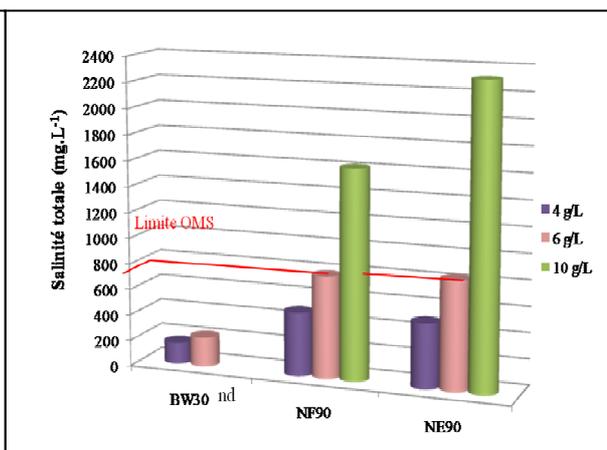


Figure 4 : Elimination des ions fluorures des eaux saumâtres (Jp = 26 L.m⁻².hr⁻¹, TDS = 6g/L, Y= 70%, T = 21°C).

efficace au choix d'une membrane pour la defluoruration et le dessalement sélectif des eaux saumâtres au Maroc. Ce choix dépend des propriétés de l'eau à traiter et sa qualité après traitement.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Middle East Desalination Research Center (MEDRC) pour son soutien financier au projet n° 04 –AS 005 et les partenaires industriels Veolia Water (France) et l'ONEP (Maroc).

5. Bibliographie

[1] Pontié M., Diawara C., Lhassani A., Dach H., Rumeau M., Buisson H., and Schrotter J.C. Water Defluoridation Processes: Fluorine and the

Environment, ADVANCES IN FLUORINE SCIENCE 2, 2006.

[2] Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W, Abu Arabi M, Desalination, 170 (2004) 281-308.

[3] Lhassani A., Rumeau M., Benjelloun D., Pontié M.. Water Research 2001, vol.35 (13), 3260 – 3264.

[4] Lhassani A., Benjelloun D., Rumeau M.. Tribune de l'eau. 2000, n° 603-05 (53). 100-107.