

EVOLUTION DES REJETS SAUMATRES DES STATIONS DE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER AU COURS DE LEUR EVAPORATION ISOTHERME

N. Tamer, M. D. Azouggaghualen, A. Atbir , S. Mançour-Billah et M. El Hadek*

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B.P., 8106, Agadir, Maroc

(Reçu 27 le novembre 2003)

Abstract

Desalination of sea-water was investigated. Effluent of desalination plant was evaporated in isotherm and isobar condition. Density, electric conductivity measurements and chemical analysis were carried out during the process. The results characterising the crystalline phase provide the fields and limits of the precipitation and separation.

Keywords: brine disposal, density, electric conductivity, salts precipitation, sea-water desalination

Introduction

Dans les régions arides, la croissance continue de la demande en eau potable a entraîné l'intensification des procédés de dessalement de l'eau de mer. Depuis 1975, l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) a installé plusieurs stations de dessalement aux villes sahariennes au sud du Maroc.

Les stations de Laayoune et Boujdour ont été développées pour aboutir à une production d'eau douce respectivement de 7000 et 800 m³/jour. Les saumures issues des trains d'osmose inverse constituent environ 9400 m³/jour pour les deux stations. Elles contiennent des solutions aqueuses fortement concentrées; 70 g L⁻¹ en sels océaniques représentés par les ions majeurs Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻ [1–4].

Bien que ces rejets présentent un danger pour les organismes aquatiques et des impacts négatifs sur l'environnement [5, 6], ils sont largués dans la mer sans aucun traitement préalable.

L'extraction à partir de ces solutions de sels tels que les sulfates et les chlorures de sodium, de potassium et de magnésium peut être envisageable. L'importance de ces sels dans les domaines industriel et agricole a suscité l'intérêt des chercheurs [7–10].

* Author for correspondence: E-mail: ali.atbir@caramail.com

En Inde, Dhar et ses collaborateurs ont exploité les eaux saumâtres des lacs de Toska pour récupérer différents sels par cristallisation, tels que les sels de potassium à valeur fertilisante importante [11–13].

Les résultats expérimentaux obtenus lors de la cristallisation fractionnée de plusieurs eaux saumâtres montrent que la nature des sels précipités dépend énormément de la densité et de la composition ionique initiale de la saumure [14].

Zayani a exploité le système Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ pour valoriser les saumures naturelles du sud Tunisien [15, 16]. M'nif et ses collaborateurs ont étudié les 'sebkha' d'EL Melah de Zarzis au sud Tunisien, dont l'évaporation solaire conduit entre autre à la cristallisation d'une carnallite ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sulfatée difficilement décomposable [17].

Dans le même contexte, Hammi a établi une corrélation entre la conductivité et les concentrations ioniques lors de l'évaporation isotherme de la saumure naturelle [18, 19].

Balarev a mis au point une technique de production de l'hydroxyde de magnésium à partir des résidus des saumures naturelles lors de l'extraction des sels océaniques [20, 21]. Il a également établi une séquence de cristallisation des sels de l'eau de mer permettant d'identifier la nature des différents sels susceptibles de précipiter au cours de l'évaporation [22].

Afin de déterminer les conditions de précipitation et de séparation des différents sels, il a été jugé utile d'étudier l'évaporation isotherme de la saumure à la température 25°C. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'évolution de la conductivité, de la densité et de la concentration des ions majeurs de la solution, afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines qui se manifestent, de préciser les limites de leurs domaines d'existence et de fixer leurs conditions de précipitation et de séparation.

La conception et l'optimisation de la procédure d'extraction des différents sels océaniques peuvent tenir compte de ces paramètres. Ils sont considérés comme guide de référence pour un développement industriel de la faisabilité et du coût d'utilisation.

Techniques expérimentales

Mesure de densité

La méthode de mesure est basée sur le principe de la poussée d'Archimède, dans laquelle un plongeur, en verre Pyrex rempli de mercure, de masse et de volume connus est immergé dans le liquide. La mesure de sa masse apparente permet de calculer la densité du liquide.

La densité de la solution est mesurée à l'aide d'un montage conçu et réalisé au laboratoire (Fig. 1). Il comprend:

- une balance type Mettler de précision $\Delta m=10^{-4}$ g, munie d'un plateau.
- un plongeur accroché au plateau de la balance par l'intermédiaire d'un fil de masse négligeable. Ce fil passe à travers un tube fixé au dessous du plateau de la balance, de manière à permettre de centrer le plongeur afin de limiter les effets de paroi qui peuvent avoir une incidence sur la valeur de la densité.

- un tube en verre Pyrex, terminé par un rodage et contenant le liquide dont on veut mesurer la densité.
- une jaquette thermostagée, conçue pour recevoir le tube. La température du tube laboratoire et de la jaquette est fixée à l'aide d'un thermostat à circulation d'eau, type Lauda RK20 susceptible de fixer des températures entre -40 et 150°C avec une précision de $0,1^{\circ}\text{C}$. Le contact thermique entre la jaquette thermostagée et le tube contenant la solution à étudier est assuré par un liquide.

Ce montage a été étalonné à l'aide de 2 solutions de KCl et NaCl de composition et de densité connues à 20°C [23].

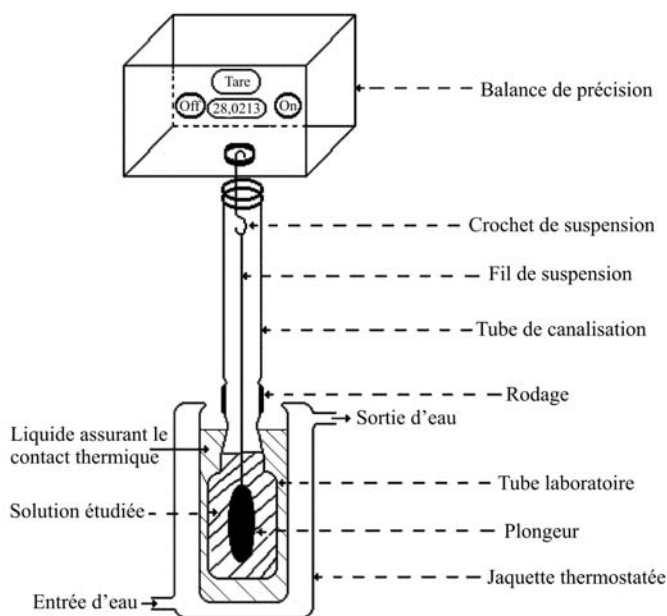


Fig. 1 Dispositif de mesure des densités

	KCl	NaCl
Composition (M)	1,351	0,505
Densité donnée (Handbook)	1,0619	1,0207
Densité mesurée par ce dispositif	1,0624	1,0208

Mode opératoire

Un tube rempli d'eau distillée jusqu'à un trait de repère sert de référence. Un tube similaire, rempli de solution est thermostaté à 25°C .

Si la référence se trouve à la même température, le rapport des masses apparentes du plongeur dans les deux liquides est égal à la densité à 25°C du liquide par rapport à l'eau à 25°C .

Salinité

Pour une saumure de composition donnée, la salinité a été déterminée par pesée du résidu de l'évaporation à sec d'une quantité de 500 mL.

Mesure de conductivité

Elle a été effectuée en utilisant un conductimètre WTW modèle LF 530, caractérisé par une gamme de mesure très large: de 0 à 199,9 mS cm⁻¹ pour une cellule de constante $K=1$ cm⁻¹ et de 0 à 1999 mS cm⁻¹ pour une cellule de constante $K=10$ cm⁻¹. Les cellules conductimétriques utilisées sont de type Tacussel de constante 0,1; 1 et 10 cm⁻¹.

Méthodes analytiques

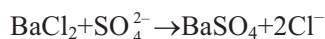
Le suivi de l'évolution de la saumure a été effectué par analyse chimique des éléments majeurs. Le volume de la prise d'essai varie de 1 à 5 mL selon l'état d'avancement de l'évaporation. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes basés essentiellement sur la variation de la teneur des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ de la saumure au cours de l'évaporation.

Dosage des ions chlorure

Les ions chlorure sont dosés par potentiométrie. Ces derniers précipitent à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. On suit la précipitation de AgCl par mesure de la variation du potentiel d'une électrode d'argent en fonction du volume de réactif ajouté [24].

Dosage des ions sulfate

Les ions sulfate sont déterminés par gravimétrie en milieu acide selon la réaction suivante:



Un excès d'une solution de chlorure de baryum est ajouté à chaud à un volume déterminé de saumure légèrement acidifié avec l'acide chlorhydrique. La masse de sulfate de baryum obtenue permet de calculer le taux de sulfate de l'échantillon [24].

Identification des phases solides

Les phases solides sont identifiées par dosage et par leurs diffractogrammes des rayons X. L'identification est réalisée soit par comparaison avec les diffractogrammes étalons, soit à l'aide des fiches JCPDS. Le diffractogramme des rayons X permet souvent une identification rapide des mélanges de plusieurs phases solides.

Méthodologie

Dans une première étape, nous avons prélevé dix litres de la saumure rejetée au niveau de la station de dessalement de l'eau de mer de Boujdour.

La salinité de la saumure a été déterminée par pesée du résidu de l'évaporation à sec d'une quantité de 500 mL. La valeur obtenue est égale à 72 g L^{-1} . Elle correspond à deux fois la salinité de l'eau de mer.

Les valeurs, mesurées initialement, de la densité et de la conductivité de la saumure sont respectivement égales $1,0472$ et $75,6 \text{ mS cm}^{-1}$. Les concentrations initiales des anions Cl^- et SO_4^{2-} , déterminées par dosages potentiométrique et gravimétrique, sont respectivement égales à $34,04$ et $4,92 \text{ g L}^{-1}$. La composition chimique des autres éléments majeurs de la saumure est donnée dans le Tableau 1.

Notre étude concerne une saumure issue de la station de dessalement de l'eau de mer de Boujdour. Les compositions initiales des anions Cl^- et SO_4^{2-} sont respectivement égales à $34,04$ et $4,92 \text{ g L}^{-1}$. Elles sont voisines de celles de la littérature [25–27] (Tableau 1).

Tableau 1 Composition ionique de la saumure issue de la station de dessalement de l'eau de mer en g L^{-1} [25–27]

Elément X	Date: 24/12/96			10/12/96		
	Saumure [X _s]	Eau de mer [X _m]	[X _s]/[X _m]	Saumure [X _s]	Eau de mer [X _m]	[X _s]/[X _m]
Na ⁺	19,25	12,00	1,60	18	12,255	1,47
K ⁺	1,08	0,51	2,12	0,742	0,441	1,68
Mg ²⁺	2,23			2,3	1,477	1,56
Ca ²⁺	1,10	0,45	2,46	0,936	0,464	2,02
Cl ⁻	34,73	20,60	1,69	34,1	22,109	1,54
SO ₄ ²⁻	5,16	3,47	1,49	4,57	3,07	1,49
Résidu	71,5	42,1		70,7	40,077	

Etant donné que l'évaporation à 25°C de la saumure n'entraîne pas la précipitation de sel au début, nous étions amenés à concentrer progressivement par chauffage la même saumure jusqu'à ce que les concentrations des anions Cl^- et SO_4^{2-} atteignent respectivement les valeurs $81,54$ et $7,74 \text{ g L}^{-1}$ (Tableau 2).

A partir de cette étape, on cesse de chauffer la saumure et la concentration se poursuit alors d'une manière naturelle par évaporation isotherme à 25°C .

Un premier examen de ce tableau montre que la concentration de la plupart des sels rejetés dans la mer est environ 1,5 fois plus grande que celle de la mer:

$$[X_s]/[X_m] \geq 1,5$$

Ce facteur atteint la valeur de 4 à 5 dans les stations de dessalement de l'eau de mer au Sultanat d'Oman [28].

Tableau 2 Evolution après concentration de la saumure issue de la station de dessalement de Boujdour, au cours de son évaporation à 25°C

Temps/jour	Densité	Conductivité/ mS cm ⁻¹	[Cl ⁻]/ g L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻]/ g L ⁻¹	[Cl ⁻]/[SO ₄ ²⁻]
0	1,1008	156,47	81,54	7,74	10,532
2	1,1028	157,68	83,67	9,95	8,407
5	1,1115	162,58	93,70	4,61	
7	1,1201	168,78	102,81	13,51	7,612
9	1,1234	172,12	104,94		
12	1,1361	179,09	116,29	13,18	8,823
14	1,1524	186,32	121,60		
16	1,1615	192,76	132,24	15,24	8,680
19	1,1777	200,40	138,24	16,29	8,487
21	1,1882	205,56	140,46	16,39	8,571
23	1,1940	209,19	170,17		
26	1,2221	212,31	179,75	18,77	9,576
28	1,2207	212,31	188,61	18,77	10,048
30	1,2238	213,88	198,42	12,03	
32	1,2266	198,33	204,44	21,65	9,442
34	1,2252	195,35	199,17	23,13	8,611
36	1,2352	189,20	206,69	27,21	7,595
38	1,2317	186,96	194,67	32,10	6,064
40	1,2312	187,35	206,69	29,30	7,055
42	1,2405		184,14	30,55	6,028
48	1,2496	167,48	206,69	57,04	3,624
51	1,2641	155,88	198,42	65,03	3,051

Evaporation de la saumure de la station de dessalement de l'eau de mer

Ce travail concerne le suivi au laboratoire de l'évolution par évaporation isotherme et isobare d'un volume de 10 L de saumure issue de la station de dessalement de l'eau de mer de Boujdour. Des mesures de densité et de conductivité électrique ainsi que des analyses chimiques ont été effectuées à différents stades de l'évaporation. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Evolution de la conductivité en fonction de la densité

L'évaporation isotherme à 25°C de la saumure s'accompagne d'une modification de sa composition, de sa conductivité et de sa densité. La Fig. 2 représente la variation

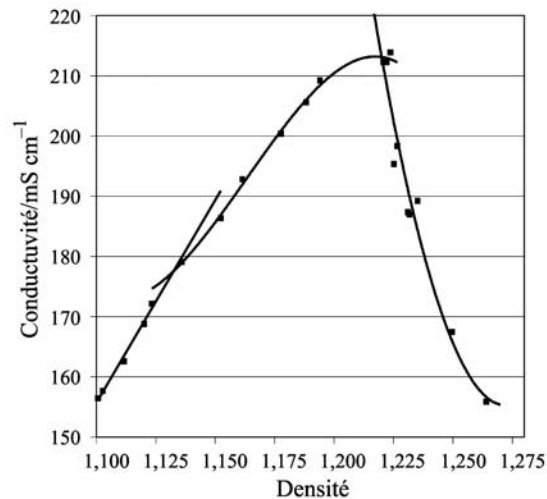


Fig. 2 Evolution de la densité et de la conductivité de la solution au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

de la conductivité de la saumure en fonction de la densité. Elle présente un changement d'allure lorsqu'un sel commence à précipiter. Ce qui permet de définir avec précision le début du dépôt de:

- $(\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ observé pour une densité et une conductivité respectivement voisine de 1,131 et 178 mS cm^{-1} .
- NaCl, lorsque la densité et la conductivité atteignent respectivement les valeurs 1,223 et 213 mS cm^{-1} .

Les phases solides observées ont été identifiées par leurs diffractogrammes des rayons X.

Evolution de la densité en fonction de la concentration des ions chlorure

Au début de l'évaporation, la densité de la solution varie d'une façon linéaire avec la concentration des ions chlorure (Fig. 3). Lorsque le chlorure de sodium commence à précipiter, l'interprétation de la courbe densité est difficile et la cohérence avec les observations expérimentales n'est que qualitative: les points expérimentaux deviennent très dispersés.

Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des ions chlorure

La variation de la conductivité de la solution en fonction de la concentration des ions chlorure (Fig. 4), confirme les résultats précédents. Au fur et à mesure que la saumure se concentre en ions chlorure, la conductivité de la solution augmente. Le chlorure de sodium commence à cristalliser à partir d'une conductivité voisine de 213 mS cm^{-1} .

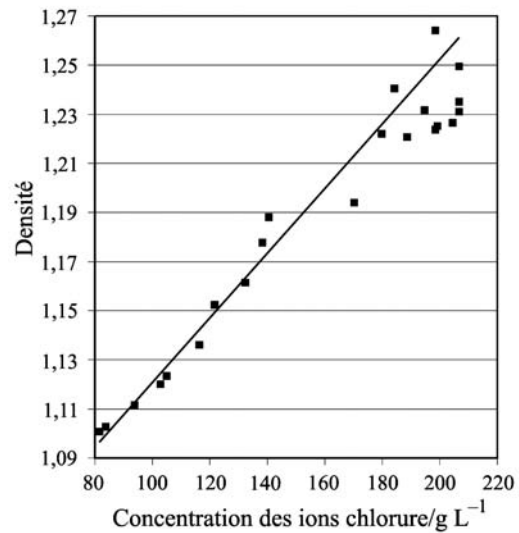


Fig. 3 Variation de la densité de la solution en fonction de la concentration des ions chlorure au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

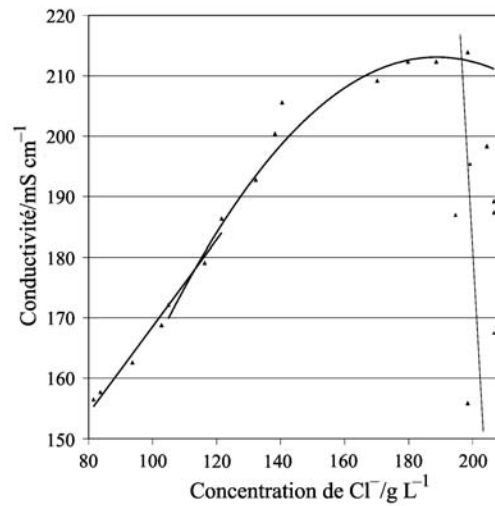


Fig. 4 Variation de la conductivité de la solution en fonction de la concentration des ions chlorure au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

Evolution de la conductivité et de la densité en fonction de la concentration des ions sulfate

Au début de l'évaporation, la précipitation des premiers cristaux de carbonate et de sulfate de calcium ($\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), identifiés par leurs diffractogrammes des

rayons X, perturbe de manière aléatoire la concentration des ions sulfate (Figs 5 et 6). Ensuite, la teneur des ions sulfate augmente au fur et à mesure que la solution se concentre. La précipitation des premiers cristaux de NaCl, observée à partir d'une densité voisine de 1,225, est accompagnée d'une chute de la conductivité de la saumure à une teneur en sulfate voisine de 20 g L^{-1} (Fig. 5).

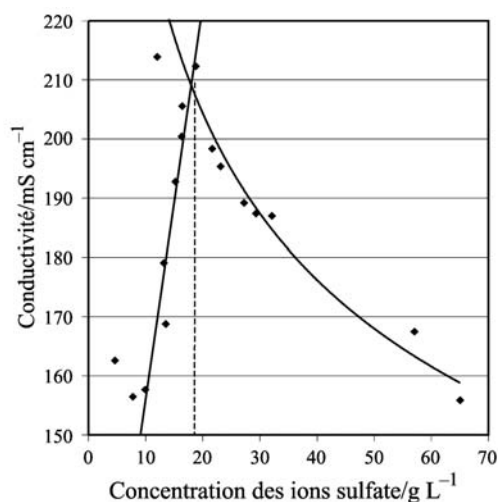


Fig. 5 Variation de la conductivité de la solution en fonction de la concentration des ions sulfate au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

Au début de l'évaporation de la saumure, le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (Fig. 7) montre une certaine dispersion liée à la précipitation des sulfates de calcium. Après précipitation de ces derniers et juste avant la précipitation de NaCl, la poursuite de l'évaporation de la saumure, s'accompagne d'une augmentation simultanée et de manière identique des concentrations de Cl^- et de SO_4^{2-} . Dans ce domaine, le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ reste constant ($[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]=8,5$) jusqu'à une densité égale à 1,225. A partir de cette valeur, NaCl commence à se déposer. $[\text{Cl}^-]$ diminue tandis que $[\text{SO}_4^{2-}]$ augmente progressivement. Ce qui entraîne une diminution du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$.

Sur la Fig. 8, nous avons représenté l'évolution de la concentration des ions sulfate et du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction du temps au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C . Cette variation souligne davantage les corrélations entre les concentrations des anions Cl^- et SO_4^{2-} . Ces derniers concordent vers le même jour de précipitation de NaCl.

Au début de la précipitation de NaCl, on constate un changement d'allure de $[\text{SO}_4^{2-}]$ (Figs 6 et 8). Le processus d'évaporation évolue rapidement. On peut supposer que la précipitation de NaCl accélère l'évaporation de la saumure. Ce phénomène dépend particulièrement du taux hygrométrique et de la forte tension de vapeur de ces solutions.

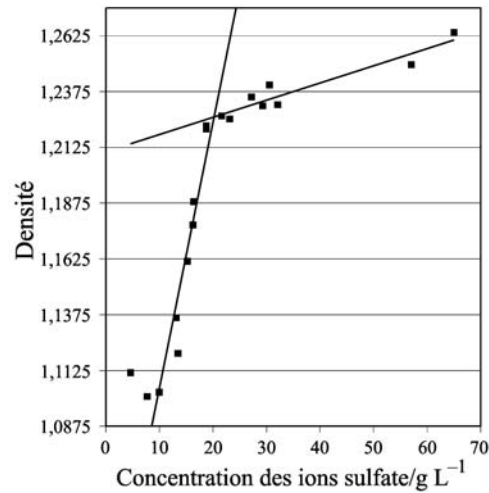


Fig. 6 Variation de la densité de la solution en fonction de la concentration des ions sulfate au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

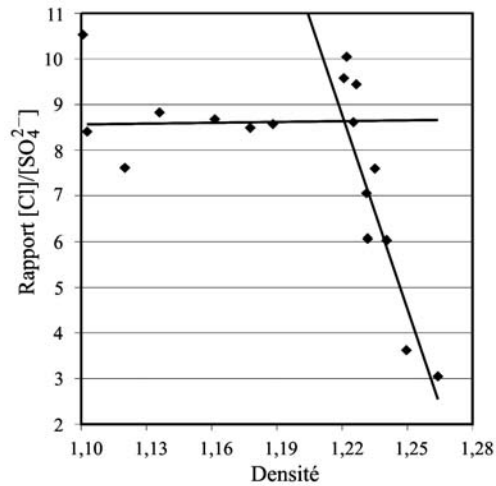


Fig. 7 Variation du rapport $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ en fonction de la densité de la solution au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

L'évolution simultanée de la conductivité, de la densité et de la concentration des ions Cl^- en fonction du temps présente trois domaines (Figs 9 et 10).

Les limites des domaines de précipitation sont indiquées par des lignes verticales:

- Le premier domaine correspond au liquide.
- A partir du 12^{ème} jour on observe une précipitation de carbonate et de sulfate de calcium ($CaCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$).
- Le 3^{ème} domaine débute à partir du 30^{ème} jour et correspond à la cristallisation de $NaCl$.

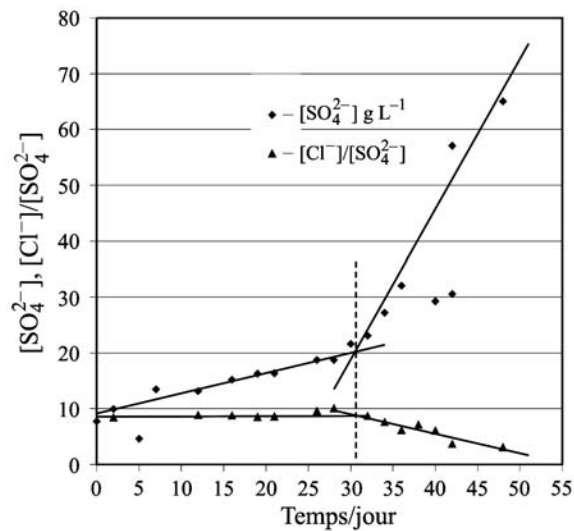


Fig. 8 Evolution de la concentration $[\text{SO}_4^{2-}]$ et du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction du temps au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

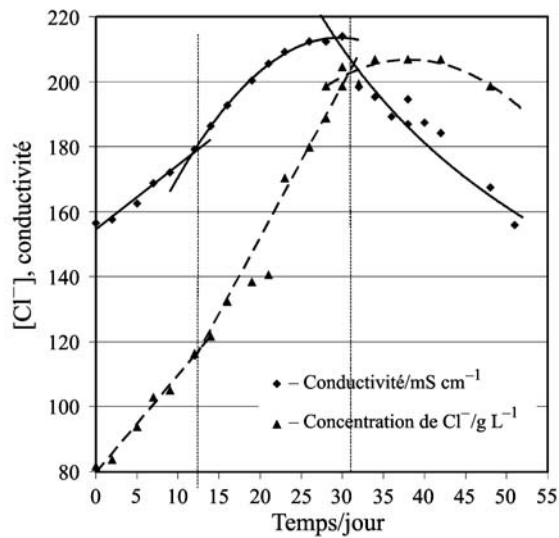


Fig. 9 Evolution de la $[\text{Cl}^-]$ et de la conductivité de la solution en fonction du temps au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

La nature des sels précipités est en bon accord avec le diagramme de phases contenant les éléments océaniques majeurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O) [15]. Elle respecte également la séquence de cristallisation des sels de l'eau de mer établie par Balarev [22].

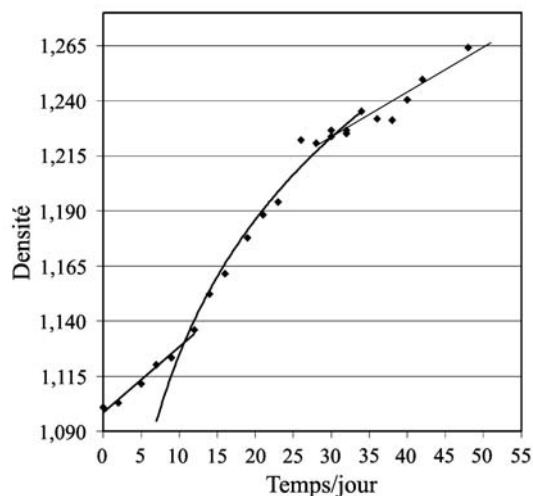


Fig. 10 Evolution de la densité de la solution en fonction du temps au cours de l'évaporation de la saumure à 25°C

Conclusions

L'évolution de la conductivité et de la densité en fonction de la concentration des ions Cl^- et SO_4^{2-} a été déterminée. La densité et la conductivité sont des indicateurs commodes et sensibles de l'évolution de la saumure pendant les différentes étapes de l'évaporation.

Aux erreurs expérimentales près, l'évolution des paramètres (conductivité, densité, $[\text{Cl}^-]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$) pendant l'évaporation de la saumure montre une bonne concordance. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence trois domaines:

- domaine 1: liq.
- domaine 2: liq.+ CaCO_3 + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- domaine 3: liq.+ CaCO_3 + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NaCl

L'identification des phases solides a été réalisée soit par comparaison avec les diffractogrammes étalons, soit à l'aide des fiches JCPDS.

En perspective, nous envisagerons de travailler avec une grande quantité de saumure pour pouvoir mettre en évidence les domaines de précipitation des autres chlorures et sulfates de magnésium et de potassium présents en plus faibles proportions.

Références

- 1 M. D. Azougghoualen, N. Tamer, A. Atbir, S. Mançour-Billah et M. El Hadek, XXVIII^{èmes} Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, Mars 2002, Agadir, Maroc.
- 2 N. Tamer, M. D. Azougghoualen, A. Atbir, S. Mançour-Billah et M. El Hadek, 10th International Symposium on Solubility Phenomena et atelier 'solubility phenomena: application for environmental improvement' Bulgarie, 21 au 26 juillet 2002.

- 3 N. Tamer, M. D. Azougghoualen, A. Atbir, M. El Hadek and H. Bari, Int. Conf. on Nuclear Desalination, Marrakech, 16–18 octobre 2002.
- 4 N. Tamer, M. D. Azougghoualen, A. Atbir et M. El Hadek, Remces 9, Agadir, 30–31 octobre et 1^{er} novembre 2002.
- 5 Th. Hoepner, Desalination, 124 (1999) 1.
- 6 H. Khordagui, Environmental aspects of brine reject from desalination industry in the ESCWA region, ESCWA, Beirut 1997.
- 7 N. K. Ariguib, D. B. H. Chehimi and L. Zayani (J. 2001 IUPAC), Pure Appl. Chem., 73 (2001) 761.
- 8 M. Ahmed, W. H. Shayya, D. Hoey and J. Al-Handaly, Desalination, 133 (2001) 135.
- 9 M. Ahmed, A. Arakel, D. Hoey and M. Coleman, Desalination, 134 (2001) 34.
- 10 B. Elyakubu Jibril and A. A. Ibrahim, Desalination, 139 (2001) 287.
- 11 J. K. Dhar, S. K. Mehta and N. Kumar, J. Indian Chem. Soc., 64 (1987) 179.
- 12 J. K. Dhar, S. K. Mehta and N. Kumar, J. Indian Chem. Soc., 66 (1989) 297.
- 13 J. K. Dhar and S. K. Mehta, J. Indian Chem. Soc., 68 (1991) 604.
- 14 V. P. Mohandas, S. J. Gohil and S. D. Gomkale, I. J. Salts Lake Research, 6 (1998) 331.
- 15 L. Zayani, R. Rokbani and M. Trabelsi-Ayedi, J. Therm. Anal. Cal., 57 (1999) 575.
- 16 A. M'nif and R. Rokbani, J. Soc. Chim. Tun, 4 (1998) 221.
- 17 H. Hammi, A. M'nif and R. Rokbani, J. Phys., 11 (2001) 63.
- 18 H. Hammi, A. M'nif and R. Rokbani, J. Phys., 11 (2001) 157.
- 19 A. M'nif and Rokbani, Asian J. Chem., 12 (2000) 58.
- 20 Ch. Balarev, Russ. J. Appl. Chem., 70 (1997) 375.
- 21 Ch. Balarev, Pure Appl. Chem., 65 (1993) 213.
- 22 Ch. Balarev, Cryst. Res. Technol., 22 (1987) 1242.
- 23 Handbook of Chemistry and Physics, 66th Edition 1985–1986, D-243, D-253.
- 24 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, Ed. Masson & Cie Paris 1974.
- 25 M. Hafsi, Desalination, 134 (2001) 93.
- 26 H. Zidouri, Desalination, 131 (2000) 137.
- 27 Kh. Tahri, Desalination, 135 (2001) 43.
- 28 P. K. Abdul Azis, Desalination, 135 (2001) 69.