

Traitement d'effluents de l'industrie textile par combinaison de procédés de coagulation-floculation-nanofiltration

Amina ABOUZAIID¹, Abdelkrim MOUZDAHIR², El Kbir LHADI¹

¹ : Laboratoire de l'eau et de l'environnement, Université Chouaïb-Doukkali, Faculté des Sciences B.P. 20, 24000 - El Jadida, Maroc

² : Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganométallique, Université Chouaïb-Doukkali, Faculté des Sciences B.P. 20, 24000 - El Jadida, Maroc.

e-mail Adresses : abouzaid.amina@caramail.com ; mouzdahir.abdelkrim@caramail.com

Des essais de traitement d'effluents de l'industrie textile par coagulation-floculation, nanofiltration et par combinaison coagulation-floculation-nanofiltration ont été effectués. Les résultats montrent que la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium conduit à des abattements de la matière organique de 87% de DCO et de la turbidité de 98% pour une dose de 1,7 g/l d'aluminium élémentaire. Cette méthode de traitement ne permet pas d'éliminer la matière organique soluble ainsi que les sels. Par contre, les résultats de la nanofiltration et de la combinaison coagulation-floculation-nanofiltration ont montré que cette dernière méthode conduit à des abattements de la matière organique de 98% de DCO et des sels de 99,9%.

Industrie / textile / rejet / nanofiltration / coagulation-floculation.

Treatment of textile effluent by the process coagulation-floculation-nanofiltration.

Many attempts of treatment of the effluent of textile industry by coagulation-floculation, nanofiltration and by combined coagulation-floculation-nanofiltration were realised. The results shows that coagulation-floculation loading to reduction of the organic matter of 87% of COD and the turbidity of 98% for a dose of 1.7 g/l of elementary aluminium, but does not eliminate the soluble organic matter and the salts. Then, the membrane filtration process offers an alternative effluent treatment. To avoid the colmatation of the membrane module, we chosed to treat the textile effluent by coagulation-floculation. The solution in the dye bath goes directly to the nanofiltration unit, where the soluble contaminants are retained. Hence, clear water is produced. On other hand, the results of nanofiltration and of combined process coagulation-floculation-nanofiltration showed that last method leads to rejection of the organic matter of 98% of COD and salts of 99,9%. Since, the clear water was produced that can be recycled in company.

Industrial, textile, effluent, nanofiltration, coagulation-floculation. I.

INTRODUCTION

Les effluents de l'industrie textile sont des mélanges très complexes riches en matières organiques et minérales. Au Maroc, ces eaux usées sont encore souvent rejetées dans l'environnement sans aucun traitement préalable et peuvent engendrer des nuisances graves pour l'environnement.

Nous avons choisi la « Société de Confection Industrielle Marocaine » (SCIM) pour mettre œuvre une campagne d'essais de traitement des rejets liquides engendrés par ce type d'industries.

Plusieurs études ont montré que la décoloration des effluents de l'industrie textile est faisable par différentes techniques : adsorption sur charbon actif, peroxyde d'hydrogène, ozone ou autres agents décolorants (Carrière et al., 1993 ; Sheng et Wen, 1994). Par contre, le coût de ces techniques de dépollution est très élevé. La coagulation-floculation par des coagulants minéraux constitue une solution alternative (Koprivanac et al., 1993). Les techniques membranaires offrent aussi des possibilités pour éliminer les matières organiques et les sels contenus dans les effluents. Parmi les procédés membranaires, la nanofiltration s'est développée grâce à l'amélioration des matériaux membranaires (Whu et al., 1999 ; Chen et al., 2002). En effet, elle permet de travailler sous des pressions modérées de 5 à 15 bars (Lhassani et al., 2001) et de séparer de solutés de masses molaires comprise entre 300 et 1000 Dalton (Chen et al., 2002). La nanofiltration est largement utilisée pour le traitement des eaux usées, des eaux potables, des eaux colorées, des eaux saumâtres... (Lhassani et al., 2001 ; Escobar et al., 2000 ; Van der Bruggen et al., 2001, 2001a).

L'objectif de ce travail est de procéder à des essais de traitement des effluents de la société de textile SCIM par coagulation-floculation, nanofiltration et par combinaison des procédés de coagulation-floculation-nanofiltration dans le but de déterminer une solution de traitement adaptée aux effluents de cette société.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Coagulation-floculation

La caractérisation physico-chimique des effluents de la SCIM a été effectuée durant plusieurs cycles de fabrication en fonction de la nature et du nombre des articles traités. Les prélèvements ont été effectués à l'entrée du bassin du stockage des eaux usées de l'usine (mélange de différents lavages) et aussi à la sortie du bassin. Les analyses physico-chimiques ont été effectuées selon les normes A F N O R en vigueur et ont porté principalement sur la détermination du pH, les matières en suspension (MES), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅), l'Azote Total Kjeldahl (NTK), le Phosphore total (Pt), le Titre Hydrotimétrique (TH), les Chlorures (Cl⁻) et les Sulfates (SO₄⁻).

La conductivité a été mesurée à 25°C par un conductimètre CRISON 525 et la turbidité par un turbidimètre LP 2000.

Les essais de coagulation-floculation ont porté sur le rejet global de l'usine SCIM. Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$).

Dans un premier temps, l'optimisation de la vitesse et de la durée d'agitation ainsi que les essais de coagulation-floculation-clarification ont été réalisés dans un banc de jar-test, à la température de 25°C.

La coagulation est réalisée sous agitation rapide à 250 tours/minute pendant 3 minutes. L'introduction du coagulant s'effectue pendant cette étape par injection à l'aide d'une pipette. Ensuite, l'étape d'agitation lente (floculation) est effectuée à 30 tours/minute pendant 12 minutes. La décantation se fait dans le même bûcher de floculation pendant 30 minutes, puis le surnageant est siphonné pour analyse ultérieure. L'ajustement du pH a été effectué par ajout d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium.

Nanofiltration

Le pilote de nanofiltration est constitué d'un bac d'alimentation, d'une pompe et un module spiralé (Figure 1)

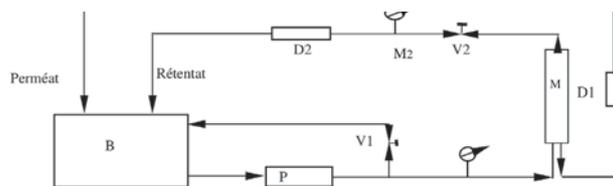


Figure 1 : Schéma du pilote de nanofiltration

- B** bac d'alimentation
- P** pompe
- M** module spiralé de nanofiltration
- V1** vanne qui régule la recirculation, elle permet de faire varier la pression appliquée à la membrane
- V2** vanne qui régule le débit de rétention, elle permet de fixer le taux de conversion
- D1** et **D2** débitmètres
- M1** et **M2** manomètres.

Ce pilote est muni d'une membrane Filmtec NF-45 de Dow Chemical, dont les caractéristiques principales sont données dans le Tableau 1 ci-dessous.

| FILMTEC NF-45 | |
|--------------------------|----------------------------|
| Matériau : | |
| Membrane | polyamide composite (film) |
| Support | polysulfone |
| Géométrie | spirale |
| Seuil de coupure | 200 Daltons |
| Pression maximale | 43 bar |
| Température maximale | 45°C |
| pH de fonctionnement | 2 à 10 |
| pH de nettoyage | 2 à 11 |
| Tolérance au chlore | 500 mg/l heure |
| Taux de rejet $MgSO_4$ | > 99% |
| Débit de l'eau (10 bars) | 95 l/h |
| Surface de filtration | 2,1 m ² |

Tableau 1 : Caractéristiques de la membrane de nanofiltration

Le support macroporeux de la membrane possède une résistance mécanique pouvant supporter une pression allant jusqu'à 17 bars et assurant un flux de solvant élevé. La couche microporeuse de faible épaisseur qui comporte des pores de faibles diamètres bien distribués permet d'assurer un flux élevé et une bonne sélectivité. La forme spiralée offre également une grande surface de membrane pour un faible volume. Les essais de nanofiltration ont été effectués d'une part sur l'effluent filtré sur sable de granulométrie moyenne, et d'autre part sur l'effluent traité par le sulfate d'aluminium avec un taux de conversion $Y = 33\%$.

Le taux de conversion $Y = Q_p/Q_0$, rapport des débits d'alimentation et de perméat, est mesuré à l'aide de débitmètres placés sur les sorties du rétentat et du perméat.

Les suivis de la DCO, de la conductivité électrique, des sulfates et des chlorures ont été effectués sur le perméat.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Caractérisation physico-chimique du rejet de textile de SCIM

Afin de caractériser les eaux résiduelles rejetées par la SCIM, plusieurs prélèvements ont été effectués en fonction du cycle et de la nature de la production. La qualité physico-chimique moyenne de ces eaux est résumée dans le Tableau 2.

| Paramètres | Entrée du bassin | Sortie du bassin |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| pH | 4,4-8,9 ; 7,3 | 6-8,9 ; 7,1 |
| CE (ms/cm) | 1,8-2,1 ; 2 | 1,8-2,1 ; 1,9 |
| DCO (mg/l) | 1540-5580 ; 3500 | 1340-3600 ; 2440 |
| DBO ₅ (mg/l) | 370-820 ; 530 | 320-800 ; 480 |
| DCO/DBO ₅ | 4-6,8 ; 6,6 | 3-6,1 ; 5 |
| NTK (mg/l) | 110-116 ; 113 | 90-113 ; 101 |
| MES (mg/l) | 1200-1500 ; 1300 | 600-900 ; 750 |
| TH (méq/l) | 8-15 ; 11 | 6-10 ; 8 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/l) | 845-1200 ; 1022 | 720-1200 ; 960 |
| Cl ⁻ (mg/l) | 450-550 ; 500 | 400-450 ; 425 |
| Pt (mg/l) | 12-14 ; 13 | 10-12 ; 11 |
| Turbidité (FTU) | 150-1500 ; 560 | 120-760 ; 340 |
| Débit (m ³ /j) | 80 | 80 |

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent durant un cycle d'un an (min-max, moyenne).

On constate que ces eaux sont très turbides, très chargées en matières organiques, matières en suspension, sels, sulfates, phosphore et azote. La qualité physico-chimique de ces eaux varie en fonction de la nature du tissu lavé et des produits ajoutés pour le lavage (enzymes, adoucissants, eau de javel...). Le rejet de cette charge polluante à l'égout présente certainement des nuisances potentielles pour le milieu récepteur (abrasion des conduites d'évacuation, impact sur la faune et la flore marines, mauvaises odeurs...).

L'examen des rapports DCO/DBO₅ montre que ces eaux sont difficilement biodégradables. Ce rapport varie à la sortie du bassin de 4 à 6,9 et montre que 75% à 83% de la matière organique contenue dans ces eaux est complexe, difficile à éliminer par un traitement biologique conventionnel. Compte tenu de la qualité et de la nature de la pollution contenue dans ces eaux, nous avons mené des essais de traitement physico-chimique en utilisant le sulfate d'aluminium, des essais de nanofiltration après filtration du rejet sur sable et des essais de combinaison coagulation-floculation-nanofiltration. L'objectif de ces essais est la clarification de ce rejet par réduction des teneurs en matière organique, turbidité, couleur et matière en suspension.

Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium

Influence du pH

Plusieurs études ont montré que le rendement d'élimination des composés organiques par le sel d'aluminium est amélioré par optimisation du pH, de la température et de la dose de coagulant utilisé (Lefebvre et Legube, 1990 ; Al-Malack et al., 1999).

La valeur du pH optimal est déterminée en suivant l'évolution du rapport de la DCO de l'effluent traité sur la DCO de l'effluent initial (DCOt/DCOi) en fonction du pH (Figure 2) à 25°C par le sulfate d'aluminium (1,8 g/l d'aluminium élémentaire).

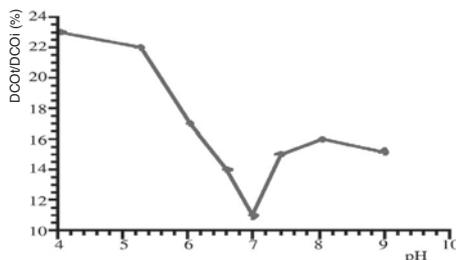


Figure 2 : Variation du rapport (DCOt/DCOi) en fonction du pH de coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium.
DCOt : demande chimique en oxygène du rejet après le traitement.
DCOi : demande chimique en oxygène du rejet avant le traitement.

Cette figure montre que le rapport DCOt/DCOi diminue jusqu'à une valeur minimale de 11 % par utilisation de l'aluminium. Ce minimum correspond à un pH optimal égal à 7. Au-delà de cette valeur, le rapport DCOt/DCOi augmente à nouveau (figure 2). On constate aussi que l'élimination de la matière organique par l'aluminium diminue lorsque le pH de la solution devient acide, à cause de la solubilité élevée des métaux de coagulation dans les milieux acides (Lefebvre et Legube, 1990).

Evolution de la matière organique (DCO) en fonction de la dose du sulfate d'aluminium

Afin d'évaluer l'efficacité du coagulant dans le traitement des eaux usées, prélevées à l'entrée du bassin du stockage de l'usine et dont la DCO est égale à 5580 mg/l, nous avons suivi l'évolution de la DCO en fonction des différentes doses ajoutées (Figure 3) à pH fixe égal à 7 et à 25°C.

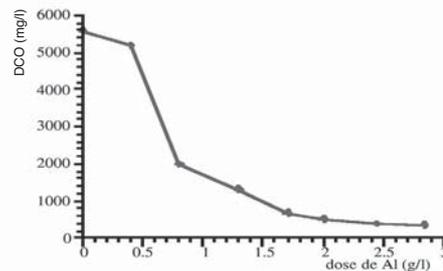


Figure 3 : Variation de la DCO en fonction de la dose d'aluminium ajoutée dans un litre de rejet.

Cette figure montre que la DCO diminue progressivement de 5 580 mg/l jusqu'à la valeur résiduelle constante de 680 mg/l en utilisant le sulfate d'aluminium. Cette valeur minimale est obtenue lorsqu'on ajoute une dose du coagulant d'environ 1,7 g d'aluminium élémentaire par litre d'eaux usées. L'élimination de la matière organique par le coagulant est expliquée par une complexation ou échange de ligand entre les monomères, dimères ou les polymères métalliques cationiques et la matière organique (Tipping et Backes, 1988 ; Lefebvre et Legube, 1990). La DCO résiduelle étant essentiellement sous forme soluble, difficile à éliminer par coagulation-floculation, elle persiste même si on ajoute des doses croissantes du coagulant.

Pour déterminer la quantité du coagulant optimale, nous avons déterminé le rapport de DCO de l'effluent traité sur la DCO de l'effluent initial (DCOt/DCOi). Le tableau 3 résume les résultats de ces essais.

| Dose injectée de l'aluminium (g/l) | DCOt/DCOi (%) |
|------------------------------------|---------------|
| 0 | 100 |
| 0,4 | 93 |
| 0,8 | 35 |
| 1,3 | 23 |
| 1,7 | 12 |
| 2 | 9 |
| 2,45 | 7 |
| 2,85 | 7 |

Tableau 3 : Variation du rapport DCOt/DCOi en fonction de la dose du coagulant ajoutée.

DCOt : demande chimique en oxygène du rejet après le traitement.
DCOi : demande chimique en oxygène du rejet avant le traitement.

La dose optimale du coagulant est choisie selon la qualité de l'eau traitée souhaitée. Elle est généralement obtenue lorsque le rapport DCOt/DCOi devient à peu près constant. Dans notre étude, la dose optimale est donc environ égale à 1,7 g/l d'aluminium élémentaire.

Evolution de la turbidité et de la conductivité électrique en fonction de la dose du sulfate d'aluminium

L'utilisation du sulfate d'aluminium en coagulation-floculation de ces eaux, très turbides, entraîne une bonne élimination de la turbidité (Figure 4).

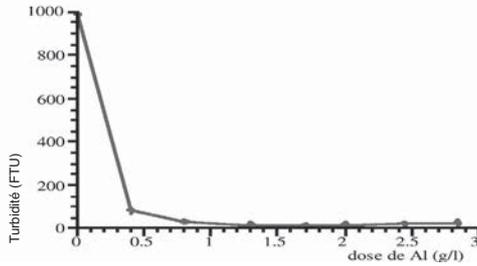


Figure 4 : Variation de la turbidité en fonction de la dose d'aluminium ajoutée dans un litre de la solution.

Cette figure montre que la turbidité de l'effluent décroît rapidement de 990 FTU jusqu'à une valeur minimale de 15 FTU pour une dose de 1,7 g/l d'aluminium élémentaire et à pH optimal égal à 7. Ceci peut être expliqué par le fait que la restabilisation du floc intervient simultanément avec l'apparition de charge positive sur les particules (Stephenson et Duff, 1996 et Al-Malack et al., 1999). La figure 5 illustre la variation de la conductivité en fonction de la dose du coagulant.

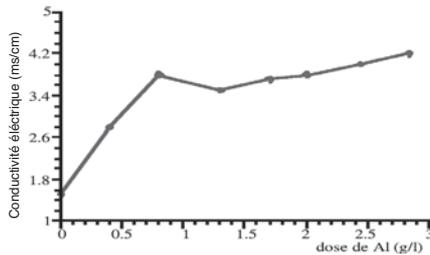


Figure 5 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la dose d'aluminium ajoutée dans un litre de la solution.

En effet, la conductivité augmente lorsque la dose du coagulant augmente. Cette augmentation est due à la solubilité des coagulants et aux sels solubles tels que les chlorures et les sulfates.

Les résultats de traitement du rejet par le sulfate d'aluminium montrent que les eaux traitées contiennent encore de la matière organique soluble (DCO = 680 mg/l) ainsi que des sels (CE = 3,6 ms/cm).

Traitement par nanofiltration

Nous avons étudié le traitement par nanofiltration de l'effluent filtré, d'une part sur sable de granulométrie moyenne et traité, d'autre part par le sulfate d'aluminium, avec un taux de conversion de 33 %. Nous avons suivi l'évolution de la DCO et la conductivité électrique pour les deux rejets en fonction du flux de solvant (Figure 6 et 7).

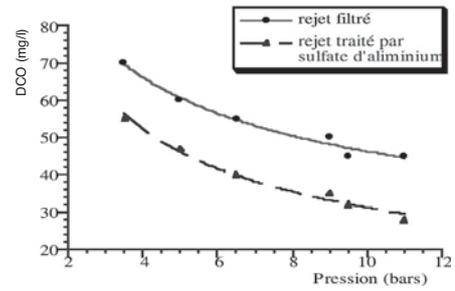
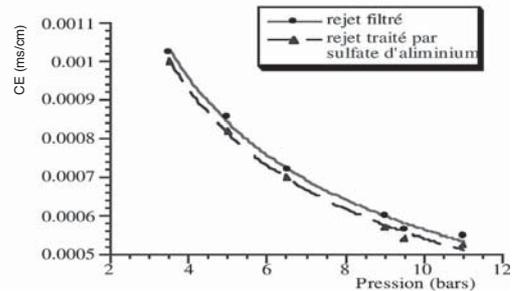


Figure 6 : Evolution de la DCO en fonction de la pression en nanofiltration pour l'effluent filtré sur sable et celui traité par le sulfate d'aluminium.

Figure 7 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la pression en



nanofiltration pour l'effluent filtré sur sable et celui traité par le sulfate d'aluminium.

La DCO diminue jusqu'à 50 mg/l pour l'effluent filtré sur sable de granulométrie moyenne, et jusqu'à 25 mg/l pour l'effluent traité par le sulfate d'aluminium pour une pression de 11 bars. Ces résultats montrent clairement l'efficacité de la nanofiltration lorsqu'elle est précédée d'un traitement approprié.

La figure 7 montre que la conductivité électrique diminue avec la pression jusqu'à $55 \cdot 10^{-5}$ ms/cm pour l'effluent filtré sur sable et $5 \cdot 10^{-4}$ ms/cm pour l'effluent traité par le sulfate d'aluminium. L'abattement des sels est donc très important dans les deux cas.

CONCLUSION

Le traitement par coagulation-floculation élimine couleur et turbidité mais il reste des concentrations résiduelles en sels et en matières organiques. La DCO est en effet constituée de molécules solubles qui ne sont pas éliminées par coagulation-floculation. La nanofiltration permet d'abaisser la DCO jusqu'à 25 mg/l et les sels sont pratiquement éliminés. Les résultats obtenus par les différents modes de traitement sont représentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Résultats d'analyse des effluents nanofiltrés ($Y = 33\%$, $T = 20^\circ\text{C}$)

| | effluent filtré sur sable de granulométrie moyenne | effluent traité par le sulfate d'aluminium | effluent nanofiltré après filtration sur sable | effluent nanofiltré après coagulation par le sulfate d'aluminium |
|--------------------------------------|--|--|--|--|
| CE (ms/cm) | 1,5 | 3 | 0,00055 | 0,0005 |
| DCO (mg/l) | 2000 | 680 | 50 | 25 |
| Cl ⁻ (mg/l) | 400 | 300 | 150 | 100 |
| TH (méq/l) | 6 | 4 | 3 | 2 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/l) | 800 | 960 | 120 | 90 |

Ces résultats montrent qu'un prétraitement avant la nanofiltration permet d'obtenir une eau de bonne qualité. On peut aussi remarquer que la coagulation, en retenant les matières organiques sous forme de colloïdes, permet d'éviter la colmatation de la membrane. L'effet est alors positif et se traduit par un gain de débit important (Lahoussine-Turcaud et al., 1992, 1992a).

Si le traitement des effluents de la SCIM par des méthodes conventionnelles telles que la coagulation-floculation permet l'élimination des matières organiques colloïdales et des matières organiques solubles et des sels. La combinaison de la nanofiltration avec la coagulation-floculation permet d'obtenir des eaux de bonne qualité qui pourraient d'ailleurs être recyclées à l'intérieur de l'usine.

Références bibliographiques

- Al-malack M.H., Abouzaid N.S. et El-Mubarak A.H.(1999). Coagulation of polymeric waste water discharged by a chemical factory. *Wat. Res.*, 33, pp : 521-529.
- Bersillon J.L., Anselmec C., Mallevalle J., Aptel P. et Fiessinger F. (1989). L'ultrafiltration appliquée au traitement de l'eau. Le cas d'un petit système. *Eau. Ind., Nui.*, 130, pp : 61-64.
- Carriere J., Peter Jones J., Arthur D.B., (1993). Decolorization of textil dye solutions. *Ozone Sc. Eng.*, 15, pp : 189-200.
- Chen S.H. , Chang D.J. , Liou R.M. , Hsu C.S. , Lin S.S., (2002). Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane. *J. appl. polym. sci.*, 83 pp : 1112-1118.
- Escobar I.C., Hong S., Randall A.A., (2000). Removal of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Memb. Sci.*, 175, pp : 1-17.
- Koprivanac N., Bosanac B., Grabaric Z., Paric S., (1993). Treatment of waste waters from Dye Industry. *Environ.Tech.*, 14, pp : 385-390.
- Lahoussine-Turcaud V., Wesner M., Bottero J.Y., Mallevalle J., (1992). Coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium : influence sur la filtration des membranes microporeuses. *Wat. Res.*, 26, pp : 695-702.
- Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M.R., Bottero J.Y., Mallevalle J. (1992a). Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water. *Wat. Res.*, 26, pp : 695-702.
- Lefebvre E. et Legube B. (1990). Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Wat. Res.*, 24, pp : 591-606.
- Lhassani A. , Rumeau M. , Benjelloun D. , Pontie M., (2001). Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination. *Wat. Res.*, 35 pp : 3260 - 3264 .
- Sheng H.L., Wen Y. L., (1994). Treatment of textile wastewater by ozonation in packed-bed reactor. *Environ. Tech.*, 15, pp : 299-311 .
- Stephenson R. J. et Duff S. J. B. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. I. Removal of carbon, color and turbidity. *Wat. Res.*, 30, pp : 781-792.
- Tipping E. et Backes C.A. (1988). Organic complexation of Al in acid water : Model-testing by titration of a steam water sample. *Wat. Res.* 22, pp : 593-595.
- Tipping E., Backes C.A. et Hurley M.A (1988). The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances : a model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Wat. Res.*, 22, pp : 597-611 .
- Tipping E., Woof C., Backes C.A et Ohnstad M. (1988a). Aluminium speciation in acidic natural waters : Testing of a model for Al-humic complexation. *Wat. Res.*, 22, pp : 321-326
- Van Der Bruggen B., Daems B., Wilms D., Vandecasteele C., (2001). Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry. *Sep. purif. technol.*, 22-23, pp : 519 - 528.
- Van Der Bruggen B., De Vreese I., Vandecasteele C., (2001a). Water reclamation in the textile industry: Nanofiltration of dye baths for wool dyeing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp : 3973 - 3978.
- Whu J.A, Baltzik B.C., Sirkar K.K., (1999). Modeling of nanofiltration - assisted organic synthesis. *J. Memb. Sci.*, 163, pp : 319-331.