

Comparaison des performances de deux membranes commerciales de nanofiltration dans la défluoruration d'une eau souterraine

F. Elazhar^{1*}, M. Tahaikt¹, Z. EL Jalili¹, M. Taky¹, Z. Amor¹, A. Boughriba², M. Hafsi²
et A. Elmidaoui¹

¹ Laboratoire des Procédés de Séparation, Département de Chimie, Université Ibn Tofail Faculté des Sciences, BP 133 Kenitra, Maroc

² Office National de l'Eau Potable (ONEP), Rabat, Maroc

*Auteur de correspondance : azh80ar@yahoo.fr

Résumé – Les problèmes de la pollution des eaux souterraines par les fluorures se posent de plus en plus au Maroc notamment dans les régions phosphatières. Des solutions alternatives au traitement telles que la dilution ou l'abandon ne sont plus viables à court terme. Pour éviter cette situation, l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) a entrepris des études en collaboration avec l'Université Ibn Tofail pour trouver d'autres solutions. Le traitement est désormais une nécessité. Ce travail porte sur une étude de défluoruration d'une eau souterraine par nanofiltration à l'aide d'un pilote industriel (fourni par la société TIA, Techniques Industrielles Appliquées). Les performances de deux membranes commerciales dans la réduction des ions fluorures sont confirmées. Les configurations simple passe et double passe ont été testées. Un test longue durée a été mené pour confirmer les performances dans le temps du pilote industriel de nanofiltration.

Mots-clés : Nanofiltration, fluorure, pression, membrane, défluoruration, double passe, simple passe

Abstract – Comparison of the performances of two commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration from ground water.

Fluoride contamination of groundwater becomes more and more worldwide preoccupation, especially in Morocco. With the decrease in water resources, especially underground water, and the frequent excess observed during these last decades, the dilution solution becomes unattainable in a short term. So to prevent this situation, the National Office of Potable Water (ONEP) has initiated studies in collaboration with Ibn Tofail University to investigate remedial options. In this work, comparison of the performances of two commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration in continuous mode was carried out. The pilot used (supplied by the French Company TIA, Techniques Industrielles Appliquées). Many configurations were tested: simple passe and double passe. Long test duration was conducted in order to confirm the performance of the industrial pilot nanofiltration in the time.

Keywords: Nanofiltration, fluoride, pressure, membrane, defluoridation, double passe, simple passe

1. INTRODUCTION

Les effets néfastes et bénéfiques de la consommation du fluor sur la santé humaine sont largement connus. À faible dose, la consommation du fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain. À des doses élevées et selon la période de consommation et la teneur dans l'eau de boisson, le fluor donne lieu à la maladie de la fluorose dentaire

ou osseuse touchant aussi bien l'humain que le bétail. Pour éviter ces effets, des normes ont été appliquées partout dans le monde pour les eaux potables.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande pour les eaux de boissons une valeur guide en ion fluorure de 0,7 ppm et une valeur maximale admissible de 1,5 ppm (World Health Organization, Geneva, 1993; Helmer *et al.*, 1999). Au Maroc, les mêmes normes sont

adoptées. Dans plusieurs régions du Maroc et particulièrement dans le plateau phosphatier de Ben Guerir où l'étude a été menée, la concentration en fluorures dans les eaux souterraines dépasse largement les normes nationales admises (1,5 ppm). La fluorose dentaire est répandue notamment parmi la population consommant l'eau des puits. En plus de l'excès des fluorures, l'eau dans cette région est parfois saumâtre avec une salinité qui peut atteindre les 2 g/L selon les forges.

L'Office National de l'Eau Potable (ONEP), premier organisme producteur de l'eau potable au Maroc, procédait systématiquement à l'abandon des ressources polluées en fluorure ou à la dilution avant toute distribution. La diminution des ressources en eau, suite aux périodes de sécheresse successives ces deux dernières décennies et l'augmentation de la demande en eau, rendent dans un futur proche l'alternative de dilution inadaptée. La réduction de la teneur en fluorure dans les eaux s'impose. Plusieurs méthodes ont été étudiées pour éliminer les fluorures dans les eaux notamment souterraines : précipitation (Hu *et al.*, 2005 ; Singh *et al.*, 2005), échange d'ions (Readon *et al.*, 2000 ; Castel *et al.*, 2000), adsorption (Lounici *et al.*, 1997 ; Fan *et al.*, 2003) et procédés membranaires (Tahaik *et al.*, 2004 ; Amor *et al.*, 2001 ; Hichour *et al.*, 2003 ; Pontie *et al.*, 2003).

L'objectif de ce travail, fruit d'une collaboration entre l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) et l'Université Ibn Tofail, est d'étudier la défluoration par nanofiltration d'une eau souterraine marocaine à l'aide d'un pilote industriel fourni par la société française Technologies Industrielles Appliquées (TIA). Cette eau possède une composition ionique équilibrée mais présente des dépassements saisonniers en fluorure. Les performances de deux membranes commerciales spiralées de nanofiltration sont étudiées.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'eau à traiter est une eau de forage dont la composition est donnée dans le tableau I. Cette eau présentant une teneur initiale en fluorure de 2,32 ppm a été dopée par NaF pour atteindre les concentrations suivantes : 3,3 – 6,32 – 22,32 ppm. Ceci dans l'objectif d'étudier les performances des membranes dans une large gamme de concentration.

L'analyse physico-chimique des échantillons prélevés au cours des essais, est réalisée selon les méthodes standards préalablement décrites (Pontie *et al.*, 2003 ; Elmidaoui *et al.*, 2003 ; Elmidaoui *et al.*, 2000).

- Le taux de rejet des ions est déterminé par la relation suivante :

$$R(\%) = [(1 - C_p)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

où C_p est la concentration dans le perméat, C_0 est la concentration initiale.

Tableau I. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter.

Table I. Characteristics of the feed water.

Paramètres	Valeur	Normes marocaines
Température (°C)	30	35
Conductivité (μS/cm)	1492	<1000
pH	7,41	6,5–8,5
pHs	7,80	---
TH (°F)	44,2	---
TA (°F)	0	---
TAC (°F)	32	20
NO ₃ ⁻ (ppm)	20	50
Cl ⁻ (ppm)	560	250
F ⁻ (ppm)	2,32	<1,5
PO ₄ ³⁻ (ppm)	0,83	<5
SO ₄ ²⁻ (ppm)	116	250
Indice de Langelier	0,39	0,2 < IL < 0,2

- L'énergie de consommation est proportionnelle à la pression, elle est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{\Delta P \times 100}{\eta \cdot Y \times 36} \quad (2)$$

avec E en kWh/m³,

ΔP : pression transmembranaire en bars,

η : efficacité globale de la pompe est égale à 80 %,

Y : taux de conversion.

Le pilote de nanofiltration fourni par la société française TIA (fig. 1) est constitué d'un bac d'alimentation (B) d'une capacité de 150 L, d'une pompe (P) model CAT PUMP qui offre une pression allant jusqu'à 100 bars. La vanne V1 permet de contrôler la pression d'entrée. La vanne V2 permet de contrôler le débit du concentrât et par conséquent le taux de conversion. Dans notre cas, les essais ont été conduits en mode continu à un débit maximum du concentrât. Le pilote est constitué de deux modules spiralés en série. Le concentrât du premier module est admis dans le deuxième module. La perte de charge est de 2 bars, un bar par module. Les caractéristiques des membranes commerciales, organiques et spiralées sont données dans le tableau II.

Les membranes sont conservées habituellement à 4 °C dans l'eau déionisée pour une période inférieure à trois jours. Au-delà de trois jours, la conservation est assurée dans une solution de métabisulfite de sodium et à 4 °C.

À cause de la bonne qualité de l'eau de forage de Ben Guerir, le prétraitement a été limité à une microfiltration sur cartouche de 10 μm.

Après chaque série d'expériences, les membranes sont nettoyées avec des solutions acides et basiques selon le mode opératoire exigé par le constructeur.

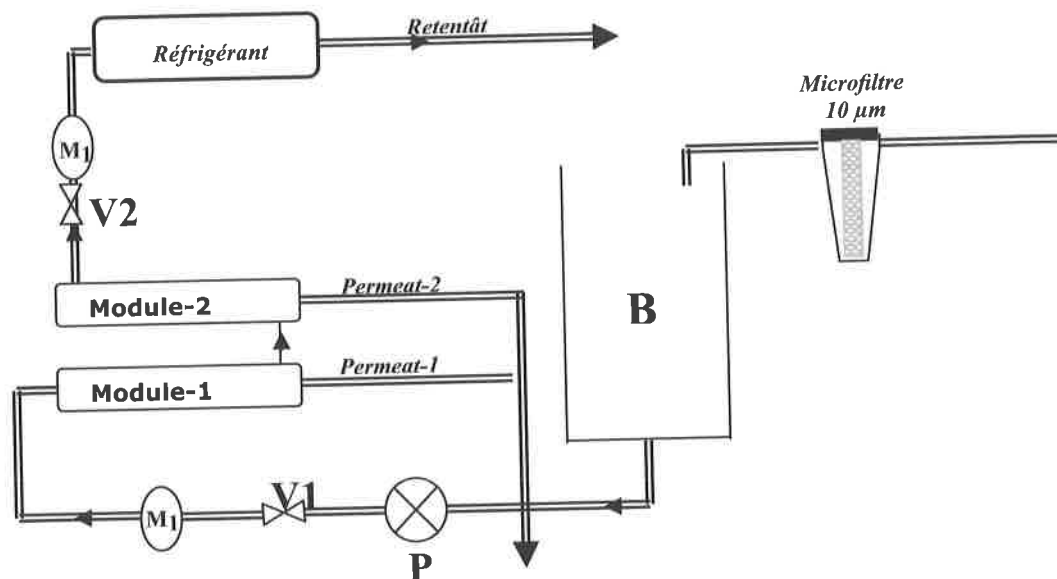


Fig. 1. Pilote de nanofiltration.
Fig. 1. Nanofiltration pilot plant.

Tableau II. Caractéristiques des membranes testées.
Table II. Characteristics of the tested membranes.

Membrane	Seuil de coupure	Surface	Matériau	Température (max)	Origine
NF270-4040	270 (Dalton)	7,6 m ²	polyamide	45 °C	Filmtec DOW
TR60-4040	400 (Dalton)	7 m ²	polyamide	45 °C	Toray

Le nettoyage des membranes est réalisé périodiquement à une température de 30 °C, à une pression transmembranaire d'environ 5 bars et selon la séquence suivante : i) lavage avec une solution basique de NaOH à pH 11 durant 30 min ; ii) rinçage à circuit ouvert à l'eau nanofiltrée jusqu'à neutralité ; iii) lavage avec une solution d'acide HNO₃ à pH 2 durant 20 min ; iv) rinçage à circuit ouvert à l'eau nanofiltrée jusqu'à neutralité ; v) rinçage à l'eau distillée pendant 15 min. Le nettoyage peut être répété jusqu'à ce que la membrane retrouve ses performances initiales en contrôlant après chaque lavage la perméabilité initiale à l'eau. Cette perméabilité est la pente de la droite représentant la variation du flux en fonction de la pression.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les performances des membranes ont été étudiées pour différentes concentrations initiales en fluorure. La pression d'entrée a été fixée pour l'ensemble des essais à 10 bars. Les taux de conversion obtenus sont de 44 % pour la membrane

Toray et de 56 % pour la membrane Filmtec. Ceci est dû à la différence de perméabilité des membranes

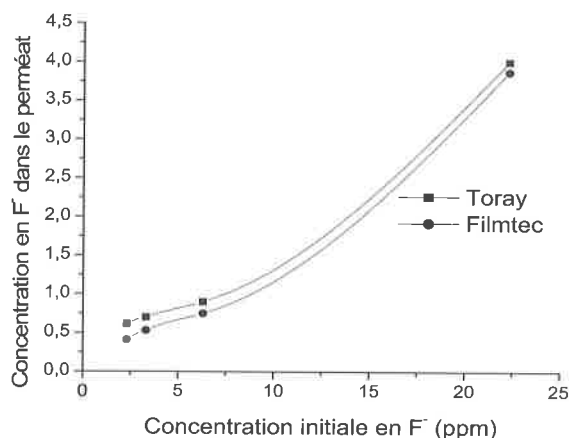
3.1. Configuration simple passe

Dans un premier temps, les essais de défluoruration ont été menés en mode continu selon la configuration *simple passe*. La figure 2 représente, pour les deux membranes, la variation de la teneur en fluorure dans le perméat en fonction de la concentration initiale en ions fluorure dans l'eau brute. Le tableau III et la figure 3 donnent respectivement la composition du perméat et les taux de rejet obtenus pour les deux membranes. Il a été constaté qu'à l'exception des fluorures, la qualité physico-chimique du perméat n'a pas été influencée par la variation de la concentration initiale en fluorure dans l'eau d'alimentation. Le tableau IV regroupe les concentrations en fluorure dans le perméat.

À l'exception des fluorures, la qualité physico-chimique de l'eau obtenue avec les deux membranes est satisfaisante. Les performances des deux membranes sont comparables.

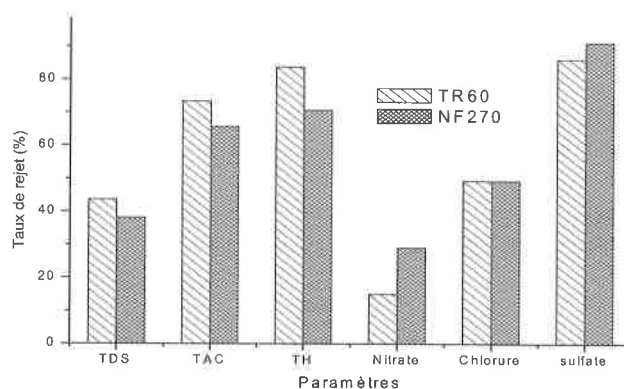
Tableau III. Caractéristiques du perméat.**Table III.** Characteristics of the permeate water.

	Perméat Toray	Taux de rejet (%)	Perméat Filmtec	Taux de rejet (%)
Température (°C)	30	-	30	-
Débit (l/h)	979	-	1520	-
pH	7.35	-	7.65	-
pHs	8.03	-	7.98	-
TA (° F)	0	-	0	-
Cond (µS/cm)	842	43,57	922	38,20
TAC (° F)	8,5	73,44	11	65,63
TH (° F)	7,2	83,71	13	70,59
NO ₃ ⁻ (ppm)	17	15	14,2	29
Cl ⁻ (ppm)	284	49,29	284	49,29
SO ₄ ²⁻ (ppm)	16,13	86,09	10,31	91,11
Indice de Langelier	-0,68	-	-0,33	-

**Fig. 2.** Variation de la teneur en F dans le perméat en fonction de sa concentration initiale.**Fig. 2.** Variation of the fluoride content in the permeate versus the initial content in the feed water.

Cependant, les taux de réduction de la dureté sont légèrement plus élevés avec la membrane Toray, alors que les meilleurs taux de rejet des anions, sont obtenus avec la membrane Filmtec particulièrement pour les nitrates où le taux de rejet est double par rapport à celui obtenu avec la membrane Toray. Dans la gamme de concentration étudiée et pour les deux membranes, l'ordre croissant de la rétention des anions est le suivant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

La concentration en fluorures dans le perméat augmente avec sa teneur initiale dans l'eau d'alimentation. La membrane Filmtec rejette mieux les fluorures que la membrane Toray. Les teneurs en fluorures sont satisfaisantes pour des concentrations en ions fluorures dans l'eau d'alimentation inférieures ou égales à environ 10 ppm.

**Fig. 3.** Taux de rejet obtenus pour les deux membranes.**Fig. 3.** Obtained salt rejection of two membranes.

3.2. Configuration double passe

Au-delà d'une concentration initiale de 10 ppm en fluorures (de l'eau d'alimentation), un traitement supplémentaire est nécessaire pour ramener les teneurs en fluorures aux normes admises. Pour la concentration initiale en fluorures de 22,32 ppm, une configuration *double passe* a été adoptée. Il s'agit de faire subir au perméat de la simple passe une deuxième nanofiltration dans les mêmes conditions de pression et de taux de conversion (fig. 4).

Le tableau V donne la composition du perméat du double passe et les taux de rejet calculés par rapport au perméat de la *simple passe*.

La qualité de l'eau traitée a été améliorée après la *double passe*. Les performances des deux membranes sont comparables. La légère différence de leur comportement par rapport à la *simple passe* peut être attribuée à la composition de l'eau d'alimentation. Les teneurs en fluorures ont

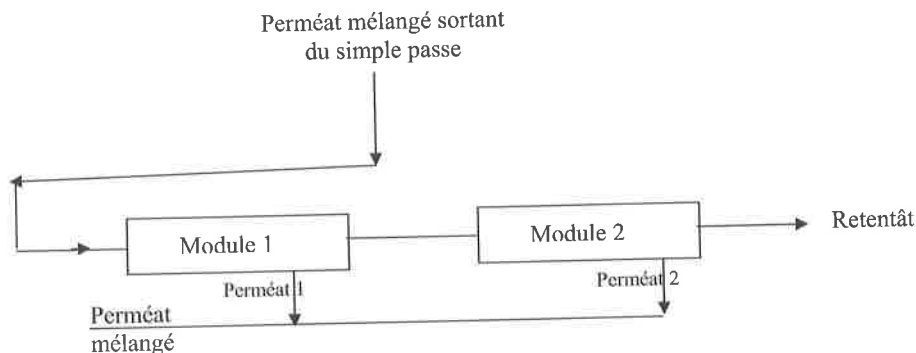


Fig. 4. Configuration double passe.

Fig. 4. Double pass configuration.

Tableau IV. Teneur en fluorure dans le perméat.

Table IV. Fluoride content of the water produced.

	$[F^-]_0$ (ppm)	2,32	3,32	6,32	22,32
Filmtec	$[F^-]$ dans le perméat	0,4	0,53	0,75	3,87
	TR %	82	84	88	82
Toray	$[F^-]$ dans le perméat	0,6	0,7	0,9	4
	TR %	74	78	85	82

Tableau V. Caractéristiques du perméat des deux membranes.

Table V. Characteristics of the permeate water for two membranes.

	Perméat toray	Taux de rejet	Perméat Filmtec	Taux de rejet
Température °C	31,4	-	30,4	-
Débit (l/h)	1064	-	1604	-
pH	7,40	-	7,64	-
pHs	8,56	-	8,48	-
TA ° F	0	-	0	-
Cond (µS/cm)	556	33,96	618	32,97
TAC (° F)	3,5	58,82	6	45,45
TH (° F)	3,4	52,77	7	46,15
NO ₃ ⁻ (ppm)	11,0	35,29	10,2	28,16
Cl ⁻ (ppm)	149	39,91	196	30,98
SO ₄ ²⁻ (ppm)	5,03	68,81	2,29	77,78
$[F^-]$ (ppm)	1,75	56,25	1,85	52,19
Indice de Langelier	-1,16	-	-0,84	-

été ramenées à la limite des normes maximales admises. Elles restent cependant légèrement supérieures.

3.3. Test longue durée avec la membrane NF270

Afin de valider les résultats obtenus avec la membrane NF270, nous avons effectué un test de longue durée de 168 heures de fonctionnement sans arrêt. Le test longue durée a été mené en mode continu selon la configuration

simple passe, sur l'eau de Ben Guerir à concentration en fluorure de 2,32 ppm.

La figure 5 représente les variations en fonction du temps du débit, de la température, du pH, de la conductivité, du TAC et du TH. La figure 6 donne les variations en fonction du temps des taux de rejet de différents ions. Ces deux figures montrent une constance dans la qualité et la quantité d'eau produite durant le test longue durée prouvant l'efficacité et la constance des performances du pilote de nanofiltration. La qualité d'eau produite obéit aux normes nationales de potabilité.

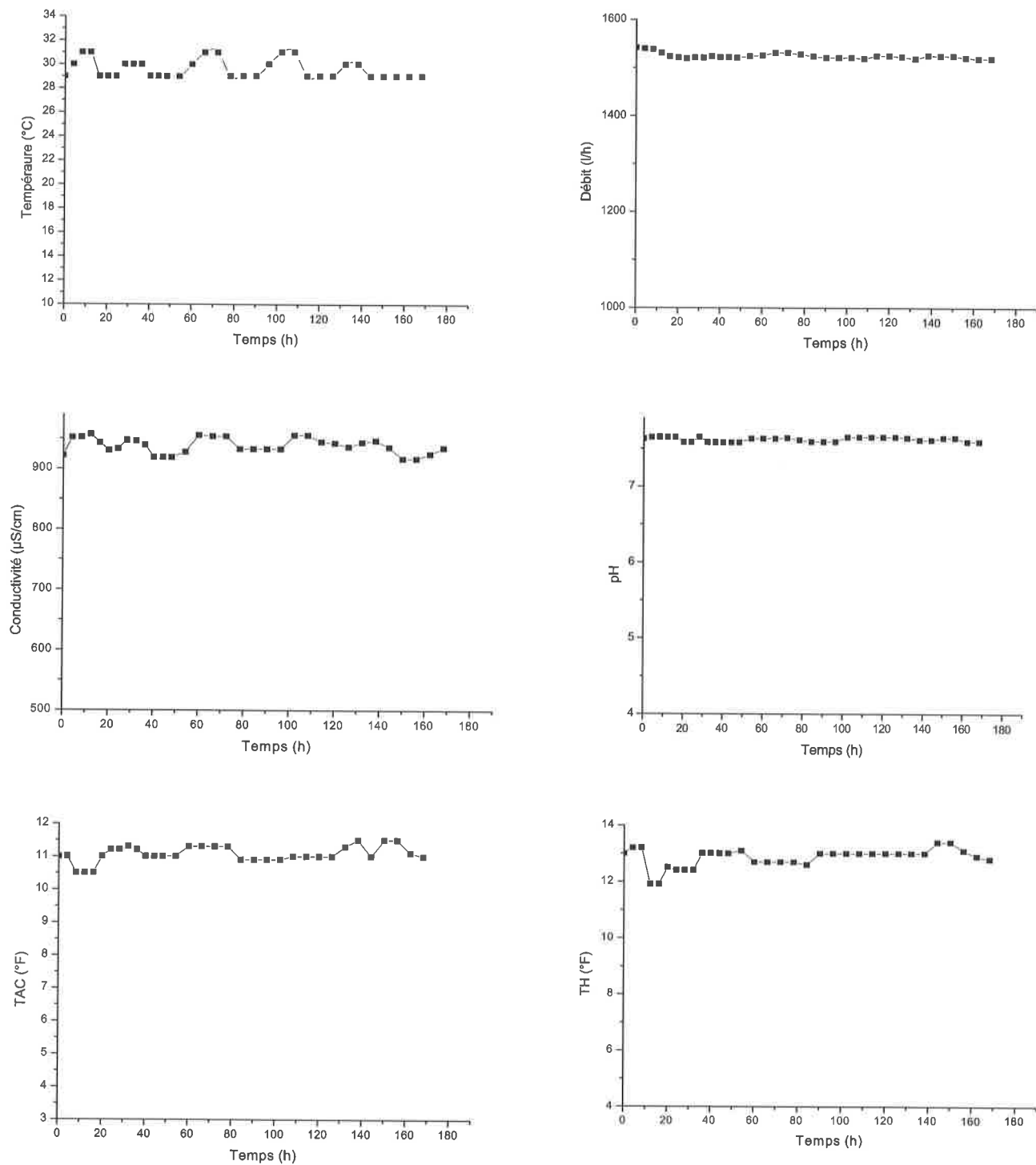


Fig. 5. Variation en fonction du temps des caractéristiques physico-chimiques du perméat du test longue durée.

Fig. 5. Variation versus time of the physical-chemical characteristics of the permeate from long test duration.

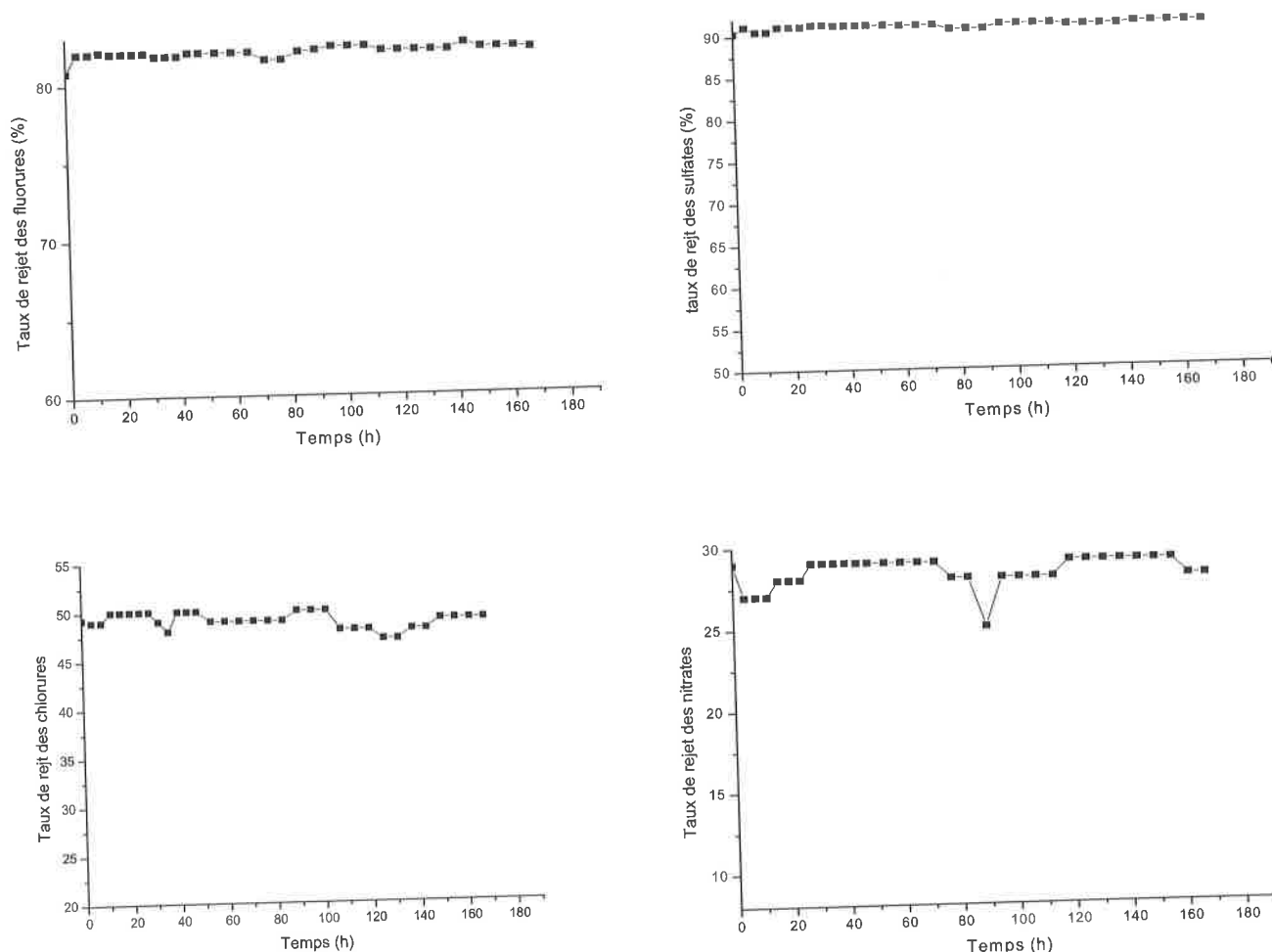


Fig. 6. Variation en fonction du temps des taux de rejet des ions fluorures, sulfates, chlorures et nitrates.

Fig. 6. Variation versus time of the salts rejection of fluorides, sulfates, chlorides and nitrates.

4. CONCLUSION

L'étude de la défluoruration d'une eau souterraine par nanofiltration a été conduite sur un pilote industriel en mode continu. Cette étude a montré la faisabilité de cette technologie dans la réduction des ions fluorures. Pour les deux membranes testées et des teneurs en fluorures inférieures à 10 ppm, la configuration *simple passe* est largement suffisante pour ramener ces teneurs en dessous des normes maximales admises. Au-delà de 10 ppm, un *double passe* est nécessaire.

Les performances des deux membranes étudiées sont comparables et selon la composition de l'eau d'alimentation, il est légèrement avantageux d'utiliser l'une ou l'autre membrane la membrane Filmtec pour la gamme de salinité

élevée et la membrane Toray pour la gamme de salinité faible.

La qualité physico-chimique de l'eau produite avec les deux membranes et dans les cas des deux configurations a été nettement améliorée.

La légère différence des résultats obtenus avec les deux membranes est attribuée essentiellement à leur nature et à la composition de l'eau d'alimentation.

Le test longue durée a montré une constance dans la qualité d'eau produite et par conséquent une constance dans les performances du pilote de nanofiltration.

En termes de coût énergétique, la comparaison des deux membranes dans des conditions préalablement fixées, a montré que la membrane Filmtec (NF 270-4040) est moins énergivore que la membrane Toray (TR60). L'énergie consommée a été calculée par la relation (2). Le tableau VI

Tableau VI. Énergie consommée pour les deux membranes testées.**Table VI.** *Energy consumption for two tested membranes.*

Membranes	Pression (bar)	Taux de conversion	Énergie KWh/m ³
NF270-4040	10	56 %	0,49
TR60-4040	10	44 %	0.63

donne les valeurs de l'énergie consommée pour les deux membranes testées.

Remerciements : Les auteurs remercient l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) et la Société TIA (Techniques Industrielles Appliquées) pour leur soutien.

RÉFÉRENCES

- Castel C., Schweizer M., Simonnot M.O. et Sardin M., 2000. *Chem. Eng. Sci.* 55, 3341.
- Elmidaoui A., 2004. Proceeding EuroMed 2004: Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, May 30-June 3, 2004, Marrakech, Morocco 167, 357.
- Elmidaoui A., Lutin F., Chay L., Taky M., Tahaikt M. et Aloui Hafidi My R., 2002. *Desalination*, 148, Elmidaoui A., Sahli M.A.M., Tahaikt M., Chay L., Taky M., Elmgari M., Hafsi M., 2003. *Desalination* 153, 389.143.
- Fan X., Parker D.J. et Smith M.D. 2003. *Water Research* 37 (20), 4929.
- Helmer R., 1999. *Environmentalist* 19, 11.
- Hichour M., Persin F., Sandeaux J. et Gavach G., 2000. *Sep. Purif. Technol.* 18, 1.
- Hu C.Y., Lo S.L. et Kuan W.H., 2005 *J. Col. Int. Sci.* 283 (2), 472.
- Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolus S., Bariuo B. et Mamari N., 1997. *Desalination* 114, 241.
- Pontie M., Buisson H., Diawara C.K. et Essis-Tome H., 2003. *Desalination* 157, 127.
- Readon E.J. et Wong Y., 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34 (15), 3247.
- Singh G., Kumar B., Sen P.K. et Majumdar J., 1999. *Water Environ. Res.* 71 (1), 36.
- Tahaikt M., Achary I., Sahli M.A.M., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M. Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S. et Elmidaoui A., 2001. *Desalination* 133 (3), 215.
- WHO (World Health Organization) Guidelines for Drinking Water Quality, World Health Organization, Geneva, (1993).