

MISE AU POINT**LA SILICE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX
ASPECTS ANALYTIQUES ET PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION**

B. HAMROUNI *, M. DHAHBI **

* *Département de chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis.
E-mail: bechir.hamrouni@fst.rnu.tn*

** *Laboratoire de physico-chimie des interfaces et des matériaux, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP 95, 2050 Hammam-lif. E-mail : mahmoud.dhahbi@inrst.rnrt.tn*

(Soumis en octobre 1998, accepté en mai 1999)

RÉSUMÉ : Dans plusieurs applications industrielles, la présence de la silice dans les eaux est indésirable. De nombreux travaux montrent la complexité et la diversité du sujet. Pour une meilleure compréhension du problème posé au traitement des eaux et en particulier aux unités de dessalement, une synthèse des différents aspects analytiques de la silice est présentée. Un diagramme récapitulatif l'évolution des différentes formes de silice (dissoute, polymérisée et colloïdale) ainsi que la terminologie associée à son analyse est proposé. Les différentes approches et procédés d'élimination de la silice, dans les solutions aqueuses d'électrolytes, sont passées en revue.

mots clés : silice amorphe, solution d'électrolytes, analyse de la silice, solubilité, élimination.

ABSTRACT: In several industrial applications, the occurrence of silica in the used waters is undesirable. Many studies show the complexity and the diversity of the topic. For a better understanding of the problem encountered in water treatment, particularly in water desalination, a synthesis of the different analytical aspects of silica are presented. A diagram summing up the evolution of the different forms of silica (dissolved, polymerized and colloidal) as well as the terminology associated to its determination is proposed. The different approaches and processes of silica removal, in aqueous electrolyte solutions, are reviewed.

key words : amorphous silica, electrolyte solutions, determination, solubility, silica removal.

INTRODUCTION

Dans plusieurs régions du monde et particulièrement en Tunisie, l'utilisation des eaux dans les chaudières, les procédés de dessalement et les applications géothermales est limitée par la faible solubilité de la silice. Sa présence peut conduire à des précipitations et des dépôts de silice amorphe et de silicates ayant pour conséquence, pour les installations de dessalement en particulier, l'entartrage des canalisations, le colmatage des membranes et la perte de rendement. Une fois formés, les dépôts de silice sont difficiles et coûteux à enlever.

Le souci de contrôler les teneurs en silice a pris de l'ampleur avec l'évolution des chaudières dans les unités de production d'électricité. Dès 1930, on savait que plus la température monte dans les chaudières, plus la solubilité des sels dans la vapeur augmente et tend à se déposer sur les ailes des turbines où la température est plus basse [1]. Le développement de la construction des chaudières est caractérisé par l'augmentation de la pression de service, de la température et du rendement. Ainsi la sévérité des spécifications concernant la qualité de l'eau d'alimentation en sels et en silice a crû parallèlement [2]. La quasi-totalité des travaux sur l'élimination de la silice se réfèrent à ce cas précis. L'industrie des circuits électroniques ainsi que celle de certains produits

pharmaceutiques, exigent une pureté poussée vis-à-vis de la silice. Certaines eaux géothermales sont sursaturées en silice. Cette silice précipite et forme des dépôts sur les conduites d'eau et les canalisations de drainage, ce qui rend l'utilisation de cette eau chaude ainsi que sa réinjection dans la terre très difficile [3]. Le même problème se pose aussi au niveau des différents procédés de dessalement par distillation ou par membranes. La présence de la silice lors du dessalement de l'eau de mer, par ces techniques, ne présente pas de danger vu les faibles teneurs ne dépassant pas les 4 mg/l [4,5]. Mais le dessalement des eaux saumâtres chargées en silice présente des risques sérieux de dépôts gênants, pour le bon fonctionnement des installations, quand la silice dépasse sa limite de solubilité. Ces dépôts rendent l'échange thermique difficile dans les installations de distillation. Pour les techniques d'électrodialyse et d'osmose inverse, l'eau traitée se trouve concentrée à la surface de la membrane engendrant la précipitation de divers sels et de la silice. La forme insoluble de la silice peut endommager les membranes par colmatage ou fouling. La silice se trouvant dans les eaux saumâtres à l'état moléculaire très peu dissociée [6,7], a un nombre de transport faible, tend à s'accumuler dans les compartiments de concentration de l'unité d'électrodialyse [8]. Ceci peut causer une diminution de la sélectivité et une augmentation de la résistance électrique conduisant à une consommation croissante d'énergie [9]. En osmose inverse, vu la nature des membranes utilisées, en particulier celles en fibres creuses, des précautions sévères s'imposent pour ne pas altérer leurs performances. Les procédés usuels de prétraitement, dont sont dotées les unités de dessalement, laissent dans l'eau à traiter, sinon la totalité, du moins la plus grande partie de la silice. Il est alors nécessaire, lors du dessalement des eaux saumâtres chargées en silice, d'incorporer dans les chaînes de prétraitement usuelles une étape d'élimination de la silice. C'est le cas des eaux saumâtres siliceuses du sud tunisien, où le dessalement est une solution au problème d'approvisionnement en eau potable posé actuellement avec beaucoup d'acuité.

La silice a suscité l'intérêt de plusieurs investigateurs dont les travaux ont porté sur différents aspects : analyse, solubilité, précipitation, absorption, sol-gel, élimination,... Ces nombreuses études montrent la complexité et la diversité du sujet qui reste d'actualité [1-23]. Dans le présent travail, on se propose de présenter une synthèse des différents aspects de la chimie de la silice et son élimination, qui serait d'un intérêt certain aux utilisateurs des applications mentionnées ci-dessus et particulièrement les procédés de dessalement. Dans la première partie de ce travail, la chimie de la silice existant sous forme dissoute, polymérisée et colloïdale, les différentes méthodes d'analyse et l'étude de sa solubilité, en fonction des différents paramètres, sont présentées. L'évolution des différentes formes de silice ainsi que les termes analytiques qui lui sont associés sont récapitulés dans un diagramme permettant d'éviter les confusions souvent rencontrées. Les différentes approches et procédés d'élimination de la silice, dans les solutions aqueuses d'électrolytes, sont passées en revue, dans la deuxième partie.

ASPECTS ANALYTIQUES

Les problèmes posés par la silice dans le dessalement des eaux

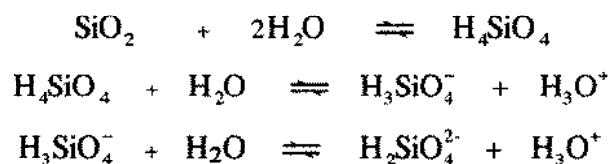
La présence de la silice lors de la distillation de l'eau de mer ne présente pas de risques de précipitation vu que les teneurs ne dépassent pas les 4 mg/l [4,5]. Mais la distillation des eaux saumâtres chargées en silice peut conduire dans certaines conditions à des dépôts. Dans les eaux saumâtres à pH peu alcalin la silice se trouve à l'état moléculaire, peu associée. Celle-ci a un

nombre de transport faible et aura tendance à s'accumuler surtout dans les derniers compartiments d'une unité d'électrodialyse [8]. Ceci peut causer une diminution dans la sélectivité et une augmentation de la résistance électrique et de la consommation d'énergie [9]. D'autre part, la silice a été retrouvée dans les membranes d'une unité alimentée par une eau saumâtre à 30 mg/l de SiO₂ [9]. Boari et al. [8] ont montré que la silice peut précipiter dans le compartiment des saumures et que cette précipitation dépend, en plus du pH, de la force ionique, de la température et particulièrement du temps de séjour dans ce compartiment.

Dans le traitement par osmose inverse, l'eau traverse la membrane pour aller du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué. Ceci implique une concentration plus élevée d'un côté de la membrane ce qui peut provoquer la précipitation de divers sels contenus dans l'eau, y compris la silice. Il est alors nécessaire de réduire la concentration en silice dans l'eau d'alimentation dès que la concentration finale risque de dépasser la limite de solubilité estimée en moyenne à 120 mg/l. Mc Cutchan et al. [24] ont étudié l'effet de la silice sur les membranes. Leur expérience consiste à concentrer, d'un facteur environ 5, une solution aqueuse neutre à 90 mg/l de silice, au moyen d'une membrane en acétate de cellulose sous une pression de 600 psi (41 bars). Ils constatent qu'il n'y a pas de diminution dans les performances de la membrane. Ils sont conduits à conclure qu'apparemment la silice dans l'eau pure et à pH neutre est capable d'une super-saturation élevée ou qu'il est possible que la silice a pu se déposer sur la membrane sans altération significative de sa performance. L'eau produite obtenue par cette expérience contient une moyenne de 10 mg/l de silice. Bradley [25] note que pour le procédé d'osmose inverse, les teneurs en silice ne dépassant pas, à la température ambiante, les 120 à 150 mg/l ne présentent pas de risque de précipitation. Cependant, le problème devient crucial, quelque soit la température, pour des teneurs supérieures à 180 mg/l.

Chimie de la silice

Dans les eaux naturelles, la silice se présente sous la forme d'acide silicique. Le nombre d'hydratation de SiO₂ reste inconnu. La formule de l'acide silicique est soit H₄SiO₄ ou Si(OH)₄, acide orthosilicique, soit H₂SiO₃, acide métasilicique. Selon Wiley [4], certaines indications à hautes pressions montrent que dans l'acide orthosilicique Si(OH)₄, chaque groupement OH est associé à une molécule d'eau probablement par liaison hydrogène et propose la formule : Si(OH:OH₂)₄. Iler [26], opte pour la Si(OH)₄ qui respecte le nombre de coordination de quatre, rencontré dans la majorité des oxydes de silicium et des silicates naturelles. En solution aqueuse, on a les équilibres suivants :



L'acide silicique est un acide faible de pK₁ = -9,8 et pK₂ = -12 [6,7,27], qui se trouve à l'état pratiquement non dissocié dans les eaux naturelles pour lesquelles le pH est inférieur à 8. L'acide silicique a en général, une stabilité précaire et peut donner lieu à une chaîne de

polymérisation déshydratante. L'acide monosilicique peut rester stable à l'état de monomère dans l'eau à 25°C pour une longue période si sa concentration est inférieure à 100 mg/l [26]. Pour les concentrations plus élevées, la condensation de la silice peut aboutir à la formation de particules insolubles ou colloïdes. Ce phénomène est réversible et on peut avoir une dépolymérisation, par hydrolyse, ramenant les colloïdes et les polymères à la forme monomère H_4SiO_4 . Ainsi, suivant le pH, la composition et la température de l'eau, les proportions de silice soluble et insoluble (dissoute et non dissoute) varient. La silice soluble peut renfermer les formes : monomères, dimères, trimères et polymères. La silice insoluble correspond à des molécules hautement polymérisées constituant des particules sphériques de 1 à 100 millimicrons de taille. En général, les particules colloïdales sont stables en milieu alcalin alors qu'en milieu neutre ou acide elles peuvent former des agrégats pour aboutir à un gel ou se déposer lentement si leurs tailles sont assez grandes. Pour les particules stabilisées par leur charge négative, l'addition de sels, comme $FeCl_3$ ou $AlCl_3$, réduit leur charge. Certains cations, comme Li, Na et K sont peu adsorbés par les particules alors que l'aluminium et le thorium le sont fortement au point d'inverser la charge, même pour des concentrations faibles de silice colloïdale [28]. Iler [26] trouve qu'en absence de sel en solution et dans le domaine de pH de 7 à 10, les colloïdes sphériques grossissent sans former d'agrégats. En milieu acide $pH < 7$ ou dans le domaine de pH de 7 à 10 et en présence de sels, ces particules s'associent pour former des agrégats pouvant aboutir à des gels de silice. Dans certaines conditions, des colloïdes complexes peuvent exister, combinant la silice avec d'autres éléments comme le Fe, l'Al etc..., et certaines matières organiques [28,29]. L'examen de ces colloïdes aux RX et à la diffraction électronique montre qu'elles ont une nature amorphe [28].

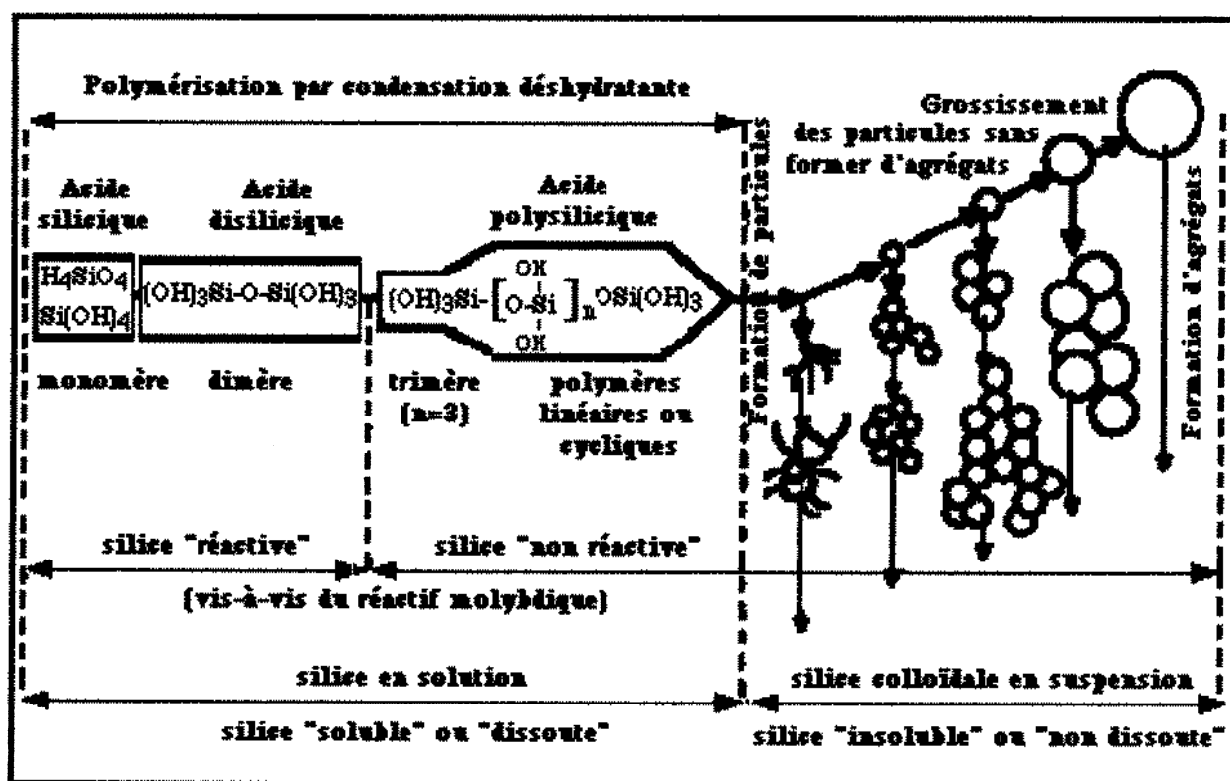
La méthode d'analyse de la silice la plus utilisée reste la spectrophotométrie du silicomolybdate. Les formes de la silice qui réagissent rapidement avec le réactif molybdique sont appelées "silice réactive". Il s'agit des formes monomères et dimères uniquement [5]. Les autres formes dont la polymérisation est plus élevée ainsi que les colloïdes réagissent trop lentement ou pas du tout avec le réactif molybdique. Elles constituent la "silice non réactive". A ce niveau, il est très important de noter que toutes les formes de silice soluble ne sont pas toutes réactives vis-à-vis du réactif molybdique. Ainsi, le dosage spectrophotométrique ne permet d'atteindre qu'une partie de la silice soluble, à savoir les monomères et les dimères. Le dosage de la silice totale est obtenu, soit après conversion de la silice non réactive en silice réactive [30,31], soit par absorption atomique [32]. On propose le schéma suivant qui traduit l'évolution générale de la silice et permet de distinguer les différentes notions analytiques qui viennent d'être citées.

La chimie de la silice continue à attirer l'attention de plusieurs investigateurs. Récemment Sjoberg et al. [33] notent que la dissolution de la silice dépend du pH et que la composition et la stabilité thermique des polysilicates formés restent mal connues. Ils décrivent les propriétés acides des groupements SiOH de surface par une constante d'acidité donnée par $pK_a = 6,8$. Le produit de solubilité de la silice amorphe est déterminé par Alekseeva et Dushina [34] à partir des données de solubilité, $K_s = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-25}$. Les principales étapes de polycondensation, dans des solutions aqueuses d'acides siliciques, sont étudiées par Shabanova [35], en fonction de plusieurs facteurs comme le pH, la température et la présence d'électrolytes.

Solubilité de la silice

La silice ou oxyde de silicium SiO_2 existe dans les eaux naturelles sous deux formes : dissoute et colloïdale. Les teneurs rencontrées, dans les eaux de mer ne dépassent pas en général 4 mg/l [4,5]. Elles varient entre 1 et 50 mg/l dans les eaux douces et les eaux saumâtres [26]. C'est le cas des eaux saumâtres du Sud Tunisien, de 4 à 8 g/l de salinité, qui contiennent entre 20 et 40 mg de silice par litre. Des valeurs plus élevées peuvent être rencontrées surtout dans les régions granitiques ou très argileuses [17]. Certaines eaux géothermales sont très chargées en silice et se trouvent sursaturées atteignant les 700 mg/l [3].

EVOLUTION DE LA SILICE DANS LES EAUX TERMINOLOGIE RELATIVE A TOUTES LES FORMES



La silice est très peu soluble dans les eaux. Sa solubilité dépend en premier lieu de la nature et de la taille des grains de la phase solide de silice [28]. La silice cristalline sous forme de quartz, tridimite, cristobalite, etc..., a une très faible solubilité. A 25°C, la solubilité est de 100 à 140 mg/l pour la silice amorphe et 5 à 7 mg/l pour le quartz [6,36]. De nombreux travaux se rapportent à la mesure de la solubilité de la silice dans l'eau, en fonction de la température et de la pression. Celle-ci augmente très sensiblement et d'une façon linéaire avec l'élévation de la température [6,7,36]. Par contre, elle diminue très légèrement aux très hautes pressions [4,37]. Elle varie légèrement en fonction du pH jusqu'aux valeurs 8 - 9, puis croît d'une manière exponentielle au-delà de cette limite [6,26,38,39]. Cette augmentation est expliquée par la formation à ces pH basiques des ions silicates [6,39]. L'influence de la force ionique du milieu a été étudiée par Krauskopf [40], Greenberg et Price [7], Kitahara [41], Siever [42], Jorgenson [43], Iler [26] et Oehman [44] dont les travaux ont porté sur des concentrations faibles en ions étrangers dans la solution. Plus tard,

les travaux ont porté sur des concentrations faibles en ions étrangers dans la solution. Plus tard, Marshall [45,46] et Marshall et Warakowski [47] ont publié une série d'articles sur la solubilité de la silice amorphe. Le comportement de la silice amorphe dans des solutions de NaNO_3 est étudié entre 25 et 300 °C, pour des molalités comprises entre 0 et 6 m. L'effet de la nature du sel à 25 °C et pour différentes molalités, ainsi que les variations du coefficient d'activité de l'espèce aqueuse SiO_2 sont analysés [48].

D'après ces travaux la solubilité de la silice amorphe décroît lorsque la concentration en sel de la solution augmente. Pour une solution de NaNO_3 6 mol/kg par exemple, la solubilité devient environ 2,5 fois plus faible. La solubilité de la silice amorphe dépend de la nature du sel en solution, pour une même molalité, la solubilité de la silice décroît dans l'ordre suivant : NaHCO_3 , Na_2SO_4 , KCl et KNO_3 , NaCl et NaNO_3 , LiCl et LiNO_3 , MgCl_2 et CaCl_2 . Pour un anion donné (Cl^- par exemple) et pour différents cations, la solubilité décroît lorsque le nombre d'hydratation du cation qui lui est associé augmente. Ces aspects ainsi que d'autres continuent à susciter l'intérêt d'un certain nombre d'investigateurs [38,39, 49-52].

LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE LA SILICE

Le développement et l'application des technologies de contrôle de la silice dans les solutions aqueuses d'électrolytes a fait l'objet de nombreuses études et brevets. Dans ces travaux et brevets on peut dégager les approches suivantes :

- Inhibition de la polymérisation de la silice [11]
- Augmentation de la solubilité de la silice [16,17]
- Utilisation des polymères dispersant la silice et les composés silicatés [14,18].

Dans cette partie, on propose de regrouper les principales méthodes pratiques d'élimination de la silice comme suit :

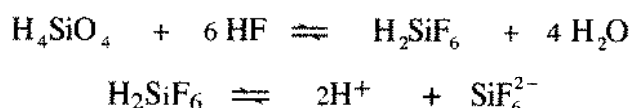
- Élimination par échange d'ions,
- Élimination par précipitation-adsorption,
- Autres procédés en développement.

Élimination par échange d'ions

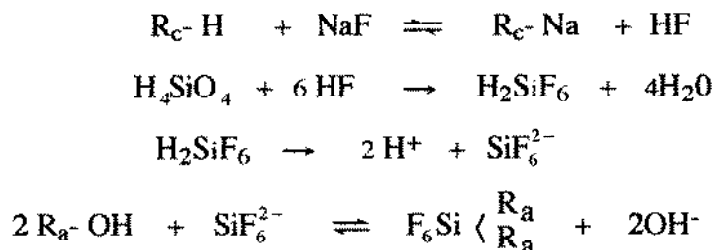
L'acidesilicique ne peut être retenu que par des résines fortement basiques ou encore par des résines faiblement basiques après sa conversion en électrolyte fortement dissocié par réaction chimique préalable. En présence d'autres anions comme les sulfates, les chlorures et les bicarbonates, la silice n'est retenue qu'en bas du lit de résine.

- Résines faiblement basiques :

Pour permettre la fixation de la silice sur des résines bases faibles, il est nécessaire de l'engager dans une réaction chimique préalable permettant sa conversion en un électrolyte fortement dissocié. En général, la méthode consiste à faire réagir la silice avec l'acide fluorhydrique [53]. Cette réaction aboutit à la formation de l'acide fluorosilicique très dissocié :



L'anion SiF_6^{2-} peut être retenu par la résine faiblement basique type R_a^- N. Mais l'emploi de l'acide HF présente peu de commodité ; c'est pourquoi on le génère par addition de fluorure de sodium avant passage sur la résine cationique type R_c^- -H. Les différentes étapes se traduisent par les réactions d'échange suivantes :

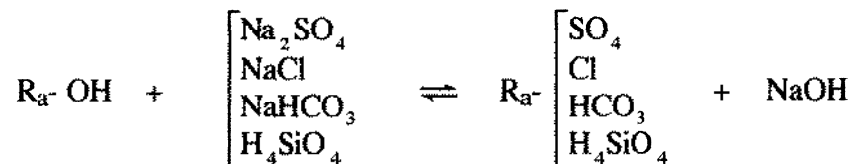


La quantité de fluorure de sodium nécessaire à la conversion dépend de la concentration de la silice présente dans l'eau traitée.

- Résines fortement basiques :

Plusieurs catégories de résines dont les groupements fonctionnels sont constitués de bases fortes sont disponibles sur le marché. On distingue comme principaux types : les résines du type I (groupement fonctionnel : benzyl-triméthyl-oxyéthyl ammonium) et les résines du type II (groupement fonctionnel : benzyl-diméthyl-oxyéthyl ammonium). on trouve à titre d'exemple la Lewatit M500, Ionac AFP-100 et la Duolite A 101D pour le type I puis la Lewatit M600, Ionac AFP-200 et la Duolite A 102 D pour le type II.

Le passage sur ces résines d'une eau préalablement adoucie sur résine cationique sous forme (Na^+) correspondrait à l'échange suivant :



Il s'établit entre la résine chargée en silice et la solution qui l'entoure un équilibre mettant en jeu une certaine concentration en H_4SiO_4 qui représente précisément la fuite en silice. Cet équilibre est régi par la loi d'action de masse et l'on peut écrire :



dont la constante d'échange est :
$$K_e = \frac{[R_a^- \text{SiO}_4\text{H}_3][\text{OH}^-]}{[R_a^- \text{OH}][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}$$

$R_a^- \text{OH}$ et $R_a^- \text{SiO}_4\text{H}_3$ représentent respectivement la forme régénérée et la forme saturée de la résine. $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ est la teneur résiduelle en silice dans la solution. La constante K_e reflète la basicité de la résine utilisée et permet déjà de reconnaître qualitativement les principaux facteurs influençant la fuite de silice rien qu'en considérant H_4SiO_4 comme un monoacide.

En général, les résines du type I permettent une fuite minimale de silice mais présentent une efficacité de régénération et une capacité d'échange inférieures au type II. Les résines du type II ont

une capacité plus élevée mais une fuite en silice plus importante. Les teneurs en silice résiduelle [54], obtenues dans des conditions comparables sont :

- résines du type I : environ 0,01 à 0,02 mg (SiO₂)/l

- résines du type II : environ 0,03 à 0,05 mg (SiO₂)/l

- Résines macroporeuses : l'élimination de la silice par les résines fortement basiques usuelles suppose que celle-ci se trouve à l'état dissous. La silice colloïdale n'est pas retenue. Le développement de résines macroporeuses dont les pores sont assez larges a permis l'élimination de la silice colloïdale.

Kun et Kunin [55], rapportent que la résine Amberlite IRA-939 est capable de retenir les colloïdes réversiblement. Sa régénération est accomplie par un traitement à l'acide chlorhydrique tiède suivi d'un lavage à l'eau puis à la soude tiède. Cette résine a donné une grande efficacité d'élimination de la silice dans le cas des petites installations. Les mêmes auteurs remarquent aussi l'efficacité de certaines résines bases faibles Amberlite IRA-93 et IRA-94, généralement placées avant les résines bases fortes.

Mc. Garvey et Gottlieb [56], ont essayé la résine base forte Ionac A-642. Elle présente une bonne stabilité physique et permet une bonne élimination de la silice colloïdale comme la filtration sur millipore. Ils pensent que le mécanisme de rétention des colloïdes est une combinaison d'attraction électrostatique et d'arrêt dans un piège. Le pH a un effet important. Selon Iler [26], les colloïdes de silice, en milieu neutre, sont non chargés à cause de la très faible dissociation des groupements acides de la structure. En milieu alcalin, les ions H⁺ sont remplacés par les cations Na⁺ et les particules se dotent d'une importante charge négative. Ces colloïdes sont alors attirés par les sites positifs de l'échangeur d'ions. Les auteurs pensent que l'efficacité de la méthode est fonction du pH et que des études supplémentaires à ce sujet sont nécessaires.

Élimination par précipitation-adsorption

Quelques ions métalliques sont connus comme capables d'éliminer sélectivement la silice des eaux. Il s'agit des cations fer ferriques Fe(III) et magnésium Mg(II) qui, en milieu alcalin, donnent lieu respectivement à des précipités d'hydroxydes ferriques et de magnésium. Ces précipités sont efficaces pour coprecipiter la silice. Les cations Fe(III) et Mg(II) peuvent être introduits à la réaction sous forme de sulfates ou de chlorures correspondants. D'autre part, les propriétés adsorptives et échangeuses d'ions des oxydes hydratés des éléments de transition comme le Fe, Al, Mn, etc., ainsi que des hydroxydes de magnésium Mg(OH)₂, ont été mises à profit pour l'élimination de la silice. L'ion Al(III), sous forme d'aluminate de sodium, de nitrate, de chlorure, de sulfate et d'alumine activée, a donné de bons résultats.

Parmi ces réactifs capables de réduire les teneurs en silice, nous retiendrons les plus utilisés dont nous développerons les résultats selon cette classification :

* Al(III) : aluminate de soude (Na₂Al₂O₄) ; nitrate, chlorure et sulfate d'aluminium Al(NO₃)₃,

AlCl₃, Al₂(SO₄)₃ ; hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ et alumine activée Al₂O₃ et ses hydrates Al₂O₃ . nH₂O

* Fe(III) : sulfate ferrique Fe₂(SO₄)₃

* Mg(II) : sulfate de magnésium $MgSO_4$, magnésite MgO ou dolomie (calcaire magnésien caractérisé par la présence de petits rhomboédres de carbonate de Ca et de Mg).

- Procédés à base d'Al (III) :

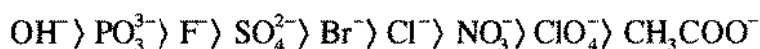
Lindsay et al. [57] suggèrent l'utilisation de l'aluminate de Na à pH 8,5. A partir des résultats obtenus, le tracé de l'isotherme d'adsorption selon l'équation de Freundlich fournit une droite, ce qui laisse penser que l'action résulterait d'un phénomène d'adsorption. L'addition de 135 mg de $Na_2Al_2O_4$ par litre, réduit à pH 8,5 la teneur en silice de 6,2 à 0,3 mg. Par ailleurs, on signale un abaissement des teneurs de 13,5 à 0,5 mg/l, moyennant une addition de 200 mg d'aluminate par litre [58]. Christman et al. [59], parviennent à réduire la silice de 96 à 98 % aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Ils ont étudié l'influence du calcium et du magnésium sur la réaction aluminat-silice. $Na_2Al_2O_4$ ne donne pas de précipité avec le sulfate de Ca en absence de silice. Cependant, la silice est précipitée par l'aluminate en présence de Ca. Avec des proportions adéquates des trois réactifs, la silice peut être réduite à des teneurs inférieures à 2 ppm. le précipité obtenu est de l'alumino-silicate de calcium. En présence de sulfate de Mg, $Al_2O_4Na_2$ donne l'aluminate de Mg, laquelle réduit plus efficacement la teneur en silice, à des températures et alcalinité plus élevées que dans le cas du calcium. Le précipité obtenu est probablement un alumino-silicate de magnésium zéolithique.

Betz et al. [60], montrent que différentes formes d'hydroxydes d'aluminium peuvent réduire la teneur en silice à température ambiante. Il apparaît que $Al(OH)_3$ fraîchement préparé présente une capacité de réduction meilleure que l'hydroxyde ajouté sous forme de poudre. Le précipité $Al(OH)_3$ est obtenu en mélangeant du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ avec du carbonate de sodium. Ainsi $Al(OH)_3$ fraîchement précipité et lavé réduit la teneur en silice sans risque d'introduire de grandes quantités de sel de Na dans l'eau traitée. Le maximum d'efficacité correspond à un domaine de pH entre 8,3 et 9,1. mais pour éviter d'introduire des ions Al(III) à la solution, ce domaine peut s'étendre entre 7,6 et 8,0. La durée de la réaction est d'environ 1 heure. Ce procédé est plus efficace aux basses températures. L'addition de 200 ppm d' $Al(OH)_3$ réduit la teneur en silice de 20 ppm à 1 ppm (à 23°C) et à 1,5 ppm (à 30°C). Dans les mêmes conditions, une poudre commerciale d' $Al(OH)_3$ n'a pas permis la rétention de la silice. Ainsi, le précipité fraîchement préparé perd de son efficacité quand il est séché à 105°C et réduit la teneur de 20 ppm à 18 ppm seulement. D'autre part Harder [61] mentionne que la teneur résiduelle en silice, après précipitation de 15 ppm d' $Al(OH)_3$ en présence de 3 ppm de SiO_2 , est de 0,8 ppm. En présence de 30 ppm d' $Al(OH)_3$ la silice résiduelle n'est plus détectable.

Lindsay et Ryznar [57] ont essayé l'action d'autres sels d'aluminium sur une eau contenant 27,9 ppm de silice. La réduction peut atteindre 4 ppm et 5 ppm respectivement avec $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ et $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ alors qu'elle est de 3,7 ppm avec $Na_2Al_2O_4$. Le maximum de réduction des teneurs en silice soluble est atteint aux pH 8-9 en présence de chlorure ou de sulfate d'aluminium [31]. L'addition de 20, 50 et 100 ppm de ces sels réduit la teneur initiale de 35 ppm en $Si(OH)_4$ respectivement à 15, 5 et 3 ppm. Mangravite et al. [62], obtiennent une élimination qui peut atteindre les 100 %, dans certaines conditions, par microflottation de la silice en présence de nitrate ou de

sulfate d'aluminium. Leurs résultats seront présentés dans la suite avec les procédés d'élimination de la silice colloïdale.

L'alumine est le nom commun de l'oxyde γ de l'aluminium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Elle est préparée par déshydratation, à 300-700 °C, des oxydes hydratés d'aluminium III. Elle diffère de ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), préparée à des températures plus élevées, par le fait qu'elle mouille rapidement et qu'elle se dissout en milieu acide. Les deux formes d'alumine sont solubles en milieu alcalin fort. Leurs propriétés d'adsorbant sont connues depuis longtemps. L'alumine, comme la silice ou la magnésie, est un adsorbant polaire. C'est un adsorbant basique dans sa forme naturelle, mais elle est généralement utilisée sous sa forme acide dans le traitement des eaux. Les molécules organiques polaires chargées ou non peuvent être adsorbées par l'alumine. En présence d'ions, l'alumine se comporte comme un échangeur d'ions acide faible ou base faible. Umland [63], a utilisé l'alumine non traitée pour la séparation et la concentration de certains cations métalliques. L'affinité de l'alumine (sous forme acide) pour certains anions varie dans l'ordre suivant :



L'adsorption des sels dissociés peut être interprétée comme l'échange des H^+ contre les cations et des OH^- contre les anions. La régénération de l'alumine se fait de la même manière que pour les résines acides faibles ou bases faibles. Matson [50] a consacré un brevet à l'élimination sélective de la silice, des eaux industrielles, par l'alumine activée.

Clifford et al. [64], ont utilisé l'alumine pour l'élimination des fluorures, des phosphates et de la silice. Ils proposent pour ces trois espèces un schéma de mécanisme type échange d'ions, pour le cycle d'adsorption- régénération. En 1940, Behrman et Gustafson [58], ont essayé une série d'expériences d'élimination de la silice sur l'alumine granulée. Ils ont pu, au moyen du trihydrate d'alumine, réduire la teneur de 68 ppm à 5 ppm. Ils trouvent que l'alumine granulée peut être régénérée par une solution d'un acide fort suivie d'une solution basique. Dans son étude sur l'interaction alumine-silice dans les solutions diluées, Wiley [65], trouve que la présence de 1 ppm SiO_2 est suffisante pour provoquer la précipitation de 1 ppm Al_2O_3 . La présence de plus de 1 ppm d' Al_2O_3 rend la concentration de la silice dans la solution extrêmement faible.

En 1978, Clifford et al. [64], ont repris cette technique pour l'élimination de la silice des eaux de refroidissement. Ils trouvent que le maximum d'élimination, sur une colonne d'alumine activée, correspond au domaine de pH 8-8,5. Ils montrent que l'efficacité d'élimination diminue pour $\text{pH} < 8$ ainsi que pour $\text{pH} > 8,5$ où les ions OH^- entrent en compétition avec la silice pour les sites d'adsorption. Ils pensent alors que la silice est adsorbée sous sa forme ionisée. Quelques colonnes ont été essayées et les isothermes d'adsorption linéaires obtenus montrent que l'alumine activée a une bonne affinité pour la silice. D'autre part, ces auteurs se sont intéressés à la compétition des ions sulfates avec la silice. Les expériences faites en présence de concentrations croissantes de Na_2SO_4 jusqu'à 0,1 M montrent qu'il n'y a pas d'effet défavorable sur le degré d'élimination de la silice. Les meilleures conditions de régénération consistent à un traitement avec NaOH assez concentré suivi d'un traitement avec HCl dilué. Les ions OH^- déplaceraient la silice fixée puis

s'échangeraient avec les ions Cl^- . Par ailleurs, Iler [26] rapporte que pour une eau contenant 40 ppm de silice colloïdale, l'addition de 1 ppm de sel d'aluminium coagule la silice à 90 %. Cette réduction nécessite un domaine de pH situé entre 4,1 et 4,7. En dehors de ce domaine, l'efficacité est nulle. L'explication est donnée par le fait qu'en dessous de ce domaine la charge négative portée par les colloïdes devient faible et qu'au dessus elle devient suffisamment importante pour être neutralisée par la petite quantité d'ions Al^{3+} . Okomoto et al. [66] mentionnent que les ions Al^{3+} précipitent la silice colloïdale seulement dans le domaine de pH 4-5. Ceci nécessite une part d' Al^{3+} pour précipiter 40 parts de SiO_2 . De l'autre côté la silice soluble est précipitée aux pH 5-11 mais avec 4 parts d' Al^{3+} pour une part de SiO_2 .

- Procédés à base de Fe(III) :

Le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ donne lieu, en milieu alcalin, à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui entraîne la silice par coprécipitation. Behrman et Gustafson [58], rapportent que ce procédé a permis l'élimination efficace de la silice pour un certain nombre d'unités. Ils ajoutent, à l'eau traitée, 85 à 120 mg de sulfate ferrique et un lait de chaux pour réduire la teneur en silice de 8 à 3 mg/l. Ils estiment qu'il s'agit probablement d'un phénomène d'adsorption. Pour Schwartz [67], le maximum d'efficacité est obtenu à pH 9. Powell et al. [68] ont utilisé ce procédé modifié. Ils obtiennent de meilleurs résultats pour une floculation au moyen de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et un acide à pH 3,5 - 4,5 suivie d'une alcalinisation à pH > 7,5. D'après Stassart [69], l'adsorption sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peut réduire la silice jusqu'à 0,3 ppm.

- Procédés à base de Mg (II) :

Les composés du magnésium comme le sulfate, le carbonate de magnésium ou l'oxyde sont généralement utilisés conjointement avec l'adoucissement à la chaux [58-60]. Applebaum [70], a passé en revue ces différentes combinaisons. Le procédé à froid (32 % MgO) réduit la silice jusqu'à 2-3 ppm. A chaud, 12 ppm de magnésie activée (Rémosil) réduisent les teneurs de 5 ppm à 3 ppm. La magnésie MgO ou la dolomie (calcaire magnésien) possèdent des propriétés adsorbantes. Les établissements Philips et Pain [71] ont breveté la filtration sur la dolomie fortement calcinée, régénérée au moyen d'acide. Betz et al. [72] ont utilisé l'oxyde de magnésium "Rémosil" pour des eaux contenant des teneurs variables de silice. Le tracé des isothermes d'adsorption de Freundlich fournit des droites, ce qui prouve qu'il s'agit de réaction d'adsorption. En présence de 200 mg de Rémosil et après réaction de 15 minutes, des teneurs en silice de 26,2 ; 15,6 et 11,6 mg/l sont réduites respectivement à 1 ; 1 et 1,5 mg/l. L'efficacité d'élimination de l'oxyde de magnésium nécessite un domaine de pH entre 10 et 11.

Les procédés de filtration sur la dolomie ou sur magnésie ne sont très efficaces que si l'eau traitée est agressive et renferme de l'aluminium. La facilité avec laquelle une eau se laisse désilicater peut dépendre fortement de sa dureté magnésienne. Ainsi, de bons résultats sont obtenus en incorporant à l'eau traitée quelques mg/l de sulfate d'alumine et en filtrant ensuite sur dolomie légèrement calcinée. Il a été montré que l'interaction entre l'aluminium présent en solution aqueuse et la silice dissoute joue un rôle important dans la coagulation par les sels d'aluminium [73].

Développements récents

Durant les deux dernières décennies, la précipitation de la silice, dans les eaux industrielles, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, se basant sur la mise en œuvre des inhibiteurs polymériques ou non, de la polymérisation de la silice. Les inhibiteurs utilisés sont aussi bien des homopolymères comme les acides polyacrylique et polymaléique que des copolymères comme les copolymères acryliques et maléiques. Amjed et Yorke [11] ont montré que les polymères cationiques sont efficaces pour l'inhibition de la polymérisation de la silice. Harrar et al. [20] proposent l'inhibition de la polymérisation de la silice, dans les conditions géothermales, au moyen de polymères cationiques et surfactants. L'utilisation des dispersants à base de polyacrylamide, dans la prévention de la précipitation de la silice a été essayée dans les eaux des circuits de refroidissement par Momozaki et al. [21]. Gill et al. [13] montrent qu'un mélange de phosphonate et d'un copolymère d'acide acrylique et d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropyl sulfonique permet d'étendre les limites de précipitation de la silice de 150 à 300 mg/l. Des eaux dures, d'alcalinité élevée et contenant 250 mg/l de SiO₂, utilisées dans des échangeurs de chaleurs, ne présentent pas de dépôts de silice grâce à la présence du dispersant constitué de l'acide hydroxyphosphonoacétique et du copolymère d'acide acrylique et de l'éther alkyl hydroxypropyl sulfonate [18]. Récemment, des essais sur des pilotes d'osmose inverse, confirment que l'utilisation des polymères dispersants permet de prévenir la déposition de la silice et des silicates sur la surface des membranes [22,23]. D'autres polymères ont montré leur efficacité pour disperser les fines particules de silice amorphe dès qu'ils se forment [13-15]. Au cours des cinq dernières années, la technologie des polymères a permis, dans le cas des installations de dessalement, en particulier par le procédé d'osmose inverse, d'accroître les taux de conversion. Amjed et al. [10] ont montré, que parmi les dix produits commerciaux testés sur pilote d'osmose inverse, il existe un capable de contrôler la polymérisation de la silice à des teneurs supérieures à 550 mg/l de SiO₂. Le champs d'investigations reste ouvert pour découvrir de nouveaux produits inhibiteurs.

Remerciement : Dr. E.A BEN MAMOU du Département de chimie de la Faculté des Sciences de Tunis, a attiré notre attention sur l'importance de la silice dans le traitement des eaux. Nous tenons à le remercier.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Calmon, *Ind. Water Eng.*, **1979**, 16, 2, p.10
- [2] C.R. Peters, *Ind. Water Eng.*, **1980**, 17, 6, p.16,
- [3] S. Kozawa and K. Yanagase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, Vol. 19, n°1, p.38
- [4] J.D. Wiley - *Marine Chemistry*, **1974**, 2, p.239
- [5] J.D.H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, p. 862
- [6] G.B. Alexander, W.M. Heston and R.K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, p. 453
- [7] S.A. Greenberg et E.W. Price, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, p.1539.
- [8] G. Boari, C. Merli, R. Passino and G. Tiravanti, *Desalination*, **1974**, 14, p. 3-10
- [9] F.D. Korosy and E. Zeigerson, *Desalination*, **1968**, 5, p. 185
- [10] Z. Amjad, J.F. Zibrida and R.W. Zuhl, A new antifoulant for controlling silica fouling in reverse osmosis systems, *International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse*, October 6-9, **1997**, Madrid, Spain
- [11] Z. Amjad and M.A. Yorke, "Carboxylic Functional Polyampholytes as Silica Polymerization Retardants and Dispersants," U.S. Patent No.4,510,0059, **1985**.

- [12] L. Dublin, "Silica Inhibition: Prevention of Silica Deposition by Boric Acid/Orthoborate Ion," U.S. Patent No. 4,584,104, **1986**.
- [13] J.S. Gill, S.P. Rey, and J.H. Wiernik, "Method for Controlling Silica/Silicate Deposition in Aqueous Systems Using Phosphonates and Carboxylic/Sulfonic Polymers," U.S. Patent No. 4,933,090, **1990**.
- [14] W.F. Hann, S.T. Robertson, and J.H. Bardsley, "Recent Experience in Controlling Silica and Magnesium Silicate Deposits with Polymeric Dispersants," Paper No. 93-59, International Water Conference Paper (Pittsburgh, PA, Oct-**1993**).
- [15] W.S. Carey, A. Solov, and L.A. Perez, "Method for Inhibiting Silicate Deposition," U.S. Patent No. 5,422, 010, **1995**.
- [16] L. Dublin, R.L. Dammeier, and R.A. Hart, "Deposit Control in High Silica Water," Paper No. 131, CORROSION/85, (Houston, TX: NACE International **1985**).
- [17] D. Meier and L. Dublin, "A Novel Approach to Silica Inhibition," Paper No. 334, CORROSION/87, (Houston, TX: NACE International **1987**).
- [18] D.T. Freese, "Inhibition of Silica and Silicate Deposition in Cooling Water Systems," U.S. Patent No. 5, 271, 862, **1993**.
- [19] C.W. Smith, "Usage of a Polymeric Dispersant for Control of Silica," Industrial Water Treatment, July/August **1993**, Tall Oaks Publishing, Inc., Littleton, CO.
- [20] J.E. Harrar, L.E. Lorensen, and F.E. Locke, "Method for Inhibiting Silica Precipitation and Scaling in Geothermal Flow Systems," U.S. Patent No. 4,328,106, **1982**.
- [21] K. Momozaki, M. Kira, Y. Murano, M. Okamoto, and F. Kawamura, "Polyacrylamide Based Treatment Program for Open Recirculating Cooling Water System with High Silica Content," Paper No. 92-11, International Water Conference (Pittsburgh, PA, Oct-**1992**).
- [22] P.F. Weng, "Silica Scale Inhibition and Colloidal Silica Dispersions for Reverse Osmosis Systems," America Desalting Association, Biannual Meeting, Palm Beach, FL, Sep-**1994**.
- [23] D. McBride and D. Mukhopadhyay, "450 ppm Silica Sustained in Innovative Reverse Osmosis Technology," International Water Conference, IWC-96-16, Pittsburgh, PA, **1996**.
- [24] J.W. Mc. Cutchan and J. Glater, Water Resources Center Desalination, **1978**, Report n° 69, July 1,
- [25] R. Bradley, "Design Considerations for Reverse Osmosis Systems" in Reverse Osmosis: Membrane Technolov, Water Chemistry, and Industrial Applications, Z. Amjad (ed.), Van Nostrand Reinhold, **1993**.
- [26] R.K. Iler, The Chemistry of silica, John Wiley, New York, **1979**.
- [27] W. A. House, L.A. Hickinbotham, J.Chem.Soc.Faraday Trans., **1992**, 88, 14, 2021-2026.
- [28] R.K. Iler, The Colloidal Chemistry of Silica and Silicates, Cornel University Press, Ithoca, N.Y., **1955**
- [29] R. Kunin, Rappports techniques, Amber-hi-lites, **1980-1981**, n° 164-166, (AFEE n°66/30953) .
- [30] Standard methods, Water and wastewater, Publication office American Public Health Association, 12° Edition, New York, **1965**.
- [31] I.R. Morrison and A.L. Wilson, The Analyst, **1969**, 94, p. 54,
- [32] T.R. Hurford and D.F. Boltz - Analytical Chemistry, **1968**, 40, 2, p. 379
- [33] S. Sjoberg, KH. Karlsson (ed.), K. Froberg (ed.), Journal of non-crystalline solids, **1996**, Vol. 196, No. 1-3; pp. 51-57.
- [34] I. P. Alekseeva, A. P. Dushina, J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.) **1991**, 61 : 2.1 305-309.
- [35] N.A. Shabanova, Colloid journal of the Russian Academy of Sciences, **1996**, Vol. 58; No. 1, pp. 110-116.
- [36] R. Siever, J. of Geology, **1962**, 70, 2, p. 127
- [37] M.M. Jones et R.M. Pytkowics, Bul. Soc. Royale Sc. de Liège, **1973**, 42, 3-4, p. 118
- [38] W. Vogelsberger, A. Seidel, G. Rudakoff, J.Chem.Soc.Faraday Trans. **1992**, 88 : 3 473-476.
- [39] W. Vogelsberger, T. Mittelbach, A. Seidel, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, **1996**, Vol. 100, No. 7, pp. 1118-1127;
- [40] K. B. Krauskopf, Geochim. et Cosmochim. Acta. **1956**, 10, 1-26.
- [41] S. Kitahara, Rev. Phys. Chem. Japan, **1960**, 30, p131 - 137.
- [42] R. Siever, J. Geol., **1962**, 70, 127-150.
- [43] S. S. Jorgenson, Acta. Chem. Scand., **1968**, 22, p335-341.

- [44] L-O Oehman, A. Nordin, I. Fattahpour, S. Sjoeborg, *Acta Chem.Scand.* **1991**, 45 : 4, 335-341.
- [45] W.L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta.* , **1980**, 44, 907-913.
- [46] W.L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta.* , **1980**, 44, 925-931.
- [47] W.L. Marshall and J.M. Warakowski , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980** , 44, 7, p. 915.
- [48] J-L Dandurand, J. Schott, *J.Solution Chem.* **1987**, 16 : 3 237-256.
- [49] T. Antonic, A. Cizmek, C. Kosanovic, B. Subotic, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **1993**, Vol. 89; No. 11; pp. 1817-1822.
- [50] J. V. Matson, industrial wastewater reuse by selective silica removal over activated alumina, U.S Patent 4267180, June 30, **1981**.
- [51] Y. Tanizawa, T. Suzuki, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **1995**, 91 : 19 3499-3504.
- [52] W.A. House, L.A. Hickinbotham, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **1992**, 88 : 14 2021-2026.
- [53] Y.Y. Lourier and V.A. Khachko , *Compt. Rend. Acad. Sci., USSR*, **1945** , 49, 40
- [54] K.H. Arnold et F. Martinola , Tiré-à-part du cahier VGB-Speise wassertagung VGB Dampftechnik GmbH, Essen , **1969**.
- [55] K.A. Kun and R. Kunin , *Proc. Inter. Water Conf. Pittsburgh*, **1966** , Vol. 27.
- [56] F.X. Mc. Garvey and M.C. Gottlieb , *Ind. Water. Eng.*, **1980** , 17, n°2, p. 14 .
- [57] F.K. Lindsay and J.W. Ryznar , *Ind. Eng. Chem.*, **1939** , Vol 31, n°2, p. 859.
- [58] A.S. Behrman and H. Gustafson , *Ind. Eng. Chem.*, **1940** , Vol. 32, n°4, p. 468.
- [59] C.H. Christman, J.A. Holmes, H. Thompson , *Ind. Eng. Chem.*, **1931** , Vol 23, n°6, p. 637.
- [60] L.D. Betz, C.A. Noll and J.J. Maguire , *Ind. Eng. Chem.*, **1940** , Vol 32, n° 10, p.1320.
- [61] H. Harder , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1965** , 29, p. 429.
- [62] F.J. Mangravite, E.A. Cassel and E. Matijevic , *Res. Dev. Progress Report, Mars* **1972**, OSW n° 756.
- [63] F. Umland , "*Zeitschrift für Electrochemie*", **1956** , Vol. 60, n°7, p.711.
- [64] D. Clifford, J. Matson and R. Kennedy , *Ind. Water Eng.*,**1978**, 15, 7, p. 6.
- [65] J.D. Wiley - *Marine Chemistry*, **1975** , 3, p. 227.
- [66] G. Okamoto, T. Okura and K. Goto , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1957**, 12, p. 123.
- [67] M.C. Schwartz , *J. Am. Water Works Assoc.*, **1938** , 30, 551.
- [68] S.T. Powell, L.V. Carpenter and J.J. Coates , *Combustion*, **1939** , 11, 18.
- [69] M. Stassart , *Bull. Cent. Belge Etude Doc. Eaux, Liège*,**1949** , 6, 371.
- [70] S.B. Applebaum - *Demineralisation by ion exchange*, Academic, New York , **1968**.
- [71] Phillips et Pain, *Brevets Belges n° 438-916 et 439-361* , **1940**.
- [72] L.D. Betz, C.A. Noll and J.J. Maguire , *Ind. Eng. Chem.*, **1941** , Vol 33, n°6, 814.
- [73] J.Duan, J.Gregory, M.Elimelech, JG. Hering, *Colloids and surfaces*, **1996**, Vol.107, 309.