

TRAITEMENT D'UN EFFLUENT INDUSTRIEL FLUORÉ

S. Jemjami*, M. Mountadar*, A. Nejmeddine**

* Laboratoire de l'eau et de l'environnement, Faculté des sciences d'El Jajida

** Laboratoire d'écotoxicologie et d'analyse, Faculté des sciences de Marrakech

La caractérisation de l'effluent industriel a été effectuée. Il en ressort que cette eau usée est très acide, saline, dure et chargée principalement en fluorures, orthophosphates, sulfates et en éléments métalliques. Le traitement de ce rejet concernant principalement la défluoruration a été réalisé par coagulation-décantation. Cette technique consiste à précipiter les fluorures, en utilisant la chaux et la calcite. Les paramètres physico-chimiques qui influencent le traitement ont été étudiés. Les résultats montrent qu'il est possible d'éliminer plus de 85 % des fluorures, 84 % des orthophosphates, 45 % des sulfates, 90 % du Cd, 77 % du Co, 93 % du Cu, 96 % du Fe, 99 % du Pb et 99 % du Zn.

The characterization of the industrial effluent has been carried out. This wastewater is strongly acid, salty, hard and concentrated mainly in fluorides, orthophosphates, sulfates and in metal compounds. The treatment of this effluent, mainly the defluoridation was realized by coagulation-decantation. This technique consists in precipitating fluorides, by using lime and calcite. The physico-chemical parameters that influence the treatment have been studied. The results show that it is possible to eliminate more than 85 % of fluorides, 84 % of orthophosphates, 45 % of sulfates, 90 % of Cd, 77 % of the Co, 93 % of Cu, 96 % of Fe, 99 % of Pb and 99 % of Zn.

INTRODUCTION

La teneur des phosphates marocains en fluor est comprise entre 2,5 et 4,5 % de la masse totale du minerai. Cette teneur considérable invite à porter une attention particulière au contenu des phosphates en cet élément en comparaison avec d'autres ressources naturelles du fluor, telle la fluorine et le spath-fluor. La fabrication des engrais, et particulièrement la production de l'acide phosphorique engendre des volumes importants d'eaux résiduaires. Le procédé de concentration de l'acide phosphorique employé au Maroc Phosphore III et IV est un procédé Rhône Poulenc. Ce procédé utilise l'évaporation sous vide de l'acide dilué au cours de l'attaque des phosphates par l'acide sulfurique concentré. L'acide est concentré en une seule étape de 29 à 54 % en

P_2O_5 . En travaillant sous pression réduite, le fluor se dégage sous forme de HF et SiF_4 avec la vapeur d'eau qui se condensent ensuite d'une façon classique dans le condenseur barométrique. L'eau de mer fluorée résultant de cette concentration (eau de lavage) revient à l'unité d'attaque-filtration pour évacuer les sous produits de cette étape "gypse" vers le milieu récepteur "mer". Cet effluent solide-liquide est mélangé avec les rejets des autres unités de production (fabrication des engrais et d'acide sulfurique...). Le rejet final qui est déversé dans le littoral sans le moindre traitement présente des risques potentiels pour le milieu environnant^[1]. En effet les intoxications chroniques par le fluor peuvent affecter aussi bien l'homme que la faune et la flore peuplant la région. De ce fait, le traitement de cet effluent s'impose pour minimiser les risques sanitaires et diminuer le degré de dégradation du milieu récepteur.

Des installations de traitement de ces types d'effluents ont été déjà réalisées^[2,3] sur le principe d'une neutralisation en une seule étape à pH 8-9. Ces traitements entraînent de fortes consommations de neutralisant sans permettre d'atteindre les seuils de fluorures demandés. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation complète de l'effluent en vue de chercher un procédé de traitement convenable concernant essentiellement la défluoruration.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Méthodes d'analyse

Le pH et la conductivité ont été mesurés respectivement par un pH-mètre de type WTW 522 et un conductimètre multiparamètre de type "Hach", modèle 44-600.

La mesure des fluorures est effectuée à l'aide d'une électrode spécifique reliée à un millivoltmètre, après l'ajout d'un tampon complexant^[4].

Les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en présence d'antimoine, pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique, cette forme réduite, de coloration bleue, a un maximum d'absorption à 885 nm^[4]. La précipitation des ions chlorures a été effectuée par l'ajout d'une solution de nitrate d'argent ; la fin du titrage est détectée grâce à un indicateur "chromate de potassium"^[4].

Les éléments métalliques (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+})

solubles sont analysés dans la solution, en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique "Unicam 929 AA Spectrometer".

Les ions, Ca^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-} ont été analysés selon les méthodes Afnor [5].

Procédé de défluoruration

Nous avons effectué un traitement de l'effluent en utilisant des réactifs peu coûteux et commercialisés au Maroc (calcite et/ou chaux). L'épuration a été réalisée par coagulation / floculation suivie d'une décantation. Cette technique consiste à insolubiliser et précipiter les différents éléments chimiques et à neutraliser les eaux traitées. Il a été donc procédé à différents essais afin de déterminer les paramètres optimaux de défluoruration [6].

Tous les essais ont été réalisés avec un appareil de Jartest.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Paramètres physiques

Tableau 1 : Caractérisation physique du rejet		
Eléments	pH	Conductivité (ms/cm)
Valeur	2.15	79.6
Norme [7]	7- 8	-

Le rejet final est très acide et très salin, il s'agit d'un mélange des différentes eaux résiduaires acides avec les eaux marines.

Paramètres chimiques

Tableau 2 : Caractérisation chimique du rejet				
Eléments	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
[] mg/l	173,64	197,5	1 178,3	1 303,1
Norme	1,3	0,07	411	1290
Eléments	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Cd ²⁺	Cu ²⁺
[] mg/l	15 292,8	24 790	0,192	0,06
Norme	2 710	19 350	0,05	0,5
Eléments	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺
[] mg/l	5,87	5,88	0,351	0,136
Norme	0,01	2	0,03	0,0005

L'effluent de Maroc Phosphore III et IV est chargé en divers éléments, toutes les concentrations dépassent les normes de qualité des eaux marines [7]. Il est très dur, riche en sulfate, chlorures, orthophosphate, éléments métalliques nocifs et particulièrement en fluorures. Ceci est en relation avec les procédés de fabrication de l'acide phosphorique, sulfurique et des engrais ainsi que la composition de la roche mère utilisée.

Défluoruration

On a précipité les fluorures sous forme de fluorure de calcium selon la réaction suivante :



Les masses des réactifs utilisées correspondent aux pourcentages des doses stœchiométriques (d.s) nécessaire pour la réaction. Les supports ont été ajoutés d'une manière séparée ou en combinaison. La combinaison est effectuée par l'addition de la calcite, après filtration de la solution, on ajoute la chaux en fonction des masses des fluorures restantes.

Défluoruration en fonction du temps d'agitation

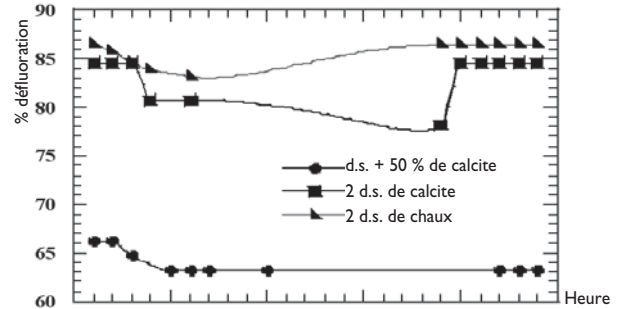


Figure 1 : Evolution de la défluoruration durant 24 h pour différents supports

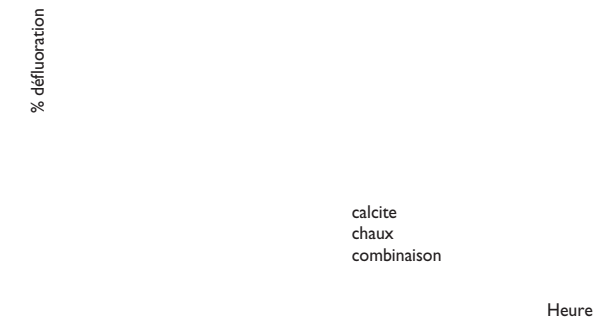


Figure 2 : Evolution de la défluoruration durant 1 h pour différents supports

Le maximum de défluoruration est atteint au bout d'une heure, en cas de traitement par $CaCO_3$ et $Ca(OH)_2$ d'une manière séparée et à 35 minutes lors de la combinaison des deux supports, c'est le temps le plus favorable pour le contact entre les réactifs et la solution pour atteindre l'équilibre de précipitation.

Effet de la vitesse d'agitation

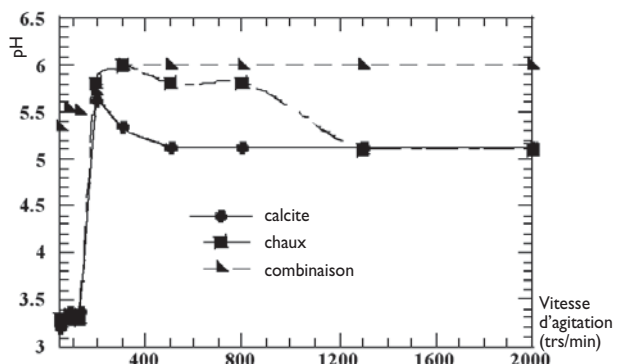


Figure 3 : Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation

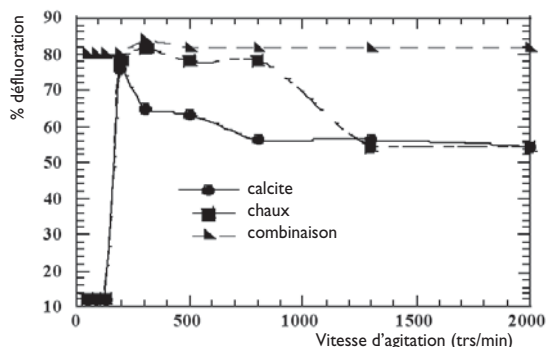


Figure 4 : Evolution de la défluoruration en fonction de la vitesse d'agitation

La vitesse optimale d'agitation pour la défluoruration et la neutralisation est de l'ordre de 300 tr/min, ceci est dû à la neutralisation des acides par les bases (CaCO₃ et/ou Ca(OH)₂). Au-delà de cette vitesse on observe un relargage des fluorures qui peut être expliqué par la solubilisation d'une fraction du précipité formé.

Effets de masse

L'évolution de l'élimination des fluorures et l'évolution du pH de la solution ont été quantifiées pour différentes masses de CaCO₃ et de Ca(OH)₂, sous une agitation de 300 trs/min durant une heure à température ambiante (28°C). Il en ressort que les deux réactifs ont le même pouvoir de défluoruration, le rendement maximal d'élimination est

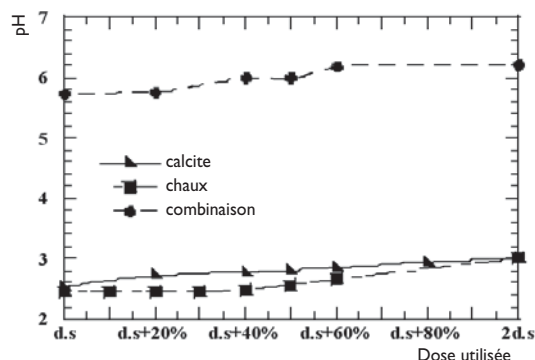


Figure 5 : Evolution du pH en fonction des masses des supports

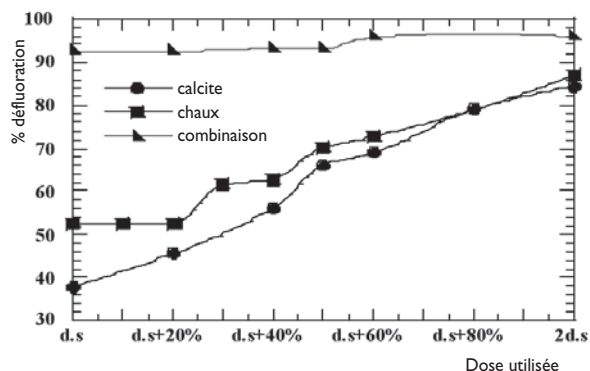


Figure 6 : Evolution de la défluoruration en fonction des masses des supports

de l'ordre de 87 % pour une application de double dose stœchiométrique de Ca(OH)₂, mais ils ne peuvent pas neutraliser le milieu, le pH ne dépasse plus 3 unités.

Afin de neutraliser le milieu, on a procédé à une combinaison des réactifs CaCO₃ et Ca(OH)₂, le protocole est comme suit : après une agitation d'une heure de l'effluent avec une double dose stœchiométrique de CaCO₃ et une filtration, on a ajouté différentes masses de Ca(OH)₂. Le milieu est devenu presque neutre (pH = 6,21), en appliquant une masse importante de Ca(OH)₂ et le rendement de défluoruration est amélioré de 10 %.

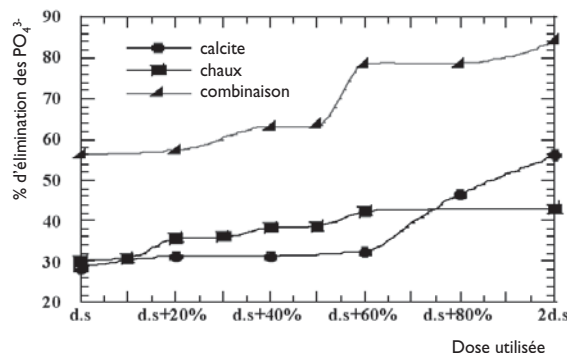


Figure 7 : Evolution de l'élimination des PO₄³⁻ en fonction des supports et de leurs masses

Elimination des orthophosphates

La défluoruration est accompagnée d'une élimination importante des orthophosphates avec un rendement maximal de l'ordre de 84 %, en cas de combinaison des réactifs, lorsque le pH de la solution est presque neutre, selon la réaction suivante :



Quand le milieu est acide, le rendement d'élimination des orthophosphates est moins important, ceci est dû à la présence des sulfates qui précipitent dans les milieux acides.

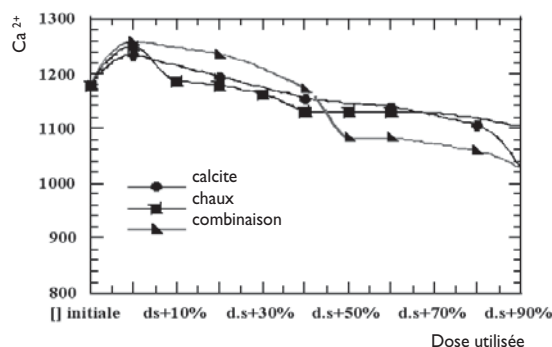


Figure 8 : Effet de la précipitation sur les doses de calcium

Effets sur les concentrations de calcium

En appliquant différentes masses de réactifs, les teneurs en calcium augmentent d'avantage jusqu'à une dose stœchiométrique supérieure à 20 %. Ceci s'explique par l'absence de

la formation des précipités (CaF_2 , CaSO_4 ,...), car on n'a pas encore atteint le taux de saturation en calcium pour la formation de ces composés.

Effets sur les sulfates

La précipitation des sulfates peut être imposée avant rejet en égout car ils altèrent le béton. Le procédé le plus fréquent et qui concerne les fortes teneurs en SO_4^{2-} consiste en la précipitation du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, par l'addition de Ca^{2+} sous forme de chaux (pour les eaux acides) ou de CaCl_2 (pour les saumures) :



Le réactif le plus adéquat pour la précipitation des sulfates sous forme de CaSO_4 , est le CaCO_3 , la combinaison des deux réactifs (excès de Ca^{2+}) favorise la neutralisation du milieu et par conséquent la formation des autres précipités CaF_2 , PO_4HCa , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, c'est pour cette raison que le rendement d'élimination des sulfates diminue.

Aux alentours de $\text{pH} = 4$, le carbonate de calcium est dissous dans l'eau, les ions calcium précipitent alors avec les ions sulfate présents en excès dans la solution pour donner du sulfate de calcium sous forme anhydre. Ce dernier corps cristallise en se combinant avec l'eau pour donner le gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

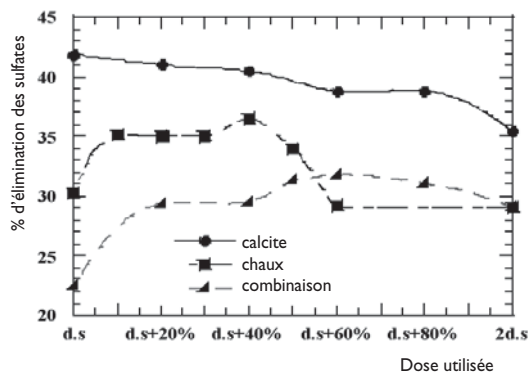


Figure 9 : Rendement d'élimination des SO_4^{2-} en fonction des supports et de leurs masses

Eléments métalliques

L'analyse des éléments métalliques a été effectuée après traitement du rejet phosphogypsé dans les conditions optimales d'élimination des fluorures pour les trois cas.

Tableau 3 : Elimination des métaux lourds

		Après traitement par :			
		initiale	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Combinaison
Cd^{2+}	mg/l	0,192	0,192	0,192	0,017
Co^{2+}	mg/l	0,136	0,124	0,124	0,031
Cu^{2+}	mg/l	0,06	0,026	0,026	0,004
Fe^{2+}	mg/l	5,87	4,8	4,78	0,182
Pb^{2+}	mg/l	0,351	0,135	0,182	0,002
Zn^{2+}	mg/l	5,88	5,79	5,83	0,032

Selon le tableau ci dessus, tous les éléments métalliques étudiés subissent une précipitation, lorsque le milieu est presque neutre, c'est à dire dans le cas de la combinaison de la calcite avec la chaux. Or quand le milieu est acide, en utilisant des réactifs d'une manière séparée, l'élimination des métaux est presque nulle.

CONCLUSION

Les teneurs élevées en fluorures, sulfates, orthophosphates, éléments métalliques et l'acidité des eaux résiduaires de cette unité industrielle témoignent d'une pollution industrielle non négligeable, il s'avère qu'il est nécessaire de procéder à des traitements préalables des rejets phosphogypsés.

Le traitement de cet effluent par coagulation- décantation, en utilisant la calcite et la chaux, permet d'améliorer la qualité de ces eaux, en neutralisant le rejet et en éliminant 85 % des fluorures, 84 % des orthophosphates, 45 % des sulfates, 90 % du Cd, 77 % du Co, 93 % du Cu, 96 % du Fe, 99 % du Pb et 99 % du Zn, au bout de 35 min (en cas de combinaison des réactifs), sous une agitation de l'ordre de 300 tr/min. Avec ce traitement, on peut limiter la dégradation de la qualité des eaux marines où se déverse ce rejet et par conséquent protéger la faune et la flore peuplant la zone.

En étudiant les sous-produits résultants du traitement, on peut envisager la récupération des fluorures.

S. Jemjami*, M. Mountadar*, A. Nejmeddine**

*Laboratoire de l'eau et de l'environnement, département de chimie, Faculté des sciences, B.P 20, 24000 El Jadida. S.Jemjami@caramail.com / Mountadar@caramail.com

** Laboratoire d'écotoxicologie et d'analyse, département de biologie, Faculté des sciences Semlalia, B.P 2390, Marrakech. nejmeddine@ucam.ac.ma

Références bibliographiques

- [1] A. Kaimoussi, S. Bakkas, A. Mouzdahir : 2^{ème} Symposium international de l'eau de Cannes *Impact de la pollution industrielle sur le littoral atlantique du Jorf lasfar*, 2000.
- [2] M. Mountadar, S. Jemjami: *Défluoruration et neutralisation d'une eau synthétique* Physical Chemical News 8, 2002.
- [3] W.R. Parish : *Swift et Co-Removal of fluorine from phosphoric Acid*. Brevet Américain, N° 3273713, 1966.
- [4] A. Aminot et M. Chaussepied : Manuel National pour l'exploitation des océans, CNEXO Brest, 1983.
- [5] Afnor : Eaux, méthodes d'essai, recueil de normes française, Afnor Paris, 1986.
- [6] M. Mountadar, H. Garmes, A. Bouraji, E. K. Lhadi, L'eau, l'industrie et nuisance (CIMPS), 1999.
- [7] J. I. Drever : *The geochemistry of natural water*. Printice-hall, Englewood Clifs, New Jersey, 1982.