

# Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse

## Water defluoridation by Donnan dialysis and electro dialysis

M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molénat and C. Gavach

Volume 12, Number 4, 1999

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705372ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705372ar>

[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

Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., Molénat, J. & Gavach, C. (1999). Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 12(4), 671–686. <https://doi.org/10.7202/705372ar>

Article abstract

The purpose of this work was to apply Donnan dialysis (DD) and electro dialysis (ED) for removing fluoride ion from waters where the concentration exceeds acceptable values. The techniques both use ion-exchange membranes but involve different driving forces: the difference in the electrochemical potential on both sides of the membrane for DD and the difference in the electric potential in ED. Both techniques were applied to treat model waters, the compositions of which were very close to those of natural waters contaminated by fluorides. Three standard waters related to three different countries (Maghreb, Senegal and France) were prepared and treated with pre-industrial pilots. The active membrane area was 1760 cm<sup>2</sup> for Donnan dialysis, 552 and 2000 cm<sup>2</sup> for electro dialysis. Two anion exchange membranes, DSV from Asahi Glass and AFX from Tokuyama Soda, were tested in Donnan dialysis. Three electro dialysis stacks equipped with different anion and cation exchange membranes, AMV-AM1/CMV from Asahi Glass, AMX/CMX and ACS/CMS from Tokuyama Soda, were used. Conductivity, pH and the concentrations of each ionic species were monitored during membrane treatment. The initial fluoride concentration were 9.5, 6.08 and 2.66 mg L<sup>-1</sup> in each standard water, respectively.

In all cases, despite the presence of different anions (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) generally present in ground waters, a fluoride concentration in agreement to the norms (< 1.5 mg L<sup>-1</sup>) could be achieved regardless of the composition of the treated waters or the nature of the tested membranes.

Electro dialysis decreased the anion and cation concentrations and induced a partial demineralization (about 70%) and consequently a softening of the treated water. On the contrary in Donnan dialysis, due to the electrolyte diffusion from the receiving compartment to the treated solution, the mineralization of the treated water increased slightly (about 10%). In this latter process, the anion concentration declined while no changes were observed in the cation concentration, except for sodium because of the electrolyte leakage. The DSV membrane was the most effective anion exchange membrane to use in DD. In ED, the AMV-AM1/CMV stack was selected on the basis of the demineralization and softening ratio, and the energy consumption.

Donnan dialysis, which from an energy consumption point of view is more economical than ED, thus seems more adapted to the treatment of low mineralization waters.

## Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse

### Water defluoridation by Donnan dialysis and electro dialysis

M. HICHOIR, F. PERSIN\*, J. SANDEAUX, J. MOLÉNAT et C. GAVACH

---

Reçu le 14 décembre 1998, accepté le 10 juillet 1999\*\*

#### SUMMARY

The purpose of this work was to apply Donnan dialysis (DD) and electro dialysis (ED) for removing fluoride ion from waters where the concentration exceeds acceptable values. The techniques both use ion-exchange membranes but involve different driving forces: the difference in the electrochemical potential on both sides of the membrane for DD and the difference in the electric potential in ED.

Both techniques were applied to treat model waters, the compositions of which were very close to those of natural waters contaminated by fluorides. Three standard waters related to three different countries (Maghreb, Senegal and France) were prepared and treated with pre-industrial pilots. The active membrane area was 1 760 cm<sup>2</sup> for Donnan dialysis, 552 and 2 000 cm<sup>2</sup> for electro dialysis. Two anion exchange membranes, DSV from Asahi Glass and AFX from Tokuyama Soda, were tested in Donnan dialysis. Three electro dialysis stacks equipped with different anion and cation exchange membranes, AMV-AM1/CMV from Asahi Glass, AMX/CMX and ACS/CMS from Tokuyama Soda, were used. Conductivity, pH and the concentrations of each ionic species were monitored during membrane treatment. The initial fluoride concentration were 9.5, 6.08 and 2.66 mg L<sup>-1</sup> in each standard water, respectively.

In all cases, despite the presence of different anions (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) generally present in ground waters, a fluoride concentrations in agreement to the norms (< 1.5 mg L<sup>-1</sup>) could be achieved regardless of the composition of the treated waters or the nature of the tested membranes.

---

Laboratoire des matériaux et procédés membranaires, UMR 5635, CNRS, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier Cedex 5, France.

\* Correspondance. E-mail : persin@cnrs-map.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 novembre 2000.

Electrodialysis decreased the anion and cation concentrations and induced a partial demineralization (about 70%) and consequently a softening of the treated water. On the contrary in Donnan dialysis, due to the electrolyte diffusion from the receiving compartment to the treated solution, the mineralization of the treated water increased slightly (about 10%). In this latter process, the anion concentration declined while no changes were observed in the cation concentration, except for sodium because of the electrolyte leakage. The DSV membrane was the most effective anion exchange membrane to use in DD. In ED, the AMV-AM1/CMV stack was selected on the basis of the demineralization and softening ratio, and the energy consumption.

Donnan dialysis, which from an energy consumption point of view is more economical than ED, thus seems more adapted to the treatment of low mineralization waters.

**Key-words:** *ion exchange membranes, fluoride ion, defluoridation, Donnan dialysis, electrodialysis, water.*

## RÉSUMÉ

Les travaux réalisés dans cette étude avaient pour objectif l'application de techniques membranaires, dialyse de Donnan et électrodialyse, au traitement d'eaux dont la teneur en fluorure est supérieure à la valeur maximale admissible. Ces deux techniques qui mettent en jeu des membranes échangeuses d'ions, se distinguent par la nature des forces motrices de transfert. Trois eaux modèles relatives à trois pays différents (Maghreb, Sénégal et France) ont été préparées et traitées sur pilotes pré-industriels. Dans tous les cas étudiés, bien que divers anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) soient présents initialement dans les solutions à traiter, une concentration en fluorure conforme aux normes a pu être atteinte avec toutes les membranes testées.

L'électrodialyse qui abaisse la teneur de tous les ions présents dans l'eau, anions et cations, entraîne une déminéralisation partielle et par conséquent un adoucissement de la solution traitée. En revanche, la dialyse de Donnan, du fait de la diffusion du sel du compartiment receveur vers la solution traitée, augmente légèrement la minéralisation initiale. Cette technique qui, du point de vue énergétique, est un procédé plus économique que l'électrodialyse, semble donc plus adaptée au traitement d'eaux fluorurées à faible minéralisation.

**Mots clés :** *membranes échangeuses d'ions, fluorure, défluoruration, dialyse de Donnan, électrodialyse, eau.*

## 1 - INTRODUCTION

Les fluorures font partie des substances indésirables présentes dans certaines eaux destinées à la consommation humaine (Code la santé publique, 1989 ; POTELOU *et al.*, 1993). Ce classement est lié aux effets toxiques observés lorsque la dose journalière en fluor absorbée par l'homme est trop faible ou trop élevée. La dose optimale qui inclut l'apport hydrique et l'apport alimentaire, voire respiratoire, dépend de l'âge de l'individu. Elle est par exemple de 1,5 à 4 mg jour<sup>-1</sup> pour les adultes. Si tout le monde reconnaît la nécessité de traiter

les eaux trop fluorées pour des questions de santé publique, la réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer, de la pression exercée par les populations pour résoudre ce problème.

Un certain nombre de procédés de traitement existe pour réduire la teneur en fluorure. On distingue trois types de techniques de séparation :

- les procédés de précipitation (chaux, sels de calcium et d'aluminium..., N'DAO *et al.*, 1992) ;
- les procédés d'adsorption (alumine activée, BULUSU *et al.* 1990 ; os calcinés, charbon actif, KILLEDAR *et al.*, 1993) ;
- les procédés à membrane (osmose inverse, nanofiltration, MASTROPAOLO, 1991 ; PONTIE *et al.*, 1996 ; électrodialyse, LI-CHENG, 1985 ; ADHIKARY *et al.*, 1989).

Si d'après les spécialistes du traitement des eaux, le procédé à base d'alumine activée est le plus utilisé à grande échelle, d'après l'enquête réalisée par Mastropaolo (1991) le procédé d'osmose inverse est également largement employé aux États-Unis. Les autres procédés cités semblent avoir des applications plus restreintes. Mastropaolo signale, par exemple, l'existence d'une installation de défluoruration par électrodialyse en Virginie permettant de traiter trois millions de gallons par jour.

Comme dans tous les cas de traitement des eaux spécifiques, le choix de la technique doit se faire après essais sur le terrain et étude économique. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'on veut appliquer ce type de traitement à des eaux de pays en voie de développement (Sénégal, Maroc, Tunisie...), (LAGAUDE *et al.* 1988, MAZOUNIE *et al.*, 1984, PONTIE *et al.*, 1995).

Le développement, cette dernière décennie, de nouvelles membranes a conduit à la réalisation d'un certain nombre de travaux pour étudier la faisabilité de nouveaux traitements moins onéreux de défluoruration. Conformément aux conclusions de Mastropaolo (1991), les premiers essais de nanofiltration, procédé membranaire moins consommateur d'énergie que l'osmose inverse, donnent des résultats encourageants (PONTIE *et al.*, 1995). Cette technique produit des eaux déminéralisées et défluorées qui sont moins agressives que les eaux osmosées.

Cette étude a pour but de comparer les performances de deux autres procédés membranaires qui font appel à des membranes échangeuses d'ions (MEI) et qui mettent en jeu des forces de transfert différentes, le champ électrique dans le cas de l'électrodialyse et le gradient de concentration pour la dialyse de Donnan.

En électrodialyse les ions sont transportés sous l'action du champ électrique perpendiculairement au plan des membranes et au sens de circulation des solutions. Grâce à la disposition alternée de membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA. De même les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et sont stoppés par les MEC. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (diluat) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (concentrat) (*figure 1*).

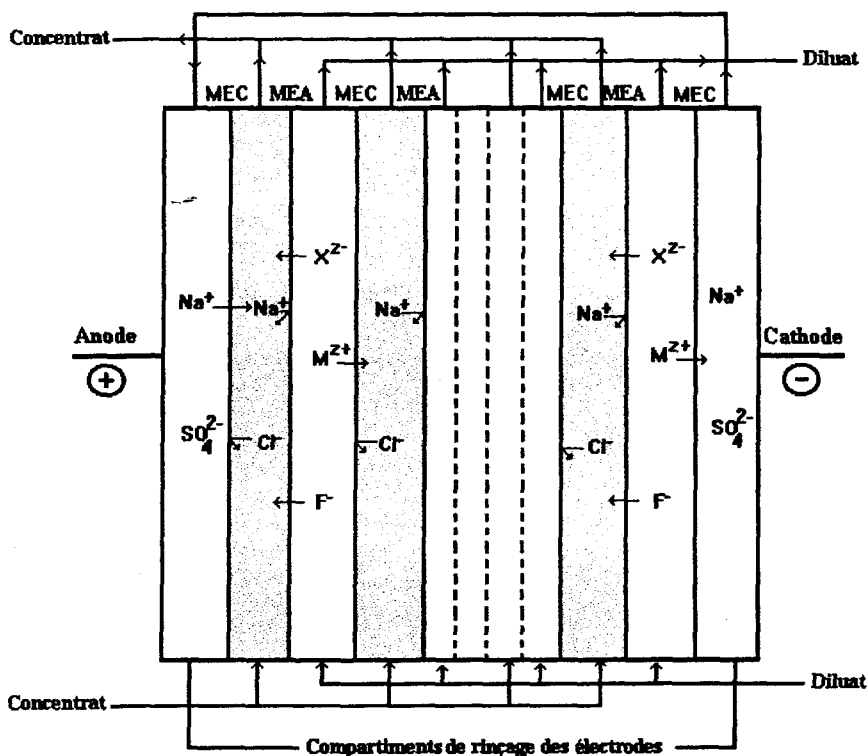


Figure 1 Représentation schématique du procédé d'électrodialyse.  
Schematic representation of the electro dialysis process.

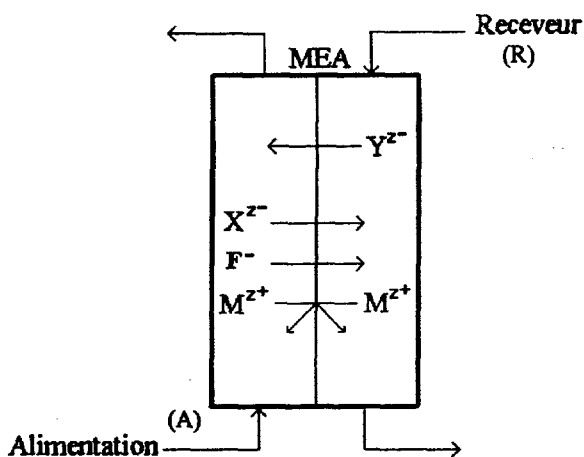


Figure 2 Représentation schématique de la dialyse de Donnan.  
Schematic representation of the Donnan dialysis process.

En ce qui concerne la dialyse de Donnan, seuls les ions de même charge s'échangent en sens opposé à travers la MEI si la membrane est idéale (figure 2). La différence d'activité de l'ion  $Y^{z-}$  qui se maintient de part et d'autre de la membrane constitue la force motrice au transfert des ions  $X^{z-}$  et  $F^-$ . Il est donc nécessaire d'utiliser une solution d'activité initiale nettement plus élevée dans le receveur (R), généralement 100 fois plus concentrée que la solution initiale dans l'alimentation (A).

Malgré son faible coût de fonctionnement la dialyse a été peu appliquée en défluoruration contrairement à l'électrodialyse. Dans une étude précédente, nous avons montré que la défluoruration par dialyse de Donnan de solutions sodées contenant différents anions était envisageable (HICHOURE *et al.*, 1999).

Dans un objectif de production d'eau potable nous avons réalisé des essais de défluoruration de solutions synthétiques dont la composition initiale était très proche de différentes eaux fluorées rencontrées en Afrique et en France. Ces essais ont été effectués sur des pilotes pré-industriels permettant la comparaison des performances de différentes membranes commerciales.

## 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Dialyse

Les essais ont été réalisés avec un pilote de laboratoire de type filtre presse de la Société J.M.C. Environnement. Il est constitué de 6 compartiments « receveur » contenant la solution d'électrolyte échangeur, NaCl 0,1M, et de 5 compartiments « alimentation » dans lequel circule à contre courant l'eau à traiter. Chaque compartiment d'épaisseur 0,12cm est délimité par des membranes de surface effective unitaire de 176cm<sup>2</sup>.

Les membranes échangeuses d'anions utilisées étaient de type DSV de la Société ASAHI GLASS et AFX de la Société TOKUYAMA SODA. Elles ont été sélectionnées parmi un ensemble de membranes échangeuses d'anions commerciales recommandées pour la dialyse et l'électrodialyse (HICHOURE *et al.*, 1999). Ces membranes de dialyse, moins réticulées que celles d'électrodialyse, se sont avérées plus performantes lors de la défluoruration de solutions de fluorure de sodium. Elles sont conditionnées au préalable sous forme chlorure. Le conditionnement des membranes est réalisé par circulation dans les deux compartiments d'une solution de NaCl 0,1M pendant trois heures puis après vidange par rinçage abondant à l'eau déminéralisée.

Les débits des fluides sont régulés à l'aide de pompes péristaltiques Masterflex Easy. Compte tenu des essais préalables (HICHOURE *et al.*, 1999), un débit minimal de 207mL h<sup>-1</sup> est choisi pour l'eau à traiter. Pour ce débit, l'influence des autres anions sur le transfert des ions fluorures semble minimale. Le débit de l'électrolyte échangeur est de 430mL h<sup>-1</sup>.

Toutes les expériences ont été réalisées avec les deux circuits ouverts. Les prélèvements sont effectués en recueillant le fluide à la sortie de chaque compartiment pendant cinq minutes.

## 2.2 Électrodialyse

Les deux pilotes pré-industriels utilisés, EUR2 B-10 et EP1, de type filtre presse, ont été équipés de différentes membranes échangeuses d'anions (AMV, AM1, AMX, ACS) et de cations (CMV, CMX, CMS) placées en alternance comme dans tout électrodialyseur. Les caractéristiques et les conditions opératoires sont rassemblées dans le *tableau 1*.

**Tableau 1** Caractéristiques des pilotes d'électrodialyse et conditions opératoires.

**Table 1** Characteristics of the electrodialysis pilots and operating conditions.

		Pilote EIVS EP1		Pilote Eurodia Eur2 B-10	
Membranes échangeuses d'ions MEI		MEA	MEC	MEA	MEC
Nature des membranes		AMV AM1	CMV	ACS	CMS
Marque	Fabricant	Sélémion	Asahi Glass	Néosepta	Tokuyama Soda
Surface active unitaire (cm <sup>2</sup> )		69	69	200	200
Nombre de MEI		8 (4+4)	9	10	12
Surface des MEI (cm <sup>2</sup> )		552	621	2 000	2 400
Nombre de compartiments		8		10	
Diluat	Volume (L)	5		10	
	Débit (L h <sup>-1</sup> )	70		70	
Concentrat	NaCl (mol L <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>-2</sup>		2.10 <sup>-2</sup>	
	Volume (L)	1,5		2	
	Débit (L h <sup>-1</sup> )	70		70	
Fluide « Électrodes »	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>-2</sup>		2.10 <sup>-2</sup>	
	Volume (L)	1,5		2	
	Débit (L h <sup>-1</sup> )	70		70	

MEA = membrane échangeuse d'anions.

MEC = membrane échangeuse de cations.

Fluide « Électrodes » : fluide circulant dans les deux compartiments contenant les électrodes.

Ces pilotes se distinguent par la nature et la surface effective des membranes. Il est à noter que les membranes ACS et CMS sont répertoriées par le fabricant comme membranes échangeuses d'ions préférentiellement sélectives aux ions monovalents, la première aux anions et la seconde aux cations. La surface totale des MEA du pilote EUR2 B-10 est environ 4 fois plus importante que celle du pilote EP1. Avant chaque électrodialyse, les MEA sont conditionnées sous forme chlorure et les MEC sous forme sodium à l'aide de solutions de NaCl 0,1M comme précédemment (dialyse).

Étant donné la faible conductivité des eaux étudiées, on a imposé une intensité de courant se situant au-dessous de la valeur limite à partir de laquelle apparaît le phénomène de polarisation primaire. Ce phénomène, bien connu en

électrodialyse, se traduit par une dissociation de l'eau et par conséquent par une production de protons et d'ions  $\text{OH}^-$  qui d'une part, entrent en compétition dans le transport membranaire avec les espèces à extraire, et d'autre part, peuvent provoquer des précipitations d'hydroxydes. Une densité de courant constante, de  $10 \text{ A.m}^{-2}$ , a donc été imposée dans toutes les expériences d'électrodialyse.

### 2.3 Composition des solutions synthétiques étudiées

Les caractéristiques physicochimiques des solutions synthétiques étudiées sont présentées dans différents tableaux :

- dans le *tableau 2*, deux eaux modèles 1 et 2 de composition similaire à une eau d'un site du Maghreb et à une eau d'un site du Sénégal ;
- dans le *tableau 3*, une eau modèle 3 de composition similaire à une eau d'un site français.

**Tableau 2** Composition initiale et finale des eaux modèles 1 et 2 traitées par dialyse de Donnan avec différentes membranes échangeuses d'anions.

**Table 2** *Initial and final composition of standard waters 1 and 2 treated by Donnan dialysis with various anion exchange membranes.*

Paramètres physico-chimiques	Eaux modèles initiales		Eaux modèles finales			Valeur limite en France
	1	2	1 (DSV)	2 (DSV)	1 (AFX)	
Conductivité à 20 °C ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	1 944	2 950	2 450	3 900	2 430	/
pH	8,15	8,6	7,30	7,45	7,33	5,5-8,5
Concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ )						
F <sup>-</sup>	9,5	6,08	0,95	0,15	1,31	0,5 à 1,5
Cl <sup>-</sup>	355	539,6	816,5	1196,3	720,6	200
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	174,46	640,5	21,35	34,8	26,23	30,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	288	192	38,4	3,26	59,5	250
Na <sup>+</sup>	241,5	616,4	359	759	290	150
K <sup>+</sup>	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	12
Ca <sup>2+</sup>	120	10	120	10	120	/
Mg <sup>2+</sup>	24	3,8	24	3,8	24	/

DSV = membrane - AFX = membrane.

Afin de minimiser ou de prévenir les problèmes liés à un non-équilibre d'une eau de synthèse contenant de l'hydrogencarbonate de calcium (absence de dioxyde de carbone), les eaux modèles 1 et 3 ont été préparées à partir de l'eau de distribution de Montpellier. Le rapport des concentrations en hydrogencarbonate de ces eaux modèles et l'eau de Montpellier a imposé la dilution à effec-



tuer et les quantités de sels à rajouter (NaCl, NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>). Compte tenu de la faible solubilité de certains sels, nous avons réalisé des ajouts très lents dans une solution fortement agitée. En revanche, étant donné la faible concentration en cations alcalino-terreux de l'eau modèle 2 et par conséquent la faible probabilité d'avoir des problèmes de précipitation de carbonate de calcium, cette eau a été préparée à partir d'eau déminéralisée.

**Tableau 3** Composition initiale et finale de l'eau modèle 3 traitée par électrodialyse avec différents types d'empilement.

**Table 3** Initial and final composition of standard water 3 treated by electro dialysis with various stacks.

Paramètres physicochimiques	Eau modèle initiale 3	Eau modèle 3 lorsque la norme en fluorure est atteinte avec différents empilements			Valeur limite en France
		AMV-AM1/CMV	AMX/CMX	ACS/CMS	
pH	7,65	7,3	7,15	7,35	5,5-8,5
Concentration (mg L <sup>-1</sup> )					
F <sup>-</sup>	2,66	1,5	1,4	1,46	0,5 à 1,5
Cl <sup>-</sup>	181,05	34,2	86,6	23,8	200
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	231,8	40,9	3,8	96,4	30,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	326,4	206,4	4,3	233,3	250
Na <sup>+</sup>	117,3	85,1	34,5	16,6	150
K <sup>+</sup>	11,7	4,3	0,1	1,2	12
Ca <sup>2+</sup>	148	28	12	92	/
Mg <sup>2+</sup>	38,4	7,9	6	4	/
Dureté en Ca	212	41	22	98	120

## 2.4 Méthodes analytiques

La concentration en fluorure a été déterminée à l'aide d'une électrode indicatrice de ces ions, PF<sub>4</sub>, d'une électrode de référence X et d'un ionomètre ISIS 20000, tous trois de la société Tacussel. Les ions chlorure et hydrogénocarbonate ont été dosés par titrage, titrage coulométrique à intensité constante pour les premiers, avec génération des ions Ag<sup>+</sup>, à l'aide d'un titrateur Tacussel de type TACL2, et titrage acido-basique avec le titrateur Tacussel TT Processor 2 pour les seconds. Enfin la concentration en ion sulfate a été déterminée par spectrophotométrie à l'aide d'un appareil de terrain DREL 2000 de la Société Hach. (Courbe d'étalonnage intégrée et addition de réactif SulfaVer IV). Le dosage des cations métalliques (sodium, potassium, calcium et magnésium) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique Varian de type AA-20.

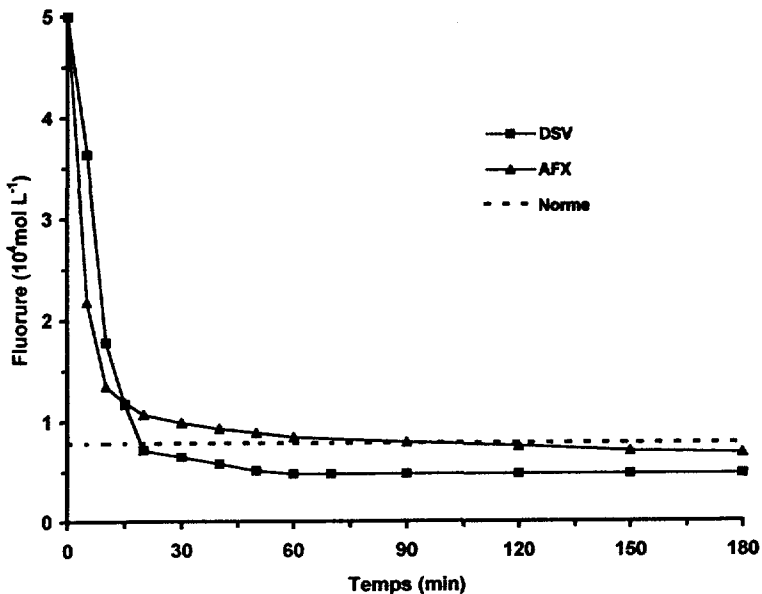
### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Dialyse

Après avoir étudié la dialyse de Donnan de solutions fluorées sodées plus ou moins complexes (HICHOUR *et al.*, 1999) et montré que la défluoruration était possible jusqu'à une valeur compatible avec les normes de potabilité, nous avons testé cette technique sur des solutions synthétiques dont la composition est proche de celle d'eaux naturelles chargées en fluorure.

##### 3.1.1 Influence de la nature de la membrane

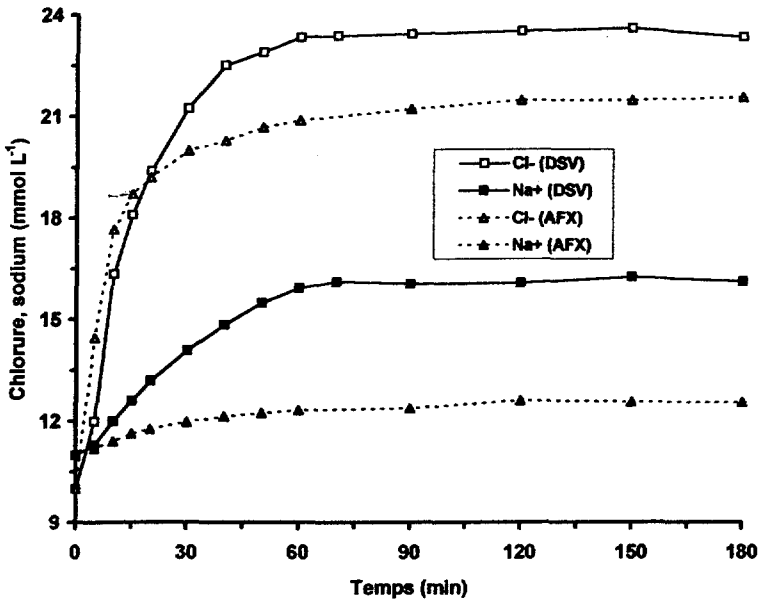
Les membranes DSV et AFX, précédemment sélectionnées à partir d'essais réalisés sur une cellule de laboratoire, ont été testées sur le pilote pré-industriel avec l'eau modèle 1. Le suivi au cours du temps de l'ion fluorure dans le compartiment alimentation (*figure 3*) permet de montrer que dans les conditions de l'expérience, et notamment en présence d'autres ions, on peut atteindre avec les deux membranes testées, une teneur en fluorure inférieure à la valeur limite guide de 0,08mM ( $1,5\text{mg L}^{-1}$ ) en sortie du dialyseur. La défluoruration de cette eau modèle est donc réalisable, toutefois la membrane DSV semble plus performante que la membrane AFX.



**Figure 3** Variation de la concentration en fluorure dans l'eau modèle 1 (sortie du compartiment alimentation) durant la dialyse de Donnan.

*Variation over time of the fluoride concentration in standard water 1 (outlet of feed compartment) during the Donnan dialysis process.*

La *figure 4* représente l'évolution de la concentration des ions sodium et chlorure dans la solution du compartiment alimentation. On constate logique-



**Figure 4** Variation de la concentration en chlorure et sodium dans l'eau modèle 1 (sortie du compartiment alimentation) durant la dialyse de Donnan.

*Variation over time of the chloride and sodium concentrations in standard water 1 (outlet of feed compartment) during the Donnan dialysis process.*

ment que la concentration en chlorure augmente au cours du temps puisque cet ion qui joue le rôle « d'ion extracteur », s'échange avec les anions de la solution traitée. En revanche, cette augmentation est nettement supérieure à celle qui correspondrait, selon le principe de Donnan, à un simple échange stœchiométrique,  $F^-/Cl^-$  et  $X^{2-}/zCl^-$ . De plus, on constate également un accroissement de la concentration en sodium alors que la membrane est sélective aux anions. Ces variations de concentration s'expliquent par une diffusion du sel (NaCl) du compartiment receveur vers le compartiment alimentation. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de la dialyse de solutions simples (HICHOUR *et al.*, 1999), à savoir, une certaine perméabilité des membranes à l'électrolyte contenu dans le compartiment receveur, liée à la différence de concentration entre les deux compartiments. La perméabilité à l'électrolyte plus élevée pour la membrane DSV que pour la membrane AFX peut s'expliquer par une structure plus lâche, correspondant à une plus faible réticulation de la membrane DSV.

Dans le sens opposé à cette fuite en électrolyte, un faible transport d'eau, du compartiment alimentation vers le compartiment receveur, a pu être quantifié à partir des mesures de débit en entrée et sortie du dialyseur. Là encore, la valeur de 5 % obtenue avec la membrane DSV est légèrement plus élevée que celle de 3 % obtenue avec la membrane AFX.

L'ion  $Cl^-$  est donc transféré par dialyse de diffusion (NaCl) et par dialyse de Donnan. Les résultats présentés dans le *tableau 2* permettent de vérifier que la

quantité totale d'ions chlorure transférés du compartiment receveur vers le compartiment alimentation à l'instant  $t$ , est égale à la somme suivante :

$$n_{\text{Cl}_{(\text{R} \rightarrow \text{A})}}^{\text{T}} = n_{\text{Cl}_{(\text{R} \rightarrow \text{A})}}^{\text{DD}} + n_{\text{Cl}_{(\text{R} \rightarrow \text{A})}}^{\text{D}} \quad (1)$$

- $n_{\text{Cl}_{(\text{R} \rightarrow \text{A})}}^{\text{DD}}$  : nombre d'ions chlorure transférés par dialyse de Donnan par échange avec les ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  du compartiment receveur vers le compartiment alimentation à l'instant  $t$
- $n_{\text{Cl}_{(\text{R} \rightarrow \text{A})}}^{\text{D}}$  : nombre d'ions chlorure transférés par dialyse de diffusion de NaCl du compartiment receveur vers le compartiment alimentation à l'instant  $t$ .

La diffusion de l'électrolyte conduit à une augmentation de la minéralisation de l'eau traitée. Cette augmentation d'une part, et le transfert d'autre part, des ions chlorure plus mobiles que les ions fluorure, hydrogénocarbonate et sulfate qu'ils remplacent par échange, entraînent une augmentation de 25 % de la conductivité de la solution.

Les concentrations en anions diminuent donc, sauf celle de l'ion chlorure, alors que celles des cations, exception faite pour l'ion  $\text{Na}^+$ , ne sont pas modifiées. Le procédé de dialyse testé diminue les propriétés entartrantes de la solution en réalisant une décarbonatation qui conduit de plus à un abaissement du pH de la solution.

### 3.1.2 Dialyse comparative de deux eaux modèles

Le *tableau 2* permet également de comparer des grandeurs caractéristiques initiales et finales des eaux étudiées. Il fait apparaître que l'eau modèle 2 est moins dure que l'eau modèle 1, mais qu'elle est initialement plus chargée en ions hydrogénocarbonate, chlorure et sodium que l'eau modèle 1. Une fois traitée, les paramètres physicochimiques des 2 eaux étudiées sont conformes à la norme, sauf les teneurs en chlorure et en sodium qui dépassent la norme.

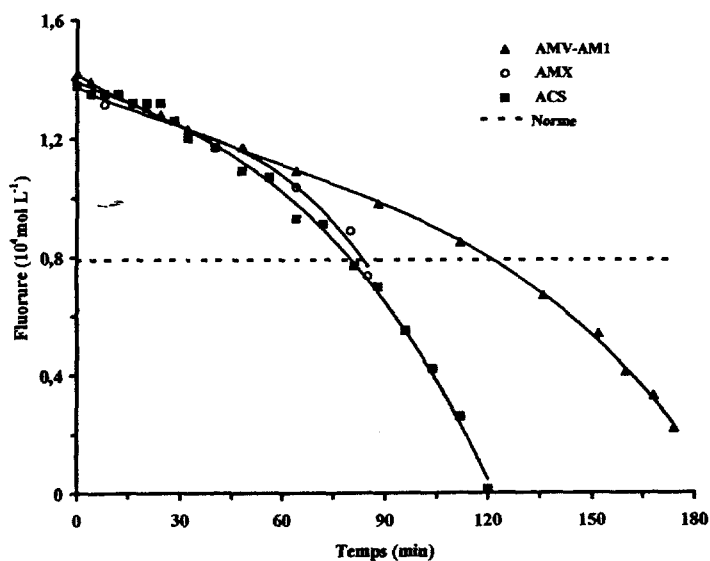
L'étude antérieure (HICHOIR *et al.*, 1999) a montré que le transfert d'électrolyte du receveur vers l'alimentation décroît lorsque sa concentration diminue. Il conviendrait pour s'affranchir du problème de l'augmentation de la salinité dans la solution traitée, d'optimiser la teneur en chlorure de sodium dans le receveur, de manière à obtenir une fuite minimale tout en conservant une concentration en fluorure en sortie de l'alimentation qui permette d'atteindre la norme.

## 3.2 Électrodialyse

La technique de l'électrodialyse a été, elle aussi, testée avec plusieurs empilements de membranes et différentes eaux modèles.

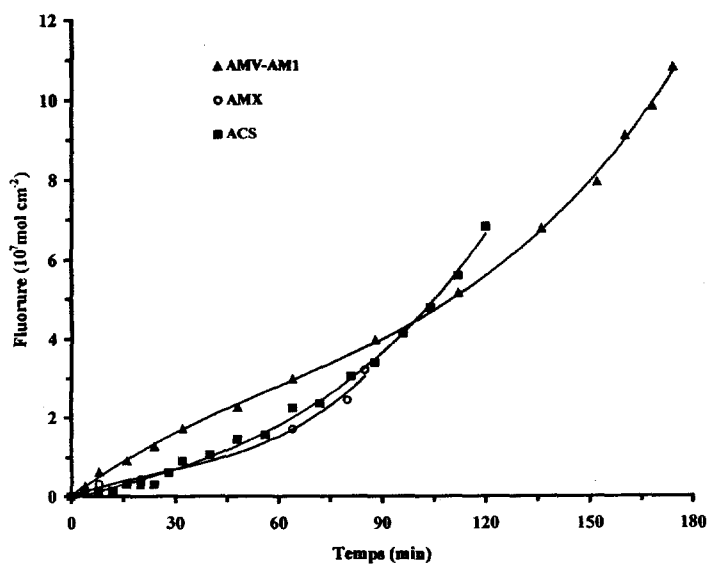
### 3.2.1 Influence de la nature des membranes

La *figure 5* représente les variations de la concentration en fluorure de l'eau modèle 3 traitée par trois empilements de membranes différents. Les normes sont atteintes dans les trois cas à des temps différents. Les membranes AMX et ACS donnent des résultats analogues, mais il est difficile de les comparer avec les membranes AMV en raison du volume de solution traitée et de la surface



**Figure 5** Variation de la concentration en fluorure dans l'eau modèle 3 durant l'électrodialyse avec différentes membranes.

*Variation over time of the fluoride concentration in standard water 3 during the electro dialysis process with different membranes.*



**Figure 6** Variation de la quantité de fluorure extraite durant l'électrodialyse de l'eau modèle 3 avec différentes membranes.

*Variation over time of the amount of fluoride extracted during the electro dialysis of standard water 3 with different membranes.*

membranaire qui diffèrent d'un pilote à l'autre (*tableau 1*). Aussi, sur la *figure 6*, sont représentées les variations de la quantité de fluorure transférée par unité de surface, du compartiment diluat vers le compartiment concentrat. On constate alors que le transfert des ions  $F^-$  est plus rapide à travers les membranes AMV-AM1.

Dans le *tableau 3*, est rapportée la composition de l'eau traitée par les trois empilements lorsqu'e la norme en fluorure dans l'eau traitée est atteinte. L'analyse de ces résultats nous permet d'opposer le comportement des empilements AMX/CMX et ACS/CMS : le premier conduit à une extraction importante des ions bivalents (des anions comme des cations) alors que le second réduit le flux des ions bivalents au profit des monovalents. Quant à l'empilement (AMV-AM1/CMV), il réalise un compromis entre l'extraction des ions monovalents et bivalents, et permet à l'eau traitée d'obtenir des teneurs en ions plus proches des valeurs limites fixées par la législation française.

En effet, l'eau traitée a subi une déminéralisation partielle nettement plus importante avec le couple de membranes AMX/ CMX. Avec le couple de membranes ACS/CMS, membranes sélectives vis-à-vis des ions monovalents, l'eau traitée demeure davantage chargée en sulfate et en calcium qu'avec le système AMV-AM1/CMV. Ce dernier permet un adoucissement plus important de l'eau que le système ACS/CMS.

Enfin, l'énergie moyenne consommée (*tableau 4*) pour atteindre la norme en fluorure est presque deux fois plus élevée avec le couple ACS/CMS qu'avec les deux autres empilements. Cette augmentation provient de la valeur plus élevée de la tension, elle-même due à la plus forte résistance électrique de ce système membranaire.

**Tableau 4** Taux de déminéralisation et énergie moyenne consommée pour atteindre la norme en fluorure de l'eau modèle 3 traitée par électrodialyse avec différents types d'empilement.

*Table 4* Demineralization ratio and average energy consumption to reach the fluorure reference value in the standard water 3 treated by electrodi-lysis with various stacks.

Type d'empilement	AMV-AM1/CMV	AMX/CMX	ACS/CMS
Taux de déminéralisation (%)	63	83	54,5
Énergie moyenne consommée ( $W h m^{-3}$ )	172	181	303

En conclusion, le système (AMV-AM1/CMV) s'avère le plus performant car il réalise un bon compromis entre taux de déminéralisation, taux d'adoucissement et énergie moyenne consommée.

### 3.2.2 Électrodialyse comparative de deux eaux modèles

Avec le couple membranaire sélectionné (AMV-AM1/CMV), une électrodialyse de l'eau modèle 1 a été réalisée et comparée à celle de l'eau modèle 3. Le tableau 5 montre que l'énergie moyenne consommée et le taux de déminéralisation augmentent avec la composition initiale de la solution. Néanmoins, ces deux paramètres ont augmenté dans des proportions moindres que la concentration de fluorure dans la solution initiale.

**Tableau 5** Taux de déminéralisation et énergie moyenne consommée pour atteindre la norme en fluorure des eaux modèles 1 et 3 traitées par électrodialyse avec les membranes AMV-AM1/CMV.

**Table 5** Demineralization ratio and average energy consumption to reach the fluorure reference value in the standard waters 1 and 3 treated by electro dialysis with AMV-AM1/CMV membranes.

Eau modèle	Taux de fluorure dans la solution initiale (%)	Taux de déminéralisation (%)	Énergie moyenne consommée ( $W h m^{-3}$ )
1	2,58	70	341
3	0,88	63	172

**Tableau 6** Composition initiale et finale de l'eau modèle 1 traitée par dialyse de Donnan et électrodialyse.

**Table 6** Initial and final composition of standard water 1 treated by Donnan dialysis and electro dialysis.

Paramètres physico-chimiques	Eau modèle initiale 1	Dialyse de Donnan (AFX)	Electrodialyse (AMV-AM1/CMV)	Valeur limite en France
Conductivité à 20 °C ( $\mu S cm^{-1}$ )	1944	2 430	674	/
pH	8,15	7,33	7,13	5,5-8,5
Concentration ( $mg L^{-1}$ )				
F <sup>-</sup>	9,5	1,31	1,37	0,5 à 1,5
Cl <sup>-</sup>	355	720,6	18,1	200
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	174,46	26,23	12,8	30,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	288	59,5	224,6	250
Na <sup>+</sup>	241,5	290	110,6	150
K <sup>+</sup>	19,5	19,5	0,56	12
Ca <sup>2+</sup>	120	120	6	/
Mg <sup>2+</sup>	24	24	3,6	/
Dureté en Ca	160	160	12	120

À partir des cinétiques de transfert des différents anions, obtenues lors du traitement de l'eau modèle 1, on a pu calculer les valeurs des flux de transfert et comparer la sélectivité des membranes AMV-AM1 vis-à-vis des différents ions présents dans l'eau modèle étudiée. On constate que les rapports flux/concentration initiale sont du même ordre de grandeur ( $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ L cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), excepté pour les ions sulfate pour lesquels ce rapport est deux fois plus faible, ce qui indique tout de même une sélectivité préférentielle des membranes AMV-AM1 vis-à-vis des anions monovalents.

### 3.3 Comparaison des deux procédés membranaires

Les résultats présentés dans le *tableau 6*, relatifs au traitement de l'eau modèle 1 montrent que :

- la dialyse de Donnan ainsi que l'électrodialyse permettent d'atteindre les normes de potabilité en ion fluorure de l'eau traitée ;
- l'électrodialyse conduit à un abaissement de la minéralisation de 70 %, en revanche, la dialyse de Donnan entraîne une légère augmentation de la minéralisation initiale, évaluée à 10 % ;
- la composition globale de l'eau électrodialysée est plus conforme aux normes de potabilité que celle de la même eau dialysée.

La dialyse de Donnan semble plus particulièrement adaptée au traitement des eaux fluorurées à faible minéralité, comme les eaux de surface. En effet, l'électrodialyse de ces eaux peu conductrices est d'une part, très consommatrice d'énergie, et risque d'autre part, de produire une eau trop déminéralisée impropre à la consommation.

## 4 - CONCLUSION

Les expériences réalisées lors de cette étude ont montré que la réduction de la teneur en fluorure d'eaux naturelles à une valeur conforme aux normes peut être obtenue par dialyse de Donnan et électrodialyse.

L'électrodialyse conduit à une désulfatation et une décarbonatation des eaux qu'elles présentent une alcalinité élevée ou non. Si de plus l'eau présente des propriétés incrustantes par suite d'une dureté élevée, l'application de ce procédé diminuera son caractère entartrant. Selon la sélectivité des membranes utilisées, l'adoucissement de l'eau traitée sera plus ou moins important.

Comme l'électrodialyse, la dialyse de Donnan induit une décarbonatation et une désulfatation des eaux, mais également une augmentation de la concentration en chlorure. Ce procédé optimisé devrait toutefois permettre un maintien de la salinité. En revanche, en ce qui concerne la plupart des cations (sauf le sodium), leurs teneurs initiales sont conservées.

D'un point de vue énergétique, la dialyse est un procédé plus économique que l'électrodialyse, mais les débits traités sont plus faibles. Le choix du procédé dépendra de la minéralisation de l'eau à traiter et de sa composition ionique. Ces deux procédés membranaires apparaissent donc comme des



techniques de défluoruration envisageables compte tenu de la simplicité de leur mise en œuvre et de leur adaptabilité aux différents sites d'implantation.

Cette étude en laboratoire devra être complétée par des essais réalisés en continu. Par ailleurs, pour une application de la dialyse de Donnan, il conviendrait de fonctionner en circuit fermé du côté receveur pour réduire le volume de ce fluide et par voie de conséquence le coût du procédé. Des expériences réalisées dans ce sens en présence d'aluminium donnent des résultats prometteurs.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADHIKARY S.K., TIPNIS U.K., HARKARE W.P., GOVINDAN K.P., 1989. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 71, 301-312.
- BULUSU K.R., NAWLAKHE W.G., 1990. Defluoridation of water with activated alumina continuous contacting system. *Indian J. Environ. Hlth.*, 32(3), 197-218.
- CODE LA SANTÉ PUBLIQUE, Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles (J.O. du 4 avril 1989) modifié par le décret n° 90-330 du 10 avril 1990 (J.O. du 13 avril 1990) et par le décret n° 91-257 du 7 mars 1991 (J.O. du 8 mars 1991).
- DIËYE A., CODOU MAR D., RUMEAU M., 1994. Les procédés de défluoruration des eaux de boisson. *Tribune de l'Eau*, 568(2), 27-34.
- HICHOUR M., PERSIN F., MOLÉNAT J., SANDEAUX J., GAVACH C., 1999. Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination*, 122, 53-62.
- KILLEDAR D. J., BHARGAVA D.S., 1993. Effects of stirring rate and temperature on fluoride removal by fishbone charcoal. *Indian J. Environ. Hlth.*, 35(2), 81-87.
- LAGAUDE A., KIRSCHA C., TRAVI Y., 1988. Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal, Travaux préliminaires sur l'eau de Forage de Fatick. *T.S.M - l'eau*, 83<sup>e</sup> année, 9, 449-452.
- LEVESQUE L., 1978. Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, Le fluor, le chlore, le brome, l'iode, Association française pour l'étude des eaux, Bureau National de l'information scientifique et Technique, 5, 1-16 et 80-90.
- LI-CHENG S., 1985. Electric chemical method to remove fluorine from drinking water, *Wat. Supply*, 3, 177-186.
- MASTROPAOLO C., 1991. Affordable drinking water treatment for public water systems contaminated by excess levels of natural fluoride, US Environmental Protection Agency Washington, DC ed. National Technical Information Service Springfield, VA.22161, 68.
- MAZOUNIE P., MOUCHET P., 1984. Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires, *Revue des Sciences de l'eau*, 3, 29-51.
- N'DAO I., LAGAUDE A., TRAVI Y., 1992. Défluorurations expérimentales des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium. *Sciences et Techniques de l'eau*, 26(3), 243-249.
- PONTIE M., NDIAYE M., SISSOKO H., RUMEAU M., 1995. Nanofiltration (NF): a new method against fluoride ion poisoning in Senegal. *Euromembrane, Bath (U.K.)*, 18-20 Sept., 1-529-531.
- PONTIE M., RUMEAU M., NDIAYE M., CODOU MAR D., 1996. Sur le problème de la fluorose au Sénégal : bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson. *Cahiers Santé*, 6, 27-36.
- POTELON J.L., ZYSMAN K., 1993. Guide des analyses d'eau potable, ed. La lettre du cadre territorial, 112-113.
- TRAVI Y., 1984. Origine des fortes teneurs en fluor des eaux souterraines de l'aquifère paléocène de la région de Mbour (Sénégal). Rôle de l'ion magnésium. *C. R. Acad. Sc. Paris, Série II*, 298.