

# Défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon

## Defluoridation of drainage waters in Youssoufia (Morocco) by percolation with coal fly ash

A. Moufti, S. Jemjami, M. Mountadar and A. Hamdani

Volume 17, Number 4, 2004

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705543ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705543ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Moufti, A., Jemjami, S., Mountadar, M. & Hamdani, A. (2004). Défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 17(4), 463–470. <https://doi.org/10.7202/705543ar>

Article abstract

The layer of black phosphate in Youssoufia is characterized by the presence of underground water in the building sites. This drainage water must be removed to allow the exploitation of these layers. Observations of the tonnage/flow relationship during previous years allowed the prediction of more than 35000 m<sup>3</sup> drainage water/day from the year 2000. This water has particularly high levels of fluorides, which represents a permanent risk for the rural population, which relies on groundwater (wells) for its daily consumption. To minimize adverse health affects and to build on earlier work, the current study was focused on the sorption performances of coal fly ash in the dynamic mode and on regeneration tests of these ashes for possible revalorization. In this study, we were interested in both the defluoridation of subsoil waters in Youssoufia (drainage waters) by percolation through a column of fly-ash collected from the power station of El Jadida and in fluoride desorption from the ash.

The first results from the characterization of this water showed that fluoride concentrations were elevated, exceeding the water quality standard established by the World Health Organization (WHO), 0.7 mg/L for a semi-arid climate. This abnormally elevated content in fluoride comes from the raw phosphates, which have a high fluoride content. Chemical analysis of the fly-ash, carried out by x-ray fluorescence, demonstrated that the principal components were silica, alumina, oxide iron (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and calcium oxide.

With respect to the first objective of this study, the sorption experiments of water soluble F<sup>-</sup> ions from the drainage waters were carried out at 25 °C in a glass column (33 cm high, 2.2 cm in internal diameter) filled with a well-defined mass of fly-ash. The process involved: placing 250 mL of the solution in the higher tank (placed in top of the column) and the flows were adjusted to 4.6, 7.7 and 15.4 mL/h. The concentration of fluorides was measured in the effluent every 24 h, with a fluoride ion selective electrode, pH model Orion SA 520 according to a standardized method (AFNOR, T90-004). Each experiment was carried out twice. The drainage water used had a fluoride content of 2.50 mg/L.

With respect to the second objective, the study of the desorption of fluorides from the fly-ash was carried out in a static reactor. The choice was related to chemical desorption with soda, and tests were carried out to evaluate the parameters likely to support desorption (concentration of soda, volume to be used, kinetics of desorption). The method used for desorption consisted of brewing the fly-ash in a basic solution (1g of ashes /100mL of soda) during one hour, at a stirring speed of 300 rpm. The concentration of fluorides was then measured in this solution by a potentiometric method following filtration. The fly-ash was removed and rinsed with distilled water and then re-used for a new sorption. The desorption tests were carried out on fly-ash that had been saturated by contact with the drainage waters from Youssoufia ([F] = 2.5 mg/L, pH=7.86). The sorption stage consisted of putting 10 g of ash in contact with 1 L of the drainage water with a stirring rate of 300 rpm and the tests were carried out at ambient temperature.

The results of the defluoridation by percolation through the fly-ash showed that the concentration of fluorides in the effluent decreased to 0 mg/L « < 5 10<sup>-7</sup> M », when the flow decreased from 15.4 mL/h (flow 1) to 7.7mL/h (flow 2) to 4.8 mL/h (flow 3), after 96 to 120 hours. Similar results were also obtained by Piekos et al (1998).

The first regeneration results were encouraging for several reasons. First of all, the regeneration of support was possible and desorption was very important. This demonstrated that basic media are probably favorable for desorption. In parallel, the kinetics of desorption with soda were very fast and they did not exceed one hour for the various soda solution concentrations tested. Indeed, it was noted that at the end of one hour at least 90% of fluorides were desorbed. The optimum conditions for desorption were 60 min of contact and a soda concentration 6 M.

Regenerated ashes were placed again in contact with drainage waters containing fluoride concentrations of 2.50 mg/L. A new sorption of fluorides was noted. This result led us to study the effect of cycle numbers on the adsorption-desorption of fluorides in relation to the effectiveness of regeneration. A histogram of the results demonstrated that the quantities adsorbed and desorbed for the same cycle were practically equal for the eight cycles carried out, thus the effectiveness of ash was practically the same.

## Défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon

Defluoridation of drainage waters in Youssoufia (Morocco) by percolation with coal fly ash

A. MOUFTI\*, S. JEMJAMI, M. MOUNTADAR, A. HAMDANI

Reçu le 11 février 2003, accepté le 1<sup>er</sup> juillet 2004\*\*.

### SUMMARY

The layer of black phosphate in Youssoufia is characterized by the presence of underground water in the building sites. This drainage water must be removed to allow the exploitation of these layers. Observations of the tonnage/flow relationship during previous years allowed the prediction of more than 35 000 m<sup>3</sup> drainage water/day from the year 2000. This water has particularly high levels of fluorides, which represents a permanent risk for the rural population, which relies on groundwater (wells) for its daily consumption. To minimize adverse health affects and to build on earlier work, the current study was focussed on the sorption performances of coal fly ash in the dynamic mode and on regeneration tests of these ashes for possible revalorization. In this study, we were interested in both the defluoridation of sub-soil waters in Youssoufia (drainage waters) by percolation through a column of fly-ash collected from the power station of El Jadida and in fluoride desorption from the ash.

The first results from the characterization of this water showed that fluoride concentrations were elevated, exceeding the water quality standard established by the World Health Organization (WHO), 0.7 mg/l for a semi-arid climate. This abnormally elevated content in fluoride comes from the raw phosphates, which have a high fluoride content. Chemical analysis of the fly-ash, carried out by x-ray fluorescence, demonstrated that the principal components were silica, alumina, oxide iron (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and calcium oxide.

With respect to the first objective of this study, the sorption experiments of water soluble F<sup>-</sup> ions from the drainage waters were carried out at 25 °C in a glass column (33 cm high, 2.2 cm in internal diameter) filled with a well-defined mass of fly-ash. The process involved: placing 250 ml of the solution in the higher tank (placed in top of the column) and the flows were adjusted to 4.6, 7.7 and 15.4 ml/h. The concentration of fluorides was measured in the

\* Unité de chimie Analytique et Génie de l'Environnement du laboratoire de l'Eau et l'Environnement. Faculté des Sciences, département de Chimie - BP : 20, CP : 24000. El Jadida. Maroc - Fax : +21223342187.

\*\* Correspondance: Fluor.75@caramail.com, Mountadar@caramail.com

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2005.

effluent every 24 h, with a fluoride ion selective electrode, pH model Orion SA 520 according to a standardized method (AFNOR, T90-004). Each experiment was carried out twice. The drainage water used had a fluoride content of 2.50 mg/l.

With respect to the second objective, the study of the desorption of fluorides from the fly-ash was carried out in a static reactor. The choice was related to chemical desorption with soda, and tests were carried out to evaluate the parameters likely to support desorption (concentration of soda, volume to be used, kinetics of desorption). The method used for desorption consisted of brewing the fly-ash in a basic solution (1 g of ashes /100 ml of soda) during one hour, at a stirring speed of 300 rpm. The concentration of fluorides was then measured in this solution by a potentiometric method following filtration. The fly-ash was removed and rinsed with distilled water and then re-used for a new sorption. The desorption tests were carried out on fly-ash that had been saturated by contact with the drainage waters from Youssoufia ( $[F^-] = 2.5 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 7.86$ ). The sorption stage consisted of putting 10 g of ash in contact with 1 L of the drainage water with a stirring rate of 300 rpm and the tests were carried out at ambient temperature.

The results of the defluoridation by percolation through the fly-ash showed that the concentration of fluorides in the effluent decreased to  $0 \text{ mg/l} \ll < 5 \cdot 10^{-7} \text{ M} \gg$ , when the flow decreased from 15.4 ml/h (flow 1) to 7.7ml/h (flow 2) to 4.8 ml/h (flow 3), after 96 to 120 hours. Similar results were also obtained by Piekos et al (1998).

The first regeneration results were encouraging for several reasons. First of all, the regeneration of support was possible and desorption was very important. This demonstrated that basic media are probably favorable for desorption. In parallel, the kinetics of desorption with soda were very fast and they did not exceed one hour for the various soda solution concentrations tested. Indeed, it was noted that at the end of one hour at least 90% of fluorides were desorbed. The optimum conditions for desorption were 60 min of contact and a soda concentration 6 M.

Regenerated ashes were placed again in contact with drainage waters containing fluoride concentrations of 2.50 mg/l. A new sorption of fluorides was noted. This result led us to study the effect of cycle numbers on the adsorption-desorption of fluorides in relation to the effectiveness of regeneration. A histogram of the results demonstrated that the quantities adsorbed and desorbed for the same cycle were practically equal for the eight cycles carried out, thus the effectiveness of ash was practically the same.

**Key words:** *defluoridation, fly-ash, percolation, regeneration, drainage waters.*

## RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la défluoruration des eaux souterraines de Youssoufia (eaux d'exhaure) par percolation en colonne sur les cendres volantes de la centrale thermique d'El Jadida et à la désorption des fluorures par la suite. Les résultats obtenus ont montré que :

- le rendement d'élimination du  $F^-$  est d'environ 97 % dans nos conditions expérimentales avec un temps de séjour supérieur à 72 heures ;
- la régénération des cendres est possible à l'aide de NaOH ;
- le nombre de cycles successifs tolérés par les cendres permettant d'atteindre des efficacités convenables est d'au moins huit.

**Mots clés :** *défluoruration, cendres volantes, percolation, régénération, eaux d'exhaure.*

## 1 – INTRODUCTION

Le gisement du phosphate noir de Youssoufia est caractérisé par la présence d'eau souterraine dans les chantiers. Cette eau, dite eau d'exhaure, est pompée jusqu'à l'extérieur de la mine pour permettre l'exploitation de ces gisements [1,2]. L'observation au cours des dernières années de la relation tonnage/débit d'exhaure laissait prévoir un débit de plus de 35 000 m<sup>3</sup>/jour à partir de l'an 2000 [2]. Cette eau est particulièrement chargée par les fluorures [3], ce qui représente un risque permanent pour la population rurale qui ne dispose que des eaux souterraines (puits) pour sa consommation quotidienne [4].

Après l'étude des mécanismes de sorption et optimisation des conditions opératoires de sorption des fluorures solubles dans les eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) sur les cendres volantes [5], l'intérêt s'est porté, d'une part, sur les performances de sorption en régime dynamique et, d'autre part, sur des essais de régénération de ces cendres pré-utilisées pour une éventuelle revalorisation.

## 2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

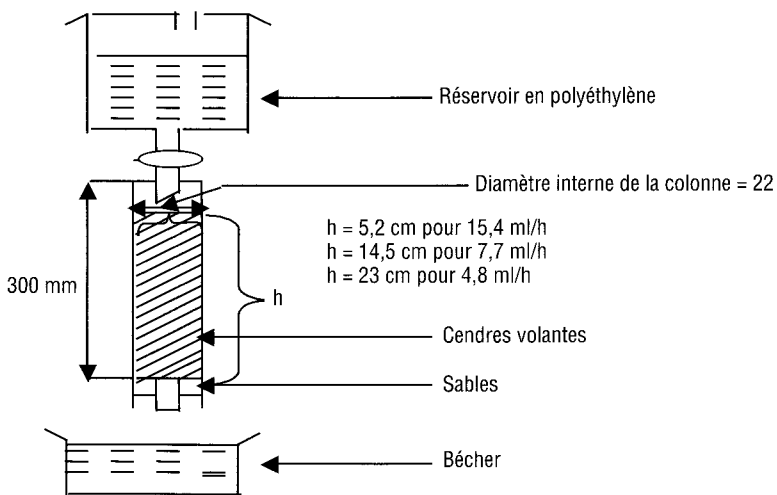
### 2.1 Défluoruration en continu par les cendres

Les expériences de sorption des ions F<sup>-</sup> solubles dans les eaux d'exhaure ont été entreprises à 25 °C dans une colonne (figure 1) remplie avec une masse bien définie de cendres volantes brutes. Le procédé est comme suit : 250 ml de la solution ont été placés dans le réservoir supérieur et les débits ont été ajustés à 4,6, 7,7 et 15,4 ml/h. La concentration des fluorures a été déterminée dans l'effluent, toutes les 24 heures, potentiométriquement en utilisant une électrode à ion-sélective de fluor, pH Orion modèle SA 520 selon la méthode normalisée française AFNOR (AFNOR, T<sub>90-004</sub>) [6]. Chaque expérience a été exécutée deux fois. Les eaux d'exhaure utilisées ont une teneur en fluorures égale à 2,50 mg/l.

### 2.2 Désorption des fluorures et régénération des cendres en réacteur discontinu

L'étude de la désorption des fluorures à partir des cendres volantes s'est déroulée en réacteur statique. Le choix est porté sur une désorption chimique à la soude et des essais ont été réalisés pour évaluer les paramètres susceptibles de favoriser la désorption (concentration de la soude, volume à mettre en oeuvre, cinétique de la désorption).

La méthode utilisée pour la désorption consiste à brasser les cendres volantes dans une solution basique (1 g des cendres/100ml de soude) pendant une heure à une vitesse d'agitation qui égale 300 tr/min et de doser ensuite la concentration des fluorures dans cette solution par méthode potentiométrique après filtration [6]. Les cendres volantes sont retirées et rincées à l'eau distillée et réutilisées pour une nouvelle sorption.



**Figure 1** Schéma du montage utilisé pour la défluoruration des eaux d'exhaure en colonne.  
*Diagram of the installation used for the defluoridation of the drainage waters in a column.*

Les essais de désorption ont été conduits sur les cendres volantes qui ont été saturées par leur mise en contact avec les eaux d'exhaure de Youssoufia ( $C_o = 2,5$  mg/l, pH = 7,86).

Par contre, l'étape de sorption consiste à mettre 10 g des cendres dans un béccher contenant 1 l de ces eaux (eaux d'exhaure). La vitesse d'agitation étant de 300 tr/min et les essais ont été effectués à température ambiante.

### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Caractérisation des eaux d'exhaure

Les valeurs moyennes de certains éléments chimiques et physiques des eaux d'exhaure de Youssoufia sont regroupées dans le tableau 1.

On note bien que ces eaux sont chargées en fluorures puisque elles dépassent la norme établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [3]. Cette teneur anormalement élevée en fluorure provient du fait que les phosphates bruts du commerce ont pratiquement tous une forte teneur en fluor [7].

**Tableau 1** Composition physico-chimique des eaux souterraines de Youssoufia.  
**Table 1** Physico-chemical composition of underground waters at Youssoufia.

| Paramètres       | pH            | CE*<br>ms/cm  | F <sup>-</sup><br>mg/l | Cl <sup>-</sup><br>mg/l | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/l | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/l | Na <sup>+</sup><br>mg/l | K <sup>+</sup><br>mg/l | Ca <sup>2+</sup><br>mg/l | Mg <sup>2+</sup><br>mg/l |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Valeurs moyennes | 7,67-<br>8,10 | 1,21-<br>1,34 | 2,4-<br>4,4            | 173-<br>197             | 140-<br>179                           | 9-<br>32                             | 281-<br>305                           | 58-<br>87               | 3-<br>12               | 60-<br>100               | 55-<br>88                |

\*CE : conductivité électrique

### 3.2 Caractérisation des cendres utilisées

Les cendres volantes utilisées sont le sous-produit principal de déchets solides de la centrale thermique de Jorf-Lafar à El Jadida.

L'analyse chimique des cendres est regroupée dans le tableau 2. Les résultats montrent qu'elles appartiennent à la classe F selon les fichiers ASTM [8, 9, 10]. Les composants principaux de ces cendres volantes sont la silice, alumine, oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxyde de calcium [8, 11, 12].

**Tableau 2** Composition chimique des cendres volantes de la centrale thermique de Jorf-Lasfar.

**Table 2** Chemical composition of the fly-ash from the thermal power station of Jorf-Lasfar.

| Oxyde      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO | SO <sub>3</sub> |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|-------------------|------------------|-----|-----------------|
| % massique | 50               | 25                             | 1,5              | 6                              | 6   | 0,34              | 1,5              | 1   | 1,5             |

### 3.3 Défluoruration en continu par les cendres

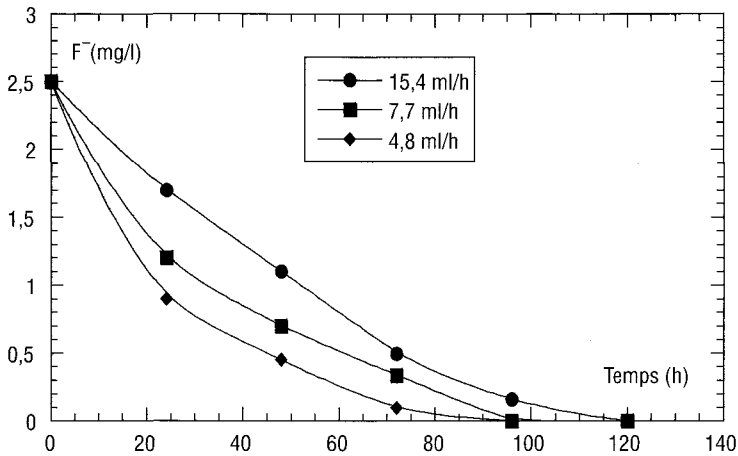
Les résultats de la défluoruration des eaux d'exhaure de Youssoufia par percolation sur les cendres sont représentés dans la figure 2. On observe que la concentration des fluorures dans l'effluent a diminué jusqu'à 0 mg/l, lorsque le débit diminue de 15,4 (débit 1) à 7,7 (débit 2) jusqu'à 4,8 ml/h (débit 3), après 96 à 120 heures. Les mêmes résultats avaient été trouvés par PIEKOS et coll [11].

### 3.4 Désorption des fluorures

#### 3.4.1 Choix de la concentration de la soude

Les résultats obtenus en fonction de la concentration de la solution éluante sont consignés dans le tableau 3. L'efficacité de la désorption correspond au pourcentage des fluorures éliminés par rapport à la quantité contenue dans la masse des cendres (1 g).

Ces premiers résultats montrent d'une part que la régénération du support est possible et d'autre part que la désorption est très importante. Ceci montre que les milieux basiques sont vraisemblablement favorables à la désorption.



**Figure 2** Résultats de la défluoruration sur colonne pour les différentes charges hydrauliques.

*Results of the column defluorination for the different hydraulic loads.*

**Tableau 3** Efficacité de la désorption en fonction de la concentration de la soude.

**Table 3** Desorption efficiency as a function of the concentration of sodium hydroxide.

| Concentration (M) | 1  | 2  | 4  | 6  | 8  | 10 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|
| Efficacité (%)    | 63 | 67 | 86 | 90 | 85 | 84 |

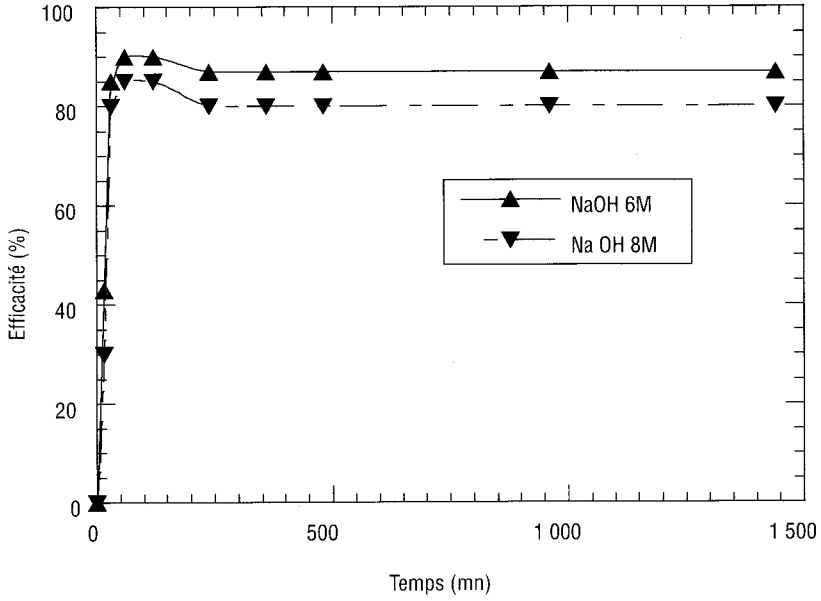
### 3.4.2 Cinétique de la désorption de la soude

L'étude de la cinétique de la désorption avec la soude (figure 3) a montré que celle-ci est très rapide. La désorption ne dépasse pas une heure pour les différentes concentrations des solutions de soude. En effet, on constate qu'au bout d'une heure 90 % des fluorures au moins sont désorbés.

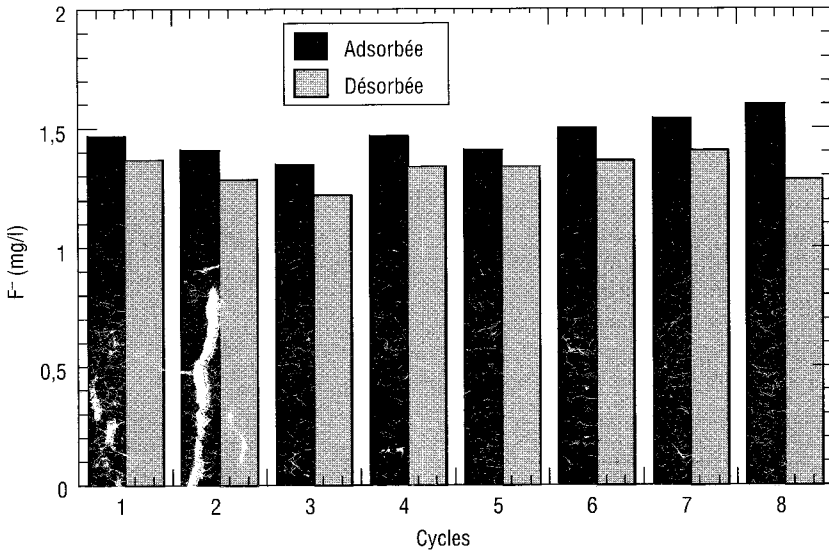
### 3.4.3 Cycles de sorption-désorption

La désorption est réalisée avec une solution de soude 6M. Pour la mesure de la concentration des fluorures dans l'étape de désorption, il faut acidifier la solution filtrée à un pH compris entre 5 et 7. L'acidification a été réalisée avec l'acide chlorhydrique. Ces cendres régénérées sont mises à nouveau en contact avec les eaux d'exhaure contenant les fluorures à une concentration égale à 2,50 mg/l. On constate une nouvelle sorption des fluorures. Ce résultat nous a conduit par la suite à étudier l'effet de nombre de cycle d'adsorption-désorption des fluorures en relation avec l'efficacité de la régénération.

Les résultats de la figure 4 montrent que les quantités absorbées et désorbées pour un même cycle sont pratiquement égales pour les huit cycles réalisés.



**Figure 3** Effet de la concentration de la soude sur la désorption des fluorures.  
*Effect of the sodium hydroxide concentration on fluoride desorption.*



**Figure 4** Quantité des fluorures adsorbée et désorbée au cours des 8 cycles d'adsorption-désorption.  
*Quantity of fluorides adsorbed and desorbed during 8 cycles of adsorption-desorption.*



## 4 – CONCLUSION

Les résultats de cette étude ont montré :

- qu'on peut atteindre un rendement d'élimination des fluorures d'environ 97 % pour les différents débits qui correspondent à des temps de séjour qui varient de 96 à 120 heures ;
- que la désorption est une étape possible et efficace. Elle peut se faire à l'aide des solutions basiques de soude. Les conditions optimales de la désorption sont un temps de contact de 60 minutes et une concentration de soude 6 M ;
- que pour les 8 cycles d'absorption-désorption des fluorures l'efficacité des cendres est pratiquement la même ;
- pour donner une chance d'application à ce procédé, la régénération des cendres doit être effectuée par des produits qui sont naturels, abondants tels que la chaux qui est très peu coûteuse.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] HASSANI. E. A., ZNIBAR, A., BOU-HIAOUI. H., 2001. Traitement du phosphate noir de Youssoufia : Amélioration du système de traitement des rejets fins et préservation de l'environnement. J. Ann. Chim. Sci. Mat., 26, S465-S470.
- [2] FALGATA S., 1990. Les possibilités de traitement et l'utilisation des eaux d'exhaure du phosphate noir de Youssoufia. Revue Marocaine du Génie Civil, 27, 5-9.
- [3] Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S). 1994. Directives de qualité de l'eau de boisson. 2<sup>e</sup> édition, v :1, Recommandation, Genève.
- [4] MOUFTI A., 2003. Étude physico-chimique des eaux d'exhaure de Youssoufia (Maroc) et leur défluoruration par adsorption sur la cellulose et les cendres volantes à charbon. Th. Doct. Univ. Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida. Maroc.
- [5] MOUFTI A., MOUNTADAR. M., 2001. Valorisation d'une cendre volante par la défluoruration des eaux souterraines – cas de Youssoufia – Maroc. Proceeding du 2<sup>e</sup> colloque du Groupe marocain pour la Recherche Environnemental (GMRE) et le XXXII<sup>e</sup> congrès du GFP, 29-31 Mai. 2002 à Marrakech-Maroc. Soumis pour publication dans le journal « Déchets : Sciences et Technologie ».
- [6] AFNOR., 1999. Recueil des normes françaises : qualité de l'eau, 3<sup>e</sup> édition.
- [7] ARAFAN A, ERRAJI M, HASSANI E et CHIK A., 1998. Traitement thermique d'un phosphate très riche en matières organiques et valorisation du phosphate calciné Y<sub>2</sub>. Rapport nom édité du Groupe OCP, Maroc, Maroc-Phosphore et Cerphos, 30 juin.
- [8] MOUFTI A., BRAHMI R., GARMES H., BENSITEL M., and Mountadar M., 2004. Characterization of a flying ash stemming from the combustion of the coal. Accepter pour publication dans le journal Physique IV.
- [9] Site web: <http://www.Phoenixcement.com/products/flyash.html>
- [10] Site web: <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/coalcomb.htm>
- [11] PIEKOS R., PASLAWSKA S., 1998. Fluoride uptake characteristics of fly ash. Journal of Fluoride, 31 (4), 14-19.
- [12] PIEKOS R. and PASLAWSKA S., 1998. Leaching characteristics of fluoride from coal fly ash. Journal of Fluoride, 31 (4), 188-192.