

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MASTER



En Génie des Procédés

Spécialité : Technologie des Matériaux

Etude de l'élimination des fluorures des rejets de l'industrie de
Silicium par électrocoagulation-électroflottation avec des
électrodes en fer en mode discontinu

Présenté par

Yacine MERRAH

Proposé par : Mr S. AOUDJ.

Devant le Jury composé de :

A. KHELIFA	Professeur	Président	USD Blida
DJ. GHERNAOUT	Maître de Conférences A	Examineur	USD Blida
H. HAMITOCHE	Maître-assistante A	Examineur	USD Blida

Blida, Octobre 2011

REMECIEMENTS

Je remercie ALLAH qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

Mes remerciements s'adressent également à mon encadreur, Monsieur AOUDJ SALAH, Chercheur à l'UDTS, pour m'avoir transmis les bonnes méthodes de travail, pour ses initiatives dans la rédaction du mémoire malgré ses occupations de recherche.

Je tiens à remercier Monsieur A. KHELIFA, Professeur, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le Jury de mon mémoire.

Je remercie Monsieur DJ. GHERNAOUT, Maître de conférences A à l'Université de Blida, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Madame HAMITOCHE, Maître-assistante A à l'Université de Blida, pour l'intérêt qu'elle a témoigné pour ce travail, pour avoir encouragé toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie et pour avoir accepté de faire partie du Jury de ce mémoire.

Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à Madame BOUCHENAFI, Maître de conférences A à l'Université de Blida, pour l'aide précieuse, et le soutien qu'elle a apporté pas seulement à moi, mais à toute la classe de technologie des matériaux pendant les deux années d'études de master.

Je remercie tous mes enseignants, tous mes amis de classe ainsi que toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie, sans oublier mes amis de la cité universitaire.

J'adresse également mes sincères remerciements à tout le personnel du Département de Chimie Industrielle (agents de sécurité, agents administratifs, techniciens...) pour leur gentillesse et leur incomparable savoir-faire.

Un immense merci pour mes parents, ma grand-mère, mes frères et ma sœur ainsi que tous les membres de ma famille et mes amis pour m'avoir toujours soutenu et encouragé durant toutes mes années d'études.

Merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

ملخص

النفايات السائلة الناتجة عن معالجة أسطح لوحات السليسيوم غنية بأيونات الفلورايد . هذه النفايات السائلة تتطلب معالجة ثانوية بعد الترسيب بالجير. و لحل هذه المشكلة, استعملت عملية الكهروتخثير بمساعد من الحديد كخيار للمعالجة لأغراض حماية البيئة. قمنا بتحسين العملية بإدماج الكهروتعويم كتقنية فصل (صلب/سائل) في نفس الخلية. لدراسة فعالية العملية, تم إجراء اختبارات على تأثير العوامل التطبيقية مثل: شدة التيار الكهربائي, درجة الحموضة, طبيعة الملح المنحل وتركيزه, وذلك باستعمال محلول اصطناعي. القيم الحدية المتحصل عليها (الأس الهيدروجيني = 4 ; ش = 1400 ميلي أمبير; [صوديوم كلوريد] = 2 غ/ل). بلغت معدلات إزالة الفلوريدات حتى 62% انطلاقاً من تركيز اولي يساوي 36 ملغ/ل. مع تصفية إجمالية للمحلول الاصطناعي.

الكلمات المفاتيح : الكهروتخثير, الكهروتعويم, الحديد, لوحات السليسيوم.

Résumé

Des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium sont chargés en ions fluorures. Ces effluents nécessitent un traitement de finition après la précipitation à la chaux aux fins de protection de l'environnement. Dans cette étude, le procédé d'électrocoagulation, avec des anodes en fer, a été utilisé comme alternative aux traitements conventionnels. Nous avons amélioré le procédé par l'association de l'électroflotation pour la séparation physique (solide/liquide) dans la même cellule. Pour l'étude des performances du procédé, des essais sur l'effet des paramètres opératoires tels que : l'intensité de courant, le pH initial, la nature de l'électrolyte support et sa concentration ont été effectués sur une eau synthétique. Les valeurs optimales obtenues sont : $pH_0 = 4$; $I = 1400$ mA et $[NaCl] = 2$ g/L. Un taux d'élimination de près de 62% a été atteint à partir d'une concentration initiale de 36 mg/L. Une clarification totale de l'effluent synthétique a aussi été obtenue.

Mots Clés : Electrocoagulation, Electroflotation, Plaquettes de silicium, Fer.

Abstract

Wastewater from surface treatment of silicon wafers is rich in fluoride ions. Lime precipitation is insufficient to comply with environmental standards. In this work, the electrocoagulation (EC), with iron anodes, was used as an alternative for treatment of completion. By coupling electroflotation (EF) to the EC in the same cell, the separation solid/liquid was improved. In order to study process performance, tests on the effect of the operational parameters such as: current intensity, initial pH, nature of supporting electrolyte and its concentration were carried out on synthetic solutions. The optimal obtained values are: $pH_0 = 4$; $I = 1400$ mA and $[NaCl] = 2$ g/L. Removal efficiency of about 62% was reached starting from an initial concentration equalizes to 36mg/L. A total clarification of the synthetic solution was also obtained.

Keywords: Electrocoagulation, Electroflotation, Silicon wafers, Iron.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE

L'un des défis majeurs en face de l'humanité aujourd'hui est d'approvisionner en eau propre une vaste majorité de la population à travers le monde. Le besoin en eau propre est particulièrement critique dans les pays du tiers-monde. Rivières, canaux, estuaires et autres masses d'eau sont constamment pollués à cause d'aveugle décharge d'effluents industriels. La réutilisation de l'eau usée est devenue une nécessité absolue. Il y'a, ainsi, un urgent besoin de développer des techniques d'épuration innovantes, plus efficaces, et peu coûteuses.

En Algérie, après la qualité et la productivité, l'environnement constitue le troisième défi industriel à relever par les entreprises algériennes, face à une réglementation environnementale de plus en plus drastique. L'industrie photovoltaïque (PV) est l'une des secteurs de l'économie qui ont connu une croissance rapide dans plusieurs pays à travers le monde, ces derniers temps. Cette nouvelle technologie qui peut contribuer à l'alimentation des besoins mondiaux en énergie de façon à être compatible avec le concept du développement durable. Les procédés de fabrication font principalement appel à des réactions physico-chimiques, impliquant de nombreux produits chimiques, liquides ou gazeux, plus ou moins toxiques (acide fluorhydrique, ammoniaque...). Parmi les nombreux polluants, l'acide fluorhydrique (HF) est d'une grande menace. Il est au cœur de l'industrie des plaquettes photovoltaïques, il est utilisé dans les opérations de décapage des wafers. Cela revient à sa capacité à attaquer l'oxyde de silicium et à le transformer en composés solubles. Des concentrations en fluorures de 500-2000 mg/L sont couramment trouvées dans les eaux résiduaires de l'industrie PV [1]. La contamination en fluorures entraîne des effets néfastes pour la santé. Vu leur toxicité élevée, les rejets industriels contenant les fluorures sont strictement réglementés. En Algérie, la limite tolérée est estimée à 15 mg/L pour les rejets aqueux industriels [2].

Actuellement, le moyen le plus efficace et le moins onéreux pour la réduction de fortes teneurs en fluor est la précipitation à la chaux. Cependant, la défluoruration par cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration résiduelle en fluor inférieure à celle

exigée par la norme. En plus, la difficulté de sédimentation des particules fines de fluorine (CaF_2) produites entraîne une turbidité relativement persistante. Un traitement d'affinage est alors nécessaire. Plusieurs techniques ont été proposées. On peut citer la coagulation-floculation, l'adsorption, l'osmose inverse, etc.

Par ailleurs, des techniques très prometteuses basées sur la technologie électrochimique, et qui ne nécessitent pas d'ajout d'agents chimiques supplémentaires, sont en train d'être développées. Parmi elles, on cite l'électrocoagulation. Ce procédé permet de pallier considérablement aux inconvénients des techniques d'épuration classiques. Malgré ses avantages divers, le traitement des eaux résiduaires par électrocoagulation requiert l'association postérieure d'un autre procédé de séparation (solide/liquide) pour la récupération des boues en fin d'électrolyse. On a recours souvent à la décantation ou à la filtration.

Plusieurs travaux, consacrés à l'étude de l'élimination du fluor par EC, ont fait le choix des électrodes d'aluminium [3]. Dans cette étude, l'électrocoagulation moyennant des électrodes en fer a été examinée comme post-traitement. En outre, une nouvelle configuration des électrodes va être proposée. Elle permet de combiner les deux techniques ; électrocoagulation et électroflottation dans une cellule unique. Cette combinaison a comme objectif de faciliter d'une part la flottation des floes et d'autre part de minimiser la consommation d'énergie.

Ce mémoire est réparti en deux parties :

La première partie est théorique. Elle comporte deux chapitres :

Le premier chapitre décrit l'effluent étudié, expose la problématique des eaux résiduaires émanant de l'industrie photovoltaïque et les techniques courantes de leur épuration, ainsi qu'une revue bibliographique portant sur le fluor.

Le deuxième chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur l'électrocoagulation et l'électroflottation. Nous aborderons aussi les mécanismes et les réactions impliquées dans les deux techniques et les travaux rapportés dans la littérature sur leur utilisation.

La deuxième partie est dédiée à l'aspect expérimental :

Le chapitre 4 sera consacré au matériel utilisé et aux méthodes d'analyse ainsi que le mode opératoire utilisé pour le traitement.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats obtenus de l'étude des différents paramètres opératoires (intensité de courant, pH initial, nature et concentration de l'électrolyte) influençant l'EC/EF.

Une conclusion générale et des perspectives futures viendront clore ce manuscrit.

CHAPITRE 1

LES REJETS DE L'INDUSTRIE PHOTOVOLTAÏQUE

1.1 Introduction

La conversion de l'énergie photovoltaïque (PV) est de plus en plus considérée comme une technologie qui peut contribuer à l'alimentation des besoins mondiaux en énergie de façon à être compatible avec le concept du développement durable. Cependant, pour s'assurer que cette énergie remplisse la mission qui lui est assignée, une attention particulière des risques potentiels vis-à-vis de l'environnement, de l'industrie photovoltaïque, est nécessaire. En raison de la réglementation environnementale stricte, la gestion des rejets est devenue un vrai souci pour cette industrie, car le procédé de fabrication PV, génère des rejets dangereux. Parmi les nombreux polluants, l'HF utilisé dans le décapage de plaquettes de silicium constitue une grande menace pour l'environnement.

1.2 Rejets de l'industrie photovoltaïque

La technologie photovoltaïque a connu un essor économique mondial considérable durant ces dernières décennies, et une tendance à la croissance est attendue pour les années futures. Cette technologie consiste en l'application d'un certain nombre de procédés délicats incluant la croissance cristalline, l'oxydation, le dopage, la métallisation, etc.

En effet, plus de deux centaines de produits organiques et inorganiques de haute pureté sont employés dans les opérations de l'usinage des plaquettes. En plus, ce procédé requiert de grandes quantités d'eau ultra pure pour le lavage des plaquettes. Ceci entraîne la génération de grandes quantités de rejets aqueux qui sont connus contenir en plus des acides (HF en particulier), des nano particules (SiO_2), des agents d'oxydation, additifs, dispersants/tensioactifs, des agents complexants, des solvants organiques...etc. Par conséquent, la décharge directe de ces effluents dans la nature peut s'avérer nuisible, à la fois, à la santé humaine et à l'environnement. La réglementation en vigueur en matière d'environnement est hautement stricte pour ce genre d'effluents, d'où la nécessité d'un traitement adéquat.

En Algérie, l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS) est l'organisme public chargé de la recherche sur la fabrication des cellules PV à base de silicium. La réduction de la pollution chimique et atmosphérique issue du processus de fabrication des cellules PV est l'une des priorités que s'est fixée l'UDTS pour être en conformité avec la législation en matière d'environnement. Consciente des contraintes liées à son activité de recherche et de développement, l'UDTS s'efforce à minimiser son impact sur l'environnement, par la mise en place de nombreuses actions: station de traitement physico-chimique, et le développement de nouveaux procédés pour le traitement des effluents.

1.3 Différentes opérations de traitement de surfaces des plaquettes de silicium

La chaîne de fabrication des panneaux solaires nécessite, initialement, un traitement de surface des plaquettes de silicium en salle blanche. Ce traitement comporte deux opérations qui sont le dégraissage et le décapage [4], elles sont suivies chacune d'un rinçage à l'eau désionisée :

- Le dégraissage consiste à éliminer les pollutions superficielles d'origine organique.
- Le décapage procède à l'enlèvement des oxydes superficiels formés lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs et des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente.

A la fin du traitement de surface des plaquettes de silicium, nous distinguons deux types de rejets :

- 1- Rejets organiques : constitués d'un mélange de solvants organiques : acétone, isopropanol, TCE, etc. Ces derniers seront distillés sous vide pour leur recyclage.
- 2- Rejets aqueux qui sont divisés en trois catégories:
 - Les bains acides fluorés (décapage, passivation, dépôt).
 - Les bains bases acides (polissage, ..).
 - Les bains de rinçage : les bains de ces opérations contiennent à côté des fluorures des quantités résiduelles des solvants organiques.

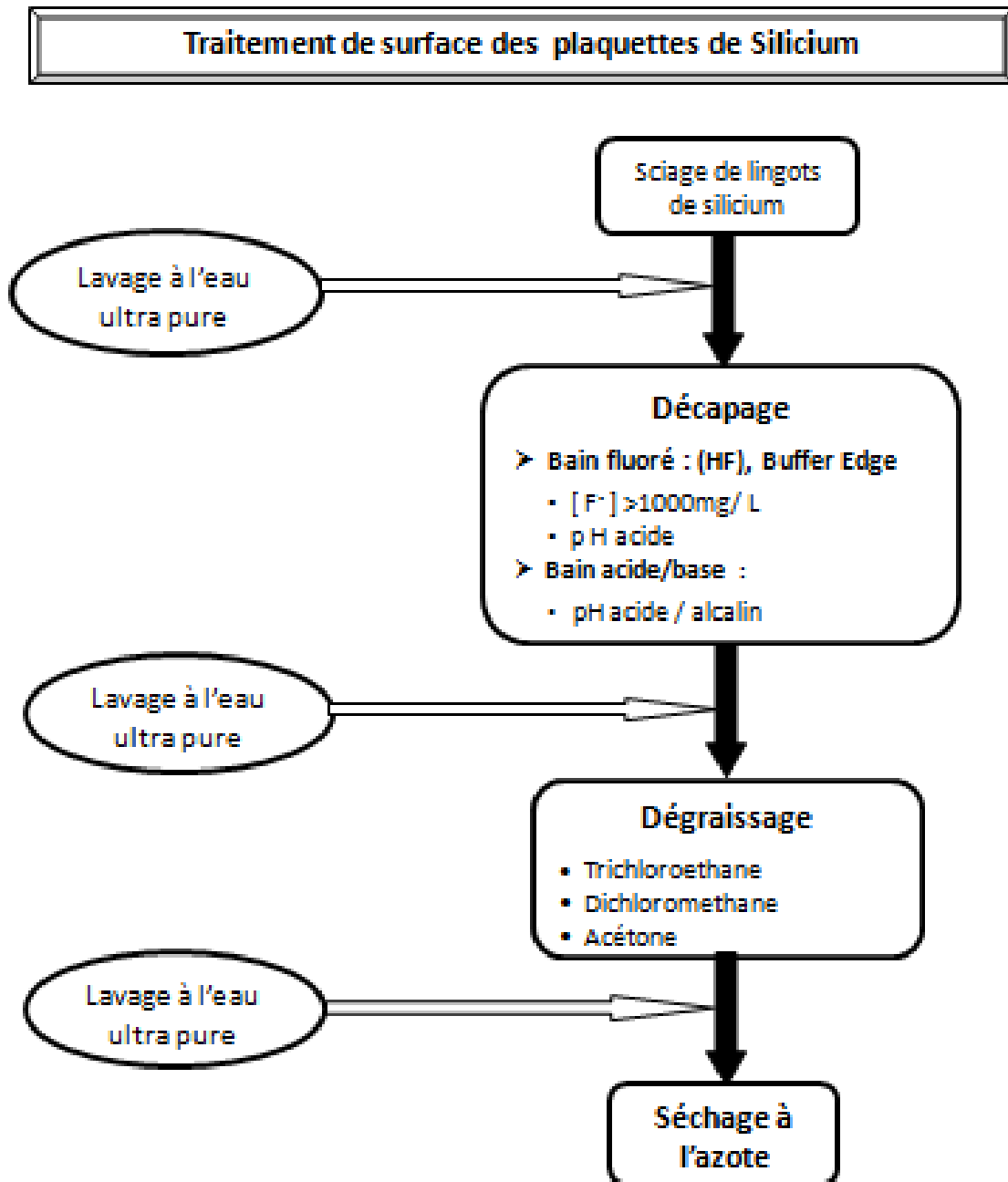


Figure 1.1 : Opérations de traitement de surface des plaquettes de silicium [4].

Il est important de signaler que le Buffer Edge désigne un mélange d'HF avec d'autres produits chimiques tels que l'ammoniaque NH_4OH . Tandis que l'HF peut être utilisé seul à différentes concentrations (1% - 49 %) ou en mélange avec d'autres acides (acide nitrique, acide sulfurique, etc.)

1.4 Caractéristiques de l'effluent à traiter

Une étude précédente [4] a établi les principales caractéristiques d'un rejet typique du process PV au niveau de l'UDTS.

Tableau 1.1 : Exemple type des principales caractéristiques d'un rejet PV à l'UDTS.

Paramètre	Quantité
Fluorures [F ⁻] (mg/L)	217
Chlorures (mg/L)	3165
Phosphates (mg/L)	743
Nitrates (mg/L)	65
Sulfates (mg/L)	241
DCO (mg O ₂ /L)	776
Conductivité (μS/cm)	1960
pH	2.18
Couleur	verte

1.4.1 Toxicité des rejets du process photovoltaïque

La figure suivante montre les différents effets toxiques provoqués par les espèces présentes dans les rejets [4].

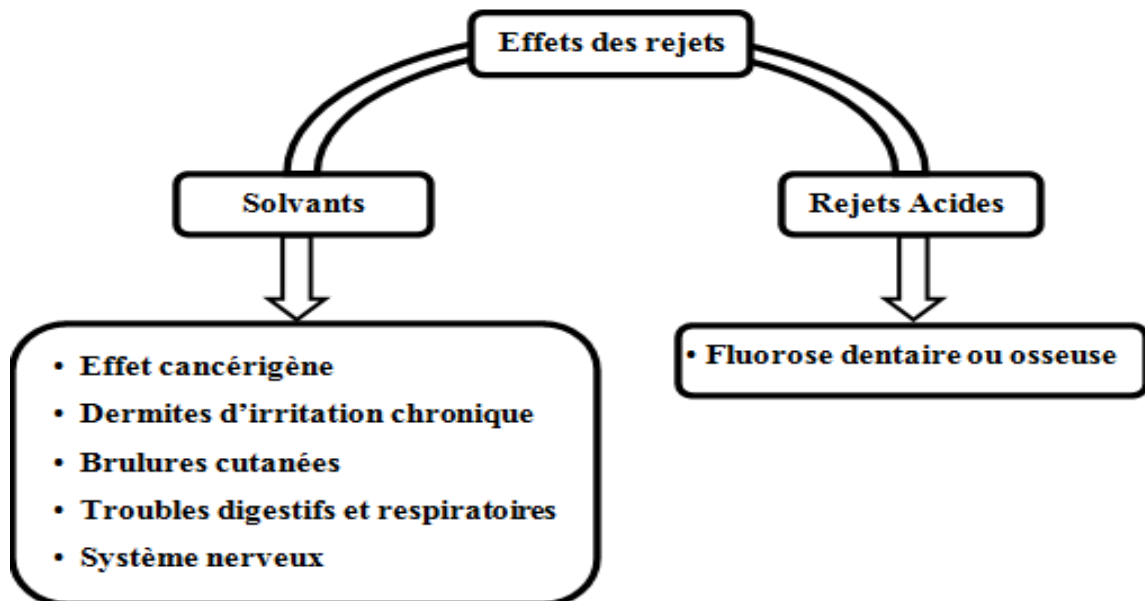


Figure 1.2 : Toxicité de différentes espèces présentes dans les rejets du process photovoltaïque.

1.5 Chimie du fluor et des ions fluorures

1.5.1 Généralités

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, c'est un élément de la famille des halogènes.

L'ion fluorure F^- a la même structure que le néon ($Z = 10$). Les rayons atomiques du fluor et celui de l'ion fluorure, sont plus petits que celui des autres halogènes et halogénures. Comme pour tous les halogènes, la molécule du fluor est diatomique F_2 . Le fluor est l'oxydant le plus fort de la famille des halogènes et même de tous les éléments simples. Le seul qui soit plus électronégatif que l'oxygène. Le potentiel normal du couple F_2 / F^- est de 2.87 V. L'ion fluorure fait partie des petits ions qui possèdent une haute densité de charge. En solution, il s'entoure de molécules d'eau en modifiant localement la structure primitive de l'eau. Il forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. Son rayon hydraté est de 3.52 \AA . Les propriétés physiques du fluor sont résumées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Propriétés physiques du fluor [5].

Point de fusion ($^{\circ}C$)	- 223
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	- 187
Masse atomique (g/mol)	19
Structure électronique	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
Electronégativité	4.00
Rayon atomique (A°)	0.64
Rayon ionique (A°)	1.36

1.5.2 Propriétés de l'ion fluorure

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles ; il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique, cette réaction est fortement exothermique.

1.5.3 Solubilités des composés fluorés

La toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité [6].

Tableau 1.3 : Solubilités de composés fluorés dans l'eau à 25°C.

Composé fluoré	Solubilité (g/100 mL d'eau)
Fluorure de sodium NaF	4.21
Fluosilicate de sodium Na ₂ SiF ₆	0.759
Cryolithe Na ₃ AlF ₆	0.039
Fluorine CaF ₂	0.0017

Le fluorure de sodium et le fluosilicate de sodium sont les plus solubles (tableau 1.3) et peuvent diffuser dans les organismes animaux et végétaux d'où leur toxicité plus importante. Les particules plus complexes comme la fluorine et la cryolithe, presque insolubles, sont très stables et peu toxiques.

1.5.4 Effets et nuisances

L'ingestion du fluor est nécessaire pour le métabolisme humain. Mais, une carence ou un excès de fluor provoque des effets indésirables. La plupart des aliments contiennent du fluor, principalement les poissons et le thé, mais en fonction de la situation géographique, et donc des variations de composition chimique de l'eau, le principal vecteur de l'apport en fluor peut-être, soit l'eau consommée, soit d'alimentation. L'ion fluorure s'incorpore rapidement aux dents et aux os. A très fortes doses (quelques centaines de mg/L), l'ion fluor peut provoquer des états pathologiques tels que gastro-entérite hémorragique, néphrite aigue et diverses lésions au niveau du foie et du cœur pouvant entraîner la mort. Il est à noter que plus la température ambiante est élevée, plus la consommation d'eau de boisson augmente, ce qui peut impliquer que les concentrations indiquées ci-dessus doivent être revues à la baisse. Dans certains pays, la fluoration de l'eau est déconseillée, car elle peut entraîner un dépassement global du fluor ingéré par le biais de l'eau, des aliments mais aussi du fait de l'emploi de certains produits d'hygiène (dentifrice fluoré) [7].

Tableau 1.4 : Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine.

Concentration en Fluorures (mg/L)	Effet sur la santé
< 0,5	Caries dentaires
0,5 - 1,5	Dose optimale pour prévenir les caries
1,5 - 4	Problèmes de l'ossature dentaire
> 4	Maladies osseuses



Figure 1.3 : Cas de personnes atteintes de fluorose dentaire [8].

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux de boisson est alors à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de 0,5 mg/L en ions fluorure, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C. Les premières atteintes sont d'ordre esthétique avec des taches caractéristiques sur les dents (fluorose dentaire). (Figure 1.3). Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observées lorsque l'eau contient plus de 7 mg/L (Figure 1.4).

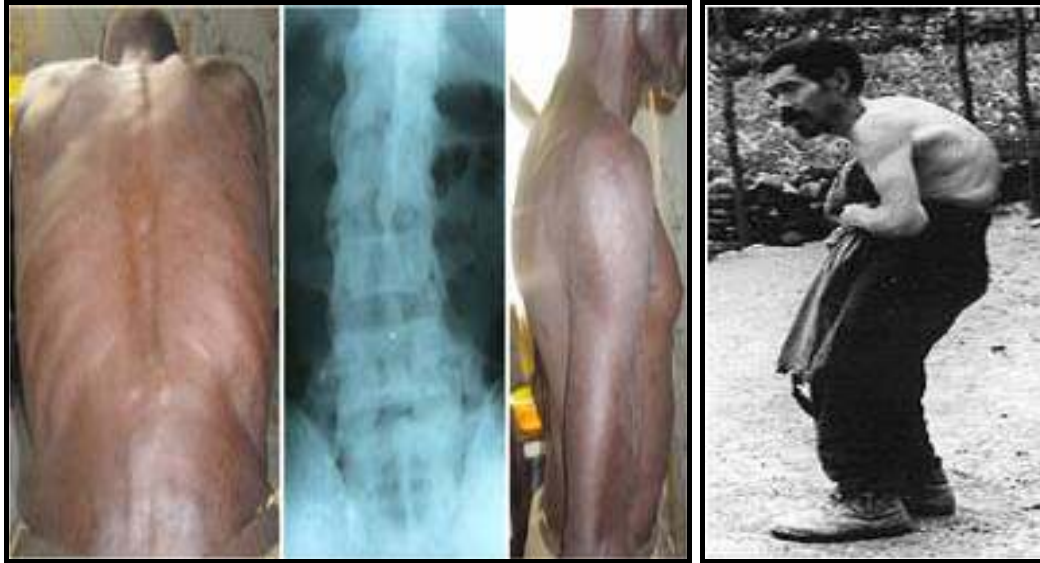


Figure 1.4 : Cas de personnes atteintes de fluorose osseuse [9].

1.5.5 Réglementation

Le risque sanitaire pousse donc à un suivi de la concentration en fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine. La réglementation en droit Algérien par le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels fixe à 15mg/L la concentration du fluor et de 2 mg/L pour les eaux potables.

Cette limite est légèrement supérieure à la valeur guide établie par l'Organisation Mondiale de la santé. A titre de comparaison, les différentes normes selon les pays, sont présentées dans le tableau suivant. Les valeurs sont exprimées en mg/L de fluorures [10].

Tableau 1.5 : Comparaison des normes concernant les limitations de concentration en fluor dans l'eau potable.

	Norme Algérienne	Valeur limite en France	Valeur limite en UE	Valeur guide de l'OMS	Valeur limite des USA
Valeur en mg/L	2	1.5	0.7 à 1.5	1.5	4

1.6 Quelques méthodes de traitement des eaux potables et des eaux résiduaires

Afin de réduire la teneur en fluorures, dans les eaux, à une valeur conforme aux normes des rejets industriels ou des eaux destinées à la consommation humaine, diverses techniques de traitement ont été mise en œuvre. Ces méthodes diffèrent, entre autre par la teneur initiale des fluorures à éliminer.

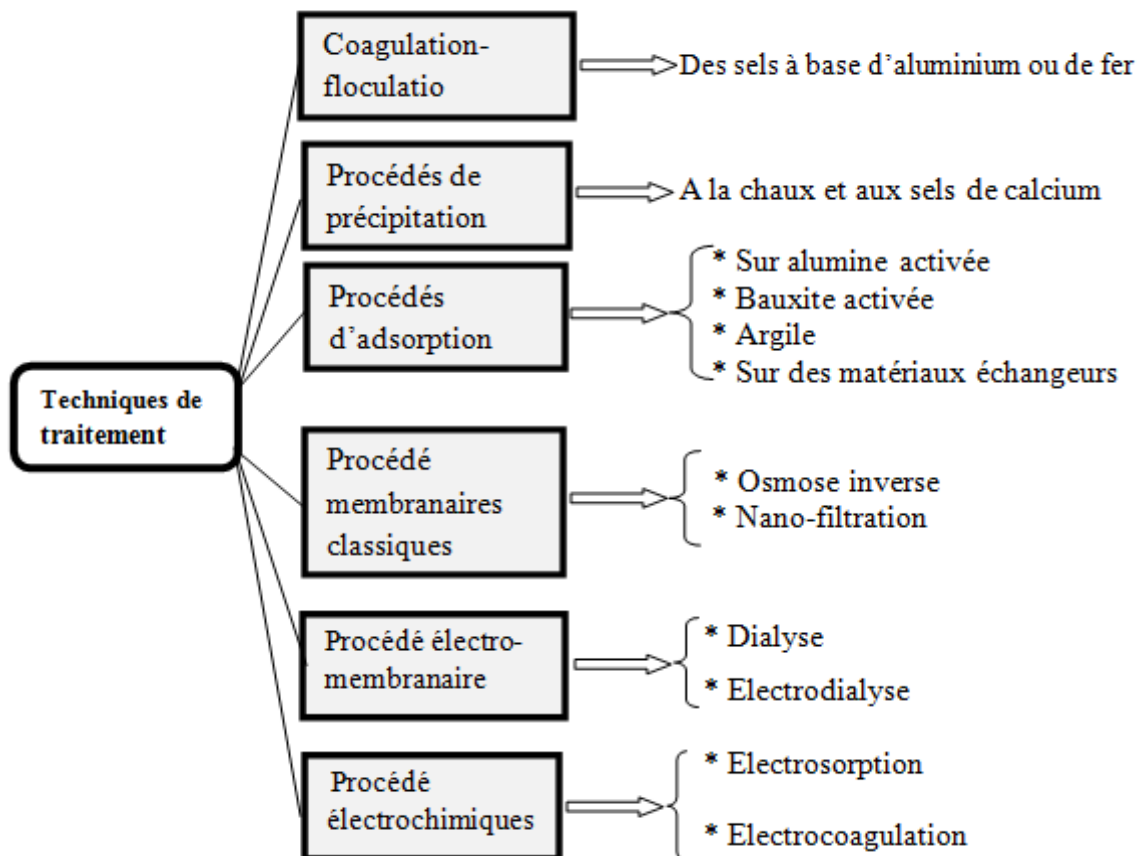


Figure 1.5 : Les diverses techniques de traitement pour l'élimination des fluorures [11].

1.6.1 Précipitation à la chaux et aux sels de calcium

La précipitation en présence de calcium, semble être, d'après de nombreux auteurs [4,11], le seul traitement économique pour la réduction de fortes teneurs en fluor. Les sources de calcium habituellement employées pour précipiter les fluorures sous forme de fluorure (CaF_2) sont la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le chlorure de calcium (CaCl_2) et le sulfate de calcium (CaSO_4). Les réactions mises en jeu sont les suivantes [12] :





Cependant, la défluoruration par cette technique (rajout de sels) est limitée à des concentrations résiduelles qui n'atteindraient pas la teneur recommandée (15mg/L).

1.6.2 Coagulation – Flocculation aux sels d'aluminium

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Les fluorures sont éliminés sur le floc d'hydroxyde [13]. Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 μm , se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium.

La difficulté de mise en œuvre et la grande quantité de coagulant nécessaire et le coût des produits chimiques limitent cette technologie à certaines applications précises, particulièrement dans les petits systèmes de traitement. Cette quantité produirait un volume important de boue qu'il faut prétraiter et éliminer [11].

1.6.3 Méthode de traitement actuelle au niveau de l'UDTS

Le procédé technologique utilisé par l'UDTS pour le traitement des rejets du process photovoltaïque repose sur le traitement physico chimique de neutralisation à la chaux suivi de la coagulation-flocculation aux sels d'aluminium ou de fer et d'une séparation solide liquide sur filtre à bande [4].

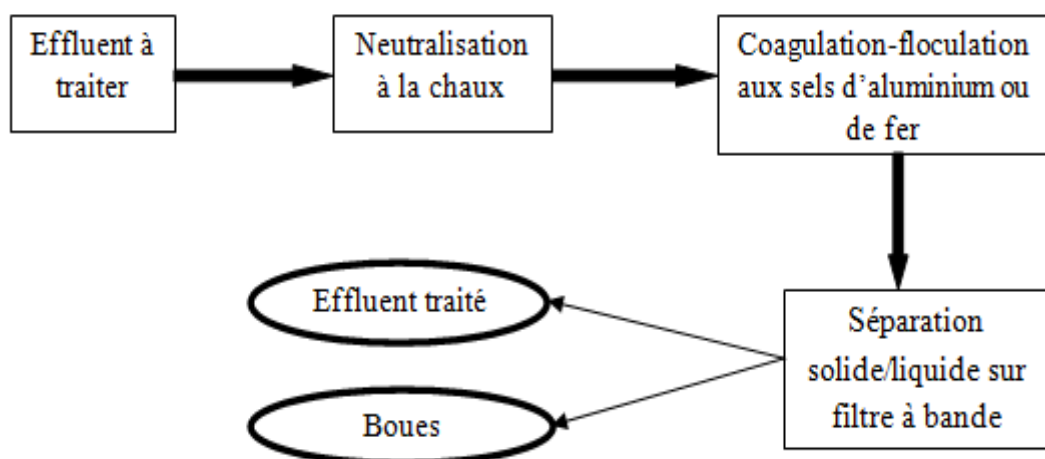


Figure 1.6 : Schéma du procédé de traitement des effluents fluorés à l'UDTS [4].

CHAPITRE 2

ELECTROCOAGULATION ET ELECTROFLOTTATION

2.1 Electrocoagulation

2.1.1 Coagulation-floculation

La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

C'est un processus physicochimique par lequel les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [12].

2.1.2 Colloïdes

2.1.2.1 Définition

Les colloïdes sont des particules organiques ou minérales dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et un micromètre environ. Dans les effluents liquides, ils sont notamment, responsables de la couleur et de la turbidité de l'eau de surface [14].

2.1.2.2 Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène [15] :

- Helmholtz : Selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.
- Stern combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst.
- Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique [16].

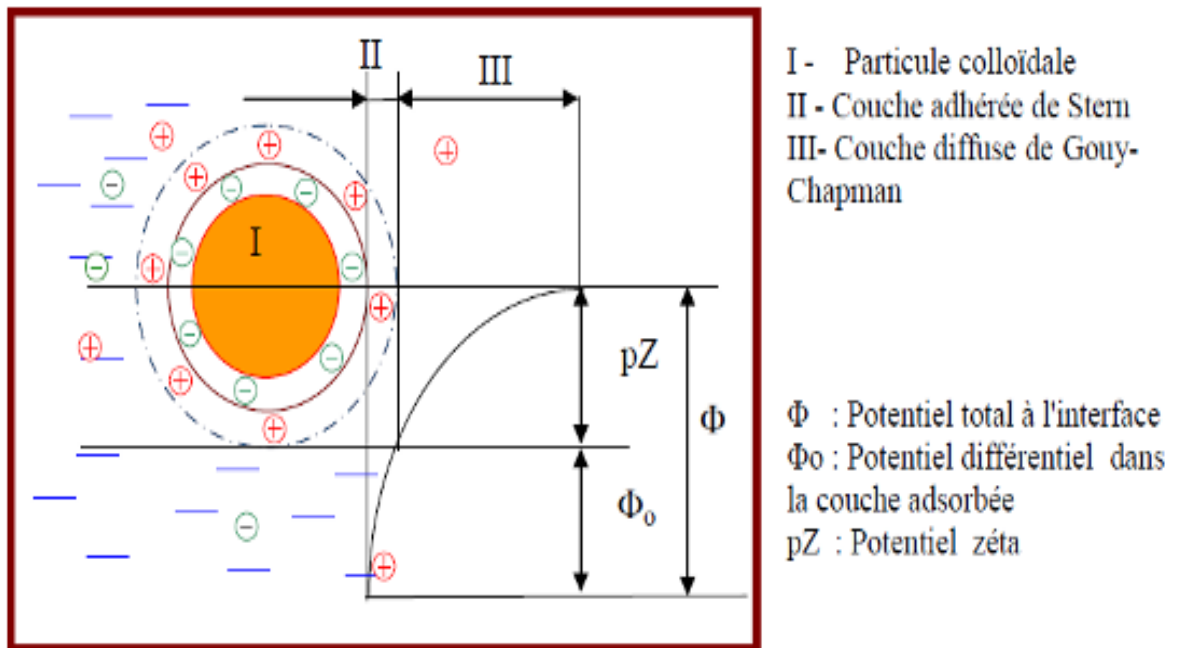


Figure 2.1 : Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale [16].

2.1.3 Procédé d'électrocoagulation

2.1.3.1 Historique du procédé

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20ème siècle avec succès et popularité limités, la première utilisation de l'EC pour le traitement des eaux était en 1889 (UK), son application est breveté par Elmore en 1904, En 1909 (US), un nouveau brevet sur ce procédé était déposé. Les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1946, la première application de l'EC pour le traitement des eaux potables [17].

L'électrocoagulation fait actuellement l'objet de recherches pour le traitement d'un nombre varié d'effluents pollués dont des eaux usées domestiques [18], des eaux usées de restaurants [19], des eaux de lavage [20], des eaux usées des semi-conducteurs [21,22], des eaux résiduaires de papeterie [23,24], des eaux brutes pour la production d'eau de consommation[25], du lisier de porc [26], ainsi que des eaux contenant des composés fluorés [27,28], des colorants textiles [29,30], des nitrates [31], du phosphore [32].

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieure aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants: DCO , DBO ,COT ,MES ,TDS ,TAC ,ABS, métaux lourds, colorants, etc.

2.1.3.2 Principe du procédé

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également éliminer les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [14].

La figure suivante présente le principe du procédé

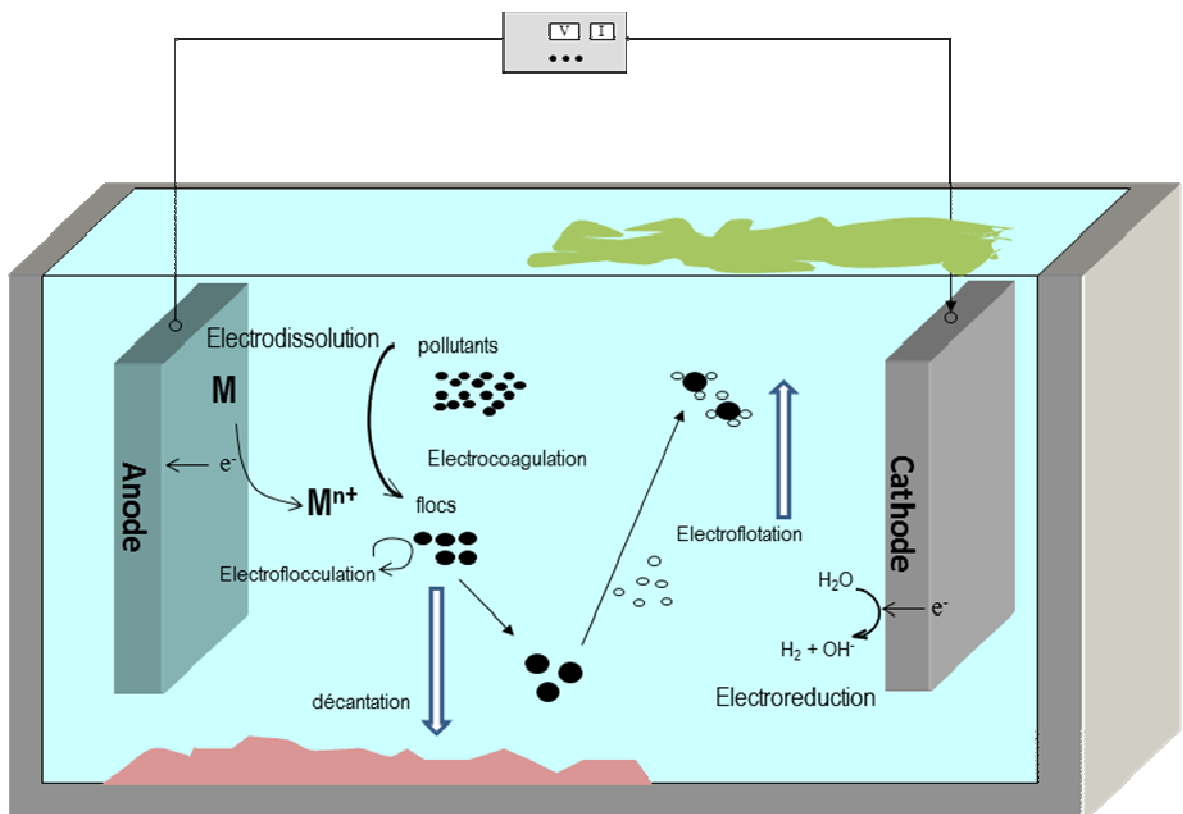


Figure 2.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.

2.1.3.3 Mécanisme d'électrocoagulation

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent à traiter. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

1. Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
2. Déstabilisation des contaminants et des suspensions particulières.
3. Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants et suspensions particulières, peut être résumé comme suit :

- ❖ Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- ❖ Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet à traiter à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.
- ❖ Formation du floc ; le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [11 ,34].

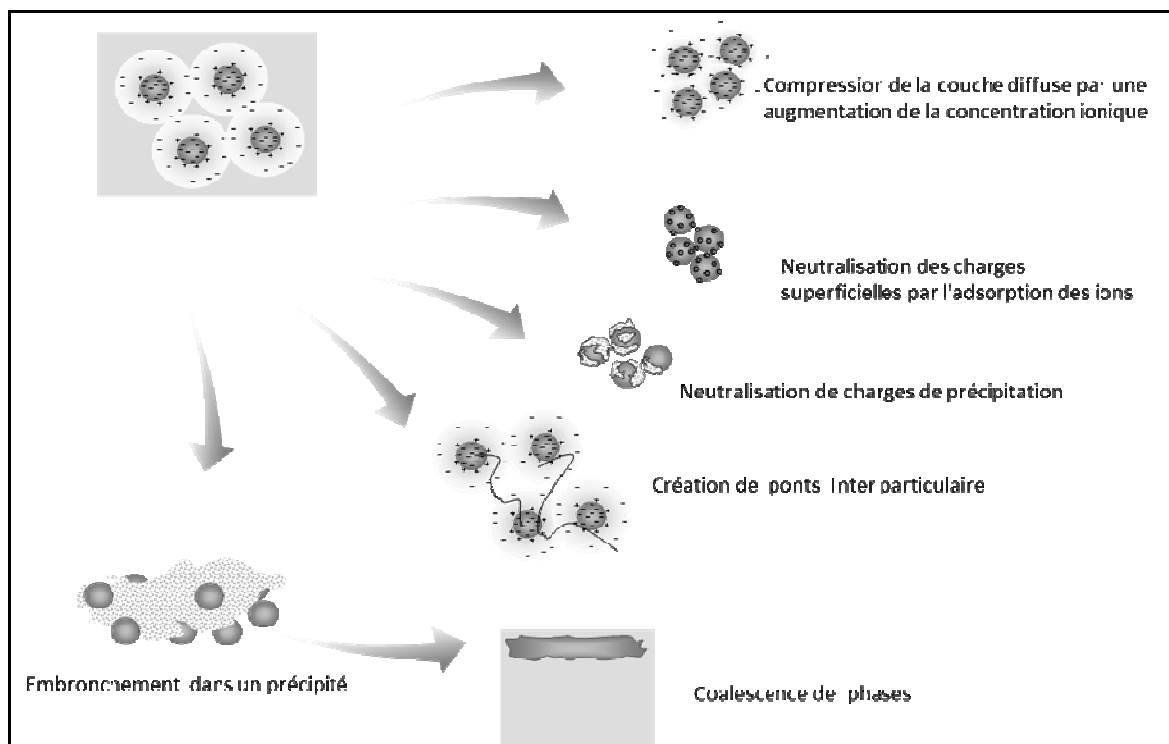


Figure 2.3 : Différentes étapes de la coagulation [35].

Lorsque le minimum de solubilité de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ est atteint, il y a formation de précipités insolubles. Ces particules interagissent avec les polluants par adsorption. De plus, la formation non négligeable de précipités d'hydroxydes de fer entraîne la formation de gros floccs, communément appelés «sweep floccs». Ceux-ci créent un voile de boue qui emprisonne les particules polluantes particulaires et colloïdales dans les floccs de précipités.

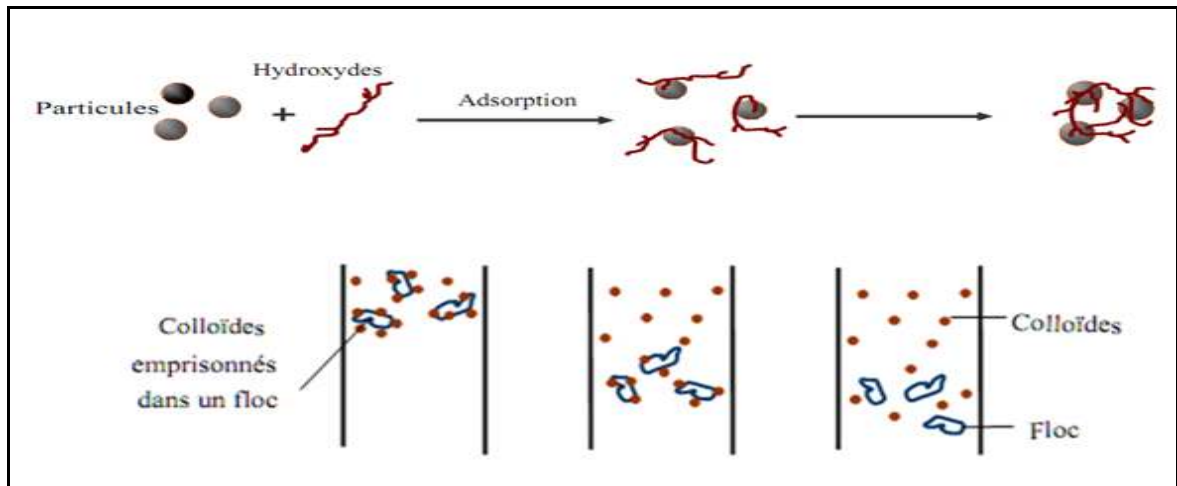


Figure 2.4 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la flottation [15].

2.1.3.4 Réactions aux électrodes et dans la solution

Dans sa forme la plus simple, un réacteur d'EC est formé d'une anode et d'une cathode. Lors du passage de courant à travers les électrodes, il se produit inévitablement une oxydation à l'anode ainsi qu'une réduction à la cathode [27,12]. Il est à noter que le type de métal sélectionné lors de la conception d'électrodes peut avoir une influence notable sur les demi-réactions d'oxydoréductions qui se produiront dans la cellule.

Généralement, l'aluminium et le fer sont les deux métaux les plus utilisés dans le procédé d'EC, de par leur importance au sein des processus de coagulation et de précipitation.

La dissolution du fer se fait à travers la réaction suivante:



Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant un oxydant, c'est le cas en présence d'oxygène dissout dans l'eau [16].



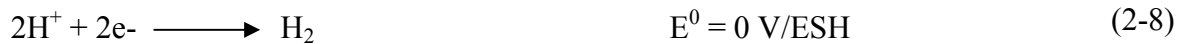
Les ions ferriques à des niveaux variés d'hydratation forment dans l'effluent les hydroxydes ferriques qui sont responsables des floes bruns qui précipitent. Même s'il est souvent ressorti que les hydroxydes ferriques favorisent le traitement, plusieurs autres espèces sont souvent citées [34] :



L'électrolyse de l'eau se produit à la cathode :



Dans le cas d'un milieu acide, on a la réaction suivante:



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas du fer, on a les complexes tels que $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, et $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ [36]. Les complexes s'adsorbent sur les particules et annulent aussi leurs charges colloïdales, ce qui conduit à déstabiliser ces particules. Cela se passe de cette manière dans le cas de la coagulation chimique. On note les différences au niveau de la source de coagulant chimique et électrochimique et au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation qui facilite la migration des espèces. La réduction de l'eau conduit à la formation d'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées. La taille des microbulles est assez faible et estimée entre 20 et 30 micromètres. Ces bulles empêchent ou réduisent la formation des dépôts sur la cathode et donc augmentent le rendement de l'EC quel que soit le type d'électrode utilisé [16].

2.1.3.5 Les différents types de connexions électriques

Les cellules électrochimiques peuvent être montées en série ou en parallèle seules ou associées à d'autres types de procédés, les filtres presses, des décanteurs ou d'autres méthodes physiques de traitement. On distingue trois modes de connexion électrique : le mode monopolaire en série, le mode Bipolaire en série et le mode monopolaire en parallèle. La différence entre les trois modes se trouve dans la connexion entre les électrodes qui entraîne une différence des expressions des tensions et des intensités de courant dans les cellules [17].

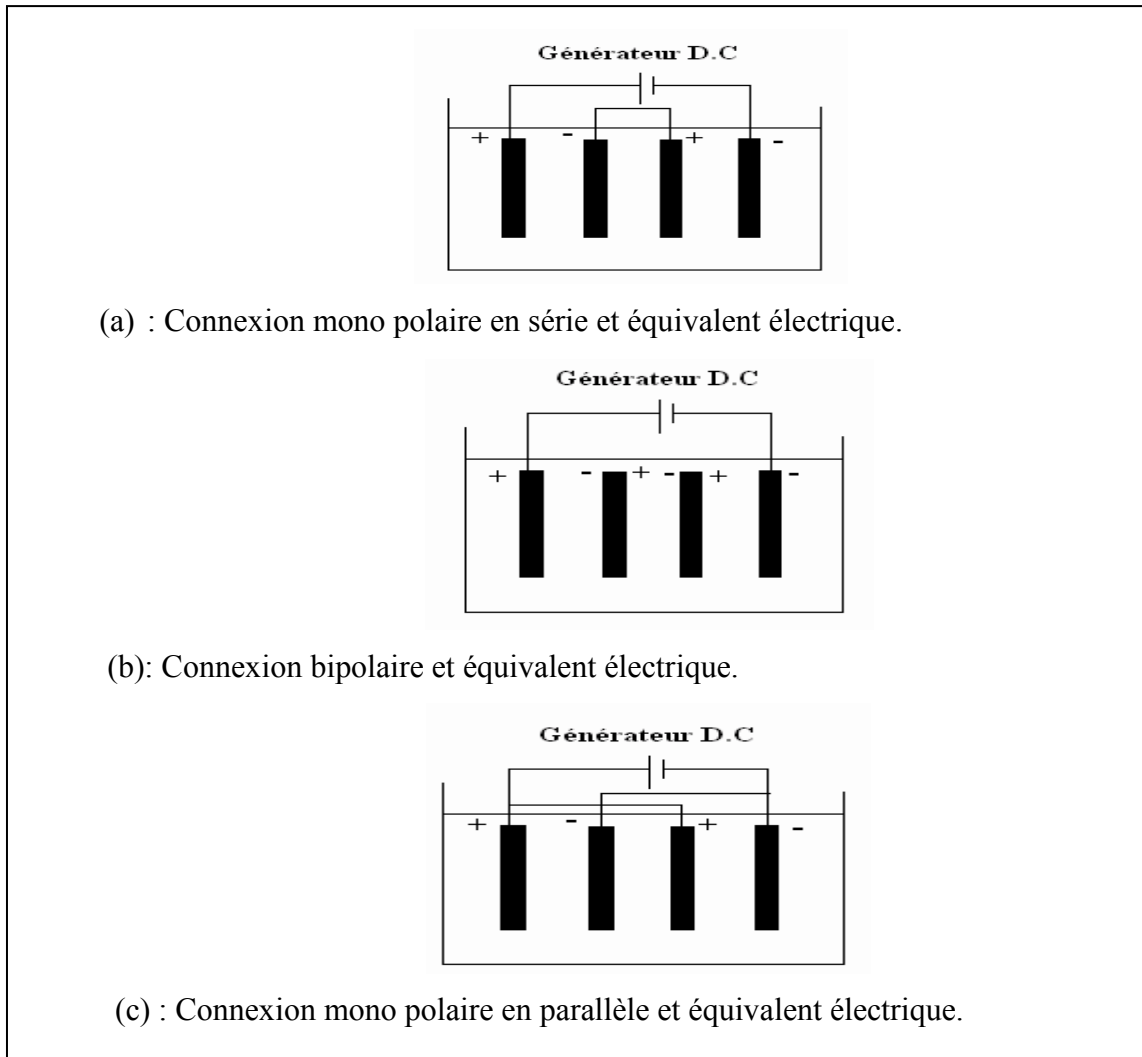


Figure 2.5 : Différents types de connexion des électrodes de l'EC [14].

2.1.3.6 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

Selon certains auteurs [14,33,37], le procédé d'EC présente aussi bien des avantages que des inconvénients comparativement aux procédés physico-chimiques.

2.1.3.6.1 Avantages

1. Pas d'ajout de substances chimiques.
2. L'efficacité du procédé pour des polluants colloïdaux très fins [38,39].
3. Obtention des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. [40].

4. L'importance du champ électrique entre les électrodes, qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries [39].
5. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
6. La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée [39].
7. L'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement [41].
8. Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.

2.1.3.6.2 Inconvénients

1. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
2. Un film imperméable de précipité sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
3. La technique EC nécessite que l'eau usée à traiter ait une conductivité élevée.
4. L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions.

2.2 Electroflotation

2.2.1 Notion de la flottation

C'est un procédé de séparation solide/liquide ou liquide aqueux/liquide huileux qui consiste à rassembler en surface les matières dont la densité est inférieure, égale ou très légèrement supérieure à celle de l'eau. Dans cette méthode on utilise de petites bulles de gaz générées au fond de la cuve du liquide à traiter [42].

2.2.2 Mécanisme de la flottation

L'élément clé de l'efficacité de la récupération des particules solides par le procédé de flottation est l'interaction entre les particules et les bulles de gaz dans l'eau [43]. Le phénomène de flottation commence par l'adhérence des particules colloïdales aux bulles de gaz, ensuite les agrégats formés sont entraînés à la surface de la cellule de flottation.

Cependant les principes gouvernant ces interactions restent encore relativement malconnus.

En général, la formation d'un agrégat (particule-bulle) stable constitue l'étape principale qui contrôle le taux de flottation [44,45]. Ce processus se produit en plusieurs étapes (Figure 2.1) :

- Rapprochement de la particule de la bulle de gaz, ensuite la capture de la particule par la bulle.
- Glissement de la particule le long de la surface du film liquide qui sépare la particule et la bulle.
- Formation de trois phases de contact entre la bulle, la particule et le fluide.
- Formation d'agrégats stables qui sont ensuite transportés à la surface par flottation.

Pour le cas de l'aéroflottation, Rubio *et al.* [46], ont proposé le schéma suivant :

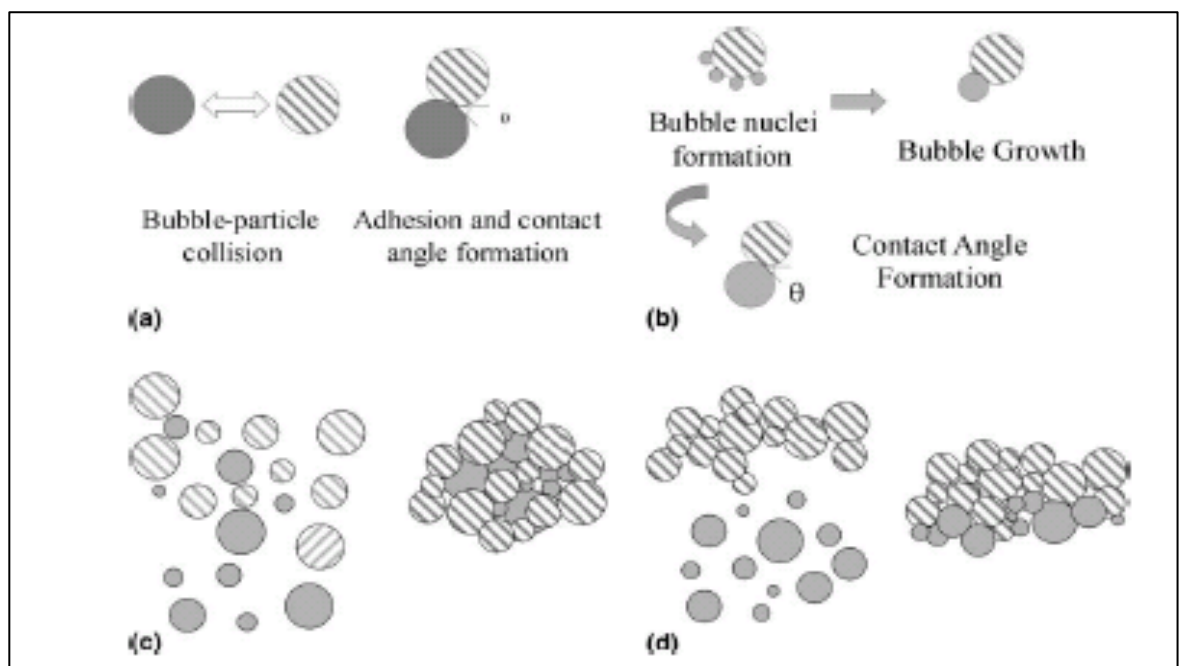


Figure 2.6 : Mécanismes bulle-particule en aéroflottation :

- (a) Collision et adhésion particule-bulle.
- (b) Formation de bulle à la surface de particule.
- (c) Piégeage des micro-bulles en agrégats.
- (d) Entraînement des agrégats par les bulles [46].

2.2.3 Différentes techniques de flottation

Les systèmes de flottation diffèrent essentiellement par le moyen de production des bulles et de leurs dimensions qui conditionnent l'efficacité d'une clarification par flottation.

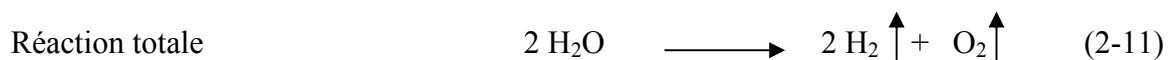
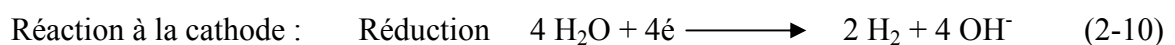
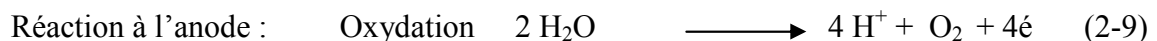
Tableau 2.1 : Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de production [47].

Technique de flottation	Système de production des bulles	Diamètre des bulles (μm)
Electroflottation (EF)	Electrolyse des solutions diluées (bulles de H ₂ et O ₂).	20-40
Aéroflottation	Réduction en pression de l'air supersaturé à haute pression	10-100
Flottation par insufflation d'air	Aération de la pulpe par plaque poreuse.	1000
Flottation à air induit	Agitation mécanique et injection d'air	700-1500

2.2.4 Principe de l'électroflottation

L'électroflottation est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. En effet, le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de micro-bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène. Ces gaz ainsi formés aux électrodes progressent vers la surface du liquide sous forme de bulles qui se fixent aux particules solides, entraînant celles-ci vers le haut. Ces particules peuvent ainsi former une écume à la surface, soutenue par les bulles de gaz, sous la quelle reste le liquide clair [42,45].

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales [48]. L'efficacité de la technique d'EF dépend du flux et de la dimension des micro-bulles qui sont produites pendant l'électrolyse de l'eau. Plusieurs paramètres gouvernent la génération électrolytique des bulles de gaz et leur dimension.

2.2.5 Avantages de l'électroflottation

En général, l'EF a trois avantages principaux qui la distinguent des autres techniques de flottation :

- Des bulles très fines et bien dispersées. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles, en plus les bulles formées sont uniformes.
- En variant la densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration des bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules.
- Le choix des conditions de solution et d'une surface d'électrode appropriée permet d'obtenir des résultats optimaux [49,50].

Les autres avantages de l'EF incluent des coûts compétitifs d'installation et d'opération, de faibles temps de résidence, une simplicité d'installation, un moindre encombrement et possibilité d'une automatisation poussée etc.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1 Matériels

3.1.1 Description de la configuration du réacteur utilisé

3.1.1.1 Problématiques des réacteurs d'EC

La majorité des réacteurs d'électrocoagulation utilise des électrodes en position verticale munis d'une agitation. La difficulté de récupérer les boues qui décantent constitue l'inconvénient majeur des réacteurs classiques. L'arrangement adopté ne permet qu'une flottation partielle et le dégagement des bulles d'hydrogène est limité au côté de la cathode. Ceci nécessite un autre procédé complémentaire de clarification pour séparer l'effluent traité des floes.

3.1.1.2 Solution envisageable

Le simple fait de mettre la cathode en position horizontale, tout à fait en bas de la cellule, et d'installer des anodes parallèles et en position verticale permet de combiner l'électroflottation et l'électrocoagulation dans la même cellule. Cet arrangement permet un dégagement des bulles uniforme, les bulles dégagées se dispersent dans tout le volume de la solution, ce qui augmente la probabilité d'attachement et de collision entre les bulles et les particules en suspension. Sur leur chemin ascensionnel vers la surface supérieure, les bulles formées au niveau de la cathode vont s'attacher aux particules, ce qui provoque la flottation de ces dernières.

3.1.1.3 Avantages de la solution envisageable

- Flottation totale des floes et formation de boues à la surface facilement récupérables par un racleur.
- Clarification totale de l'effluent.
- Elle permet la réduction du coût, de l'espace et du temps.

- Les bulles dégagées en bas de la cellule génèrent une agitation favorable à la dispersion des espèces (homogénéisation de l'effluent) et permettent d'économiser l'énergie mécanique.

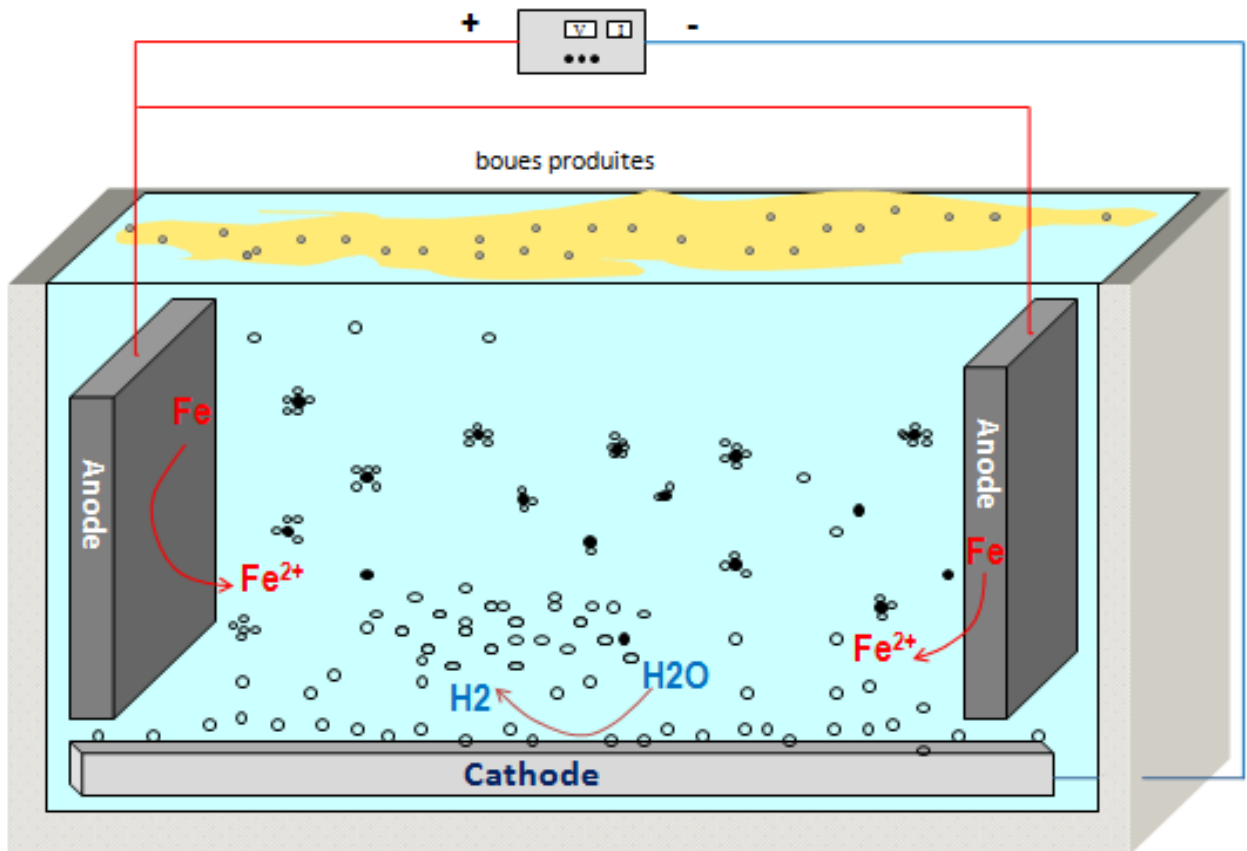


Figure 3.1: Configuration du réacteur d'EC/EF utilisé.

3.1.2 Dispositif expérimental

Le montage est constitué des éléments suivants (Figure 3.2)

- Un réacteur en verre.
- Deux anodes en fer.
- Une cathode en acier inoxydable.
- Un générateur de courant type STRATRON 3217 (10A-30V).
- Milliampèremètre type Karl max G-1004-500.
- pH-mètre type Inolab level 1.
- Chronomètre.

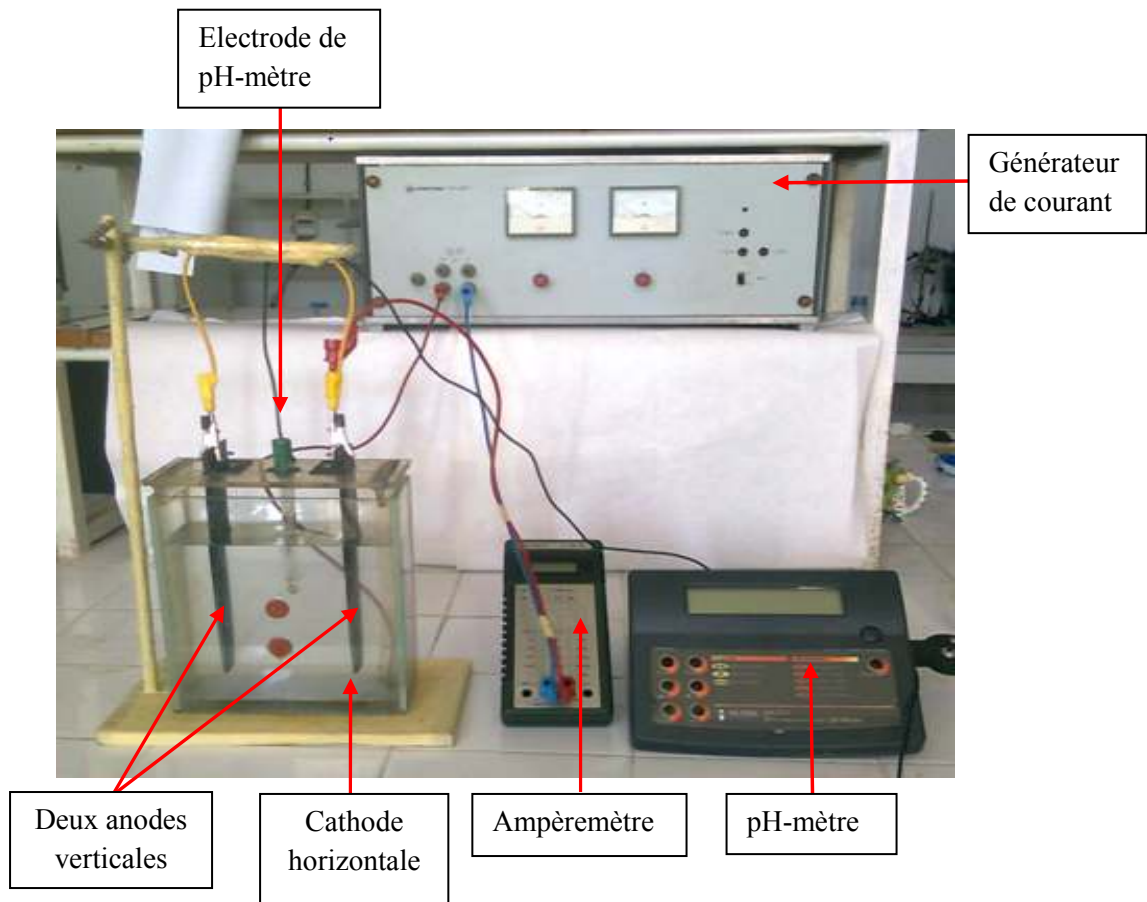


Figure 3.2 : Dispositif expérimental

3.1.2.1 Cellule

C'est l'enceinte dans laquelle on met l'effluent à traiter et où se déroulent les réactions électrochimiques concourant au traitement. La cellule utilisée dans notre travail est en verre. Elle a les dimensions suivantes : hauteur, 23 cm ; largeur, 8,5 cm ; longueur, 20 cm. Le volume utilisé pour tous les essais est de 2,5 L, et pour conserver la même distance inter-anodes durant tout le travail un support en plexiglas est placé en haut de la cellule, sur lequel les anodes sont fixées.

3.1.2.2 Electrodes

Deux matériaux d'électrodes ont été utilisés :

- Anodes : pour augmenter la surface de contact métal/solution deux anodes planes de dimensions égales (26 cm x 3.5 cm dont la partie plongée est de 17 cm x 3.5 cm). Les anodes sont en fer (dont la teneur en carbone est d'environ 0,3% et celle du fer d'environ 99,7%) sont placées verticalement et parallèlement dans le milieu de la cellule avec une distance inter-anodes de 10 cm.
- Une cathode en acier inoxydable est placée horizontalement en bas de la cellule.

Avant chaque manipulation les électrodes subissent un traitement de surface dont les étapes sont les suivantes :

1. Polissage manuel à l'aide du papier abrasif pour éliminer les impuretés et les dépôts
2. Rinçage à l'eau distillée.
3. Dégraissage à l'éthanol qui consiste à éliminer les pollutions superficielles d'origine organique
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Décapage à l'acide chlorhydrique HCl (10% massique) qui consiste à éliminer les hydroxydes et les oxydes superficiels.
6. Rinçage à l'eau distillée.
7. Séchage dans l'étuve.

3.1.3 Produits utilisés

Le tableau 5.1 rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs formules et destinations.

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés avec leurs formules et emplois.

Produit	Formule	Emploi
Fluorure de sodium	NaF	Source de fluorures
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂	Précipitation des fluorures
Chlorure de sodium	NaCl	Electrolyte support
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Electrolyte support
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Electrolyte support
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Electrolyte support
Acide chlorhydrique	HCl	Ajustement de pH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Ajustement de pH
Soude caustique	NaOH	Ajustement de pH
Acide acétique	C ₂ O ₂ H ₄	Préparation du TISAB
Acide 1,2-cyclohexylène diamine tétra acétique	CDTA	Préparation du TISAB

3.2 Méthodes analytiques et procédures

3.2.1 Analyse potentiométrique des fluorures

La mesure de la concentration des ions fluorures en solution est effectuée par la méthode ionométrique standard, en utilisant une électrode sélective des ions fluorures (PF4L Tacussel (Lyon)) associée à une électrode de référence (électrode au calomel saturé). Une courbe d'étalonnage a été établie afin de pouvoir estimer la concentration des ions fluorures en solution (les caractéristiques et le principe de fonctionnement sont donnés dans l'Appendice B). Pour éviter que les fluorures soient complexés avec d'autres ions (Fe^{3+} , Ca^{2+} , ...) une solution tampon (TISAB) a été rajoutée aux échantillons avant la détermination de la concentration des ions fluorures.

Cette analyse se fait en prélevant une certaine quantité de la solution et après avoir fait une filtration, On y ajoute 50% (volumique) de la solution TISAB. On lit le potentiel approprié. L'analyse de l'échantillon se fait de la même manière que pour les étalons.

3.2.2 Mesure de pH

Elle est réalisée par un pH-mètre Inolab level 1. Le pH-mètre est étalonné avant toute manipulation (chaque jour) avec des solutions étalons de pH 4, 7, 10. La précision des étalons est de ± 0.02 unité à 20°C. L'électrode du pH-mètre est plongée dans l'effluent au milieu de la cellule pendant l'électrolyse et les valeurs sont lues directement de l'afficheur chaque 5 min.

Le pH initial a été varié entre 4 et 8 en utilisant une solution de HCl 0,1N ou H_2SO_4 0,1N et une solution de NaOH 0,1N.

3.3 Préparations des solutions synthétiques

Les expériences ont été réalisées avec des solutions synthétiques obtenues par la dissolution de fluorures de sodium (NaF) dans l'eau distillée.

Pour simuler l'effluent photovoltaïque après neutralisation, de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été utilisée pour précipiter les ions fluorures présents dans les solutions.

Après l'ajout de la chaux, la solution est mise sous agitation pendant 30 min (durée optimisée). Cette agitation a pour but l'homogénéisation des espèces pour avoir un maximum de précipitation. Les concentrations initiales en fluorure $[\text{F}^-]_0$ varient entre 34 et 39 mg/L.

L'efficacité d'élimination des fluorures est exprimée en termes de taux de d'élimination R (%) qui est donné par :

$$R(\%) = \frac{[F^-]_0 - [F^-]_t}{[F^-]_0} 100 \quad (3.1)$$

$[F^-]_0$: Concentration initiale en mg/L.

$[F^-]_t$: Concentration à l'instant t en mg/L.

3.4 Démarche expérimentale

Tous les essais ont été effectués au laboratoire en mode batch. Après la mise en marche de l'électrolyse, le chronomètre est déclenché, le contrôle du pH est assuré (lecture chaque 5 min) et des prélèvements périodiques sont effectués régulièrement (chaque 15 min) à l'aide d'une seringue de (5mL) afin de suivre les concentrations des fluorures. Une filtration immédiate à l'aide d'un filtre seringue (diamètre des pores de 0,2 μm) est nécessaire pour chaque échantillon prélevé pour éliminer les floes et les espèces solides qui peuvent adsorber les fluorures et fausser la concentration après prélèvement.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

L'objectif de cette partie est d'évaluer les performances de la défluoruration par électrocoagulation/électroflottation en utilisant des anodes en fer. L'influence des paramètres opératoires (intensité de courant, temps d'électrocoagulation, pH initial, nature et concentration de l'électrolyte) a été étudiée, dans le but d'atteindre les objectifs annoncés, à savoir éliminer les fluorures tout en réalisant une clarification par électroflottation.

L'approche que nous avons adoptée consiste à varier le paramètre à étudier en maintenant constants les autres paramètres.

4.2 Estimation du temps de précipitation

L'ion fluorure réagit avec le calcium pour former le précipité la fluorine (CaF₂) selon la réaction suivante:



Quand les réactifs sont en quantités stoechiométriques, les calculs thermodynamiques donnent une solubilité de CaF₂ de l'ordre de 16 mg/L à 20°C, soit 8,18 mg/L de [F⁻]. (Produit de solubilité de la fluorine : K_{ps} (20°C) = 4.10⁻¹¹) [1,24]. Cependant, dans les effluents réels, les concentrations de fluor sont supérieures à celles prédites théoriquement et peuvent être comprises entre 20 et 60 mg/L. Ceci est dû à la haute force ionique, la nucléation lente, etc. [51].

Par conséquent, la formation du précipité est un processus relativement lent et dépend d'un certain nombre de facteurs tels que le temps d'agitation et de sa vitesse. La vitesse d'agitation pendant la précipitation joue un rôle prépondérant, car elle contrôle le transfert de masse. Une faible vitesse entraîne une lente cinétique, par contre une agitation vigoureuse engendre des particules de fluorine très fines qui posent un problème de séparation.

Dans ce travail, toutes les opérations de précipitation à la chaux ont eu lieu à vitesse modérée. Afin de travailler dans les mêmes conditions et pour avoir des concentrations finales stables en fluorures, nous allons optimiser le temps de précipitation qui exprime le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Pour l'appliquer à tous les essais précédant le traitement d'EC/EF, ce temps permet d'avoir des concentrations initiales $[F^-]_0$ plus proches ou égales, ce qui confère aux résultats obtenus une meilleure reproductibilité.

Le tableau suivant montre les conditions opératoires dans lesquelles on a réalisé la précipitation :

Tableau 4.1 : Conditions opératoires de la précipitation.

Produit	Quantité
NaF	0.7 g
Ca(OH) ₂	0.5 g
Eau distillée	2.5 L
Agitation	80 _t /min

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

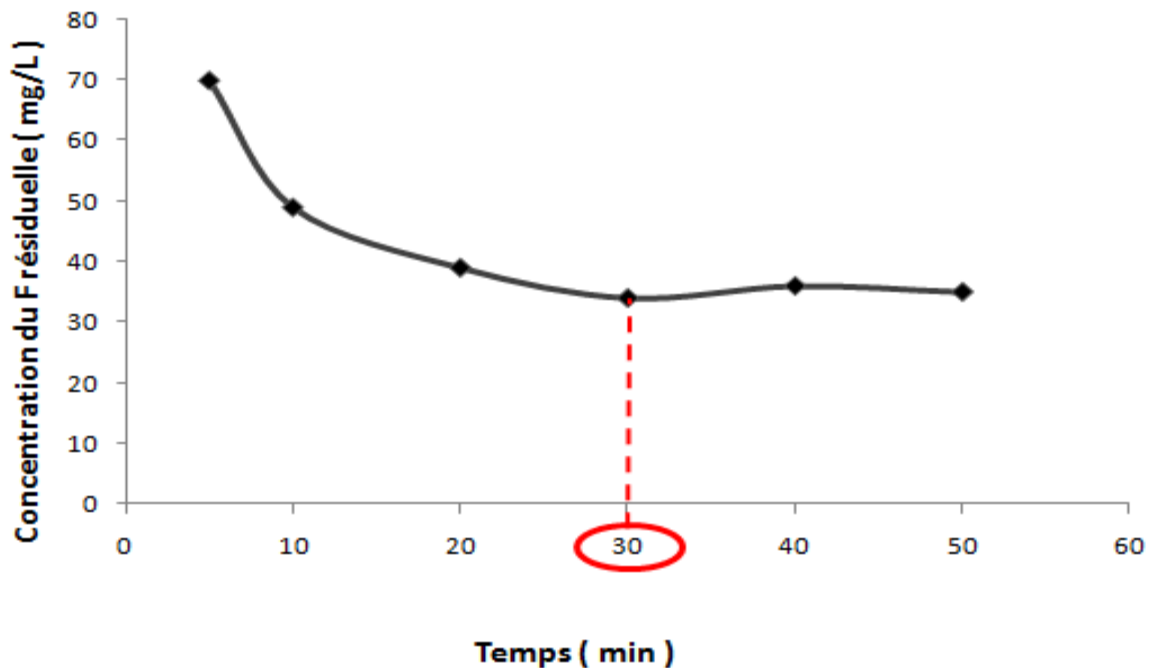


Figure 4.1 : Effet du temps sur la précipitation à la chaux, agitation = 80_t/min.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que le temps de précipitation est un paramètre déterminant. En augmentant le temps de séjour des réactifs, on peut atteindre des teneurs résiduelles finales comparables. Pour les conditions dans lesquelles on a travaillé le temps nécessaire à la précipitation est de près de 30 min. A partir de ce temps-là, la concentration des fluorures commence à se stabiliser et une sorte de palier caractérise l'allure de la courbe obtenue. Ce temps sera appliqué dans le protocole de préparation des solutions de toutes les expériences.

4.3 Estimation du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est un paramètre très important, il détermine non seulement la durée nécessaire à une élimination maximale des polluants, mais il affecte nécessairement la consommation énergétique qui est un facteur économique décisif pour la rentabilité du procédé à l'échelle industrielle.

L'efficacité de l'élimination des polluants dépend de la génération des ions du fer au niveau de l'anode. Ainsi, un temps d'électrolyse élevé va entraîner un taux élevé de production des hydroxydes de fer qui sont à leur tour responsables de la coagulation des polluants.

On peut remarquer que la cinétique de l'EC se déroule en deux étapes. Elle est plus rapide dans un premier temps, alors que sa vitesse est presque nulle par la suite. En ce moment, le taux d'élimination ne croît en fait que très lentement. A partir de 90 min une sorte de palier apparaît.

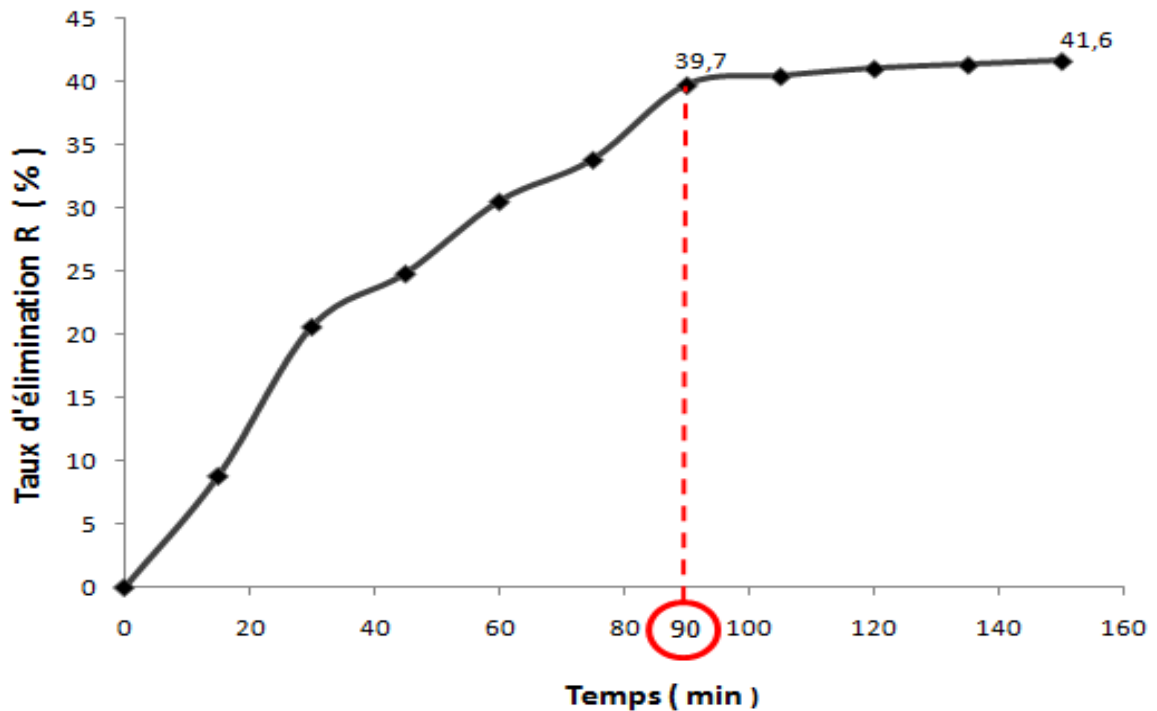


Figure 4.2 : Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination des fluorures; I,800 mA;
 [NaCl], 2g/L; pH_{0,5}; [F⁻]_{0moy}, 36mg/L

D'après la figure 4.2, nous constatons que le taux d'élimination évolue au cours du traitement pour atteindre un palier à 90 min. Après ce temps, l'évolution n'est plus significative (2% après 30 min de plus). Un temps de 90 min a été choisi pour faire un compromis efficacité de traitement et consommation d'énergie.

4.4 Effet de l'intensité de courant

Dans le procédé d'EC, le principal réactif est l'électricité, alors le contrôle de ce paramètre est très important. C'est un paramètre clé dans ce procédé [34,52].

Le courant imposé pendant le traitement joue un rôle déterminant pour la cinétique d'abattement du polluant et celle de la turbidité, ainsi que pour le temps du traitement, il est responsable de la vitesse des réactions qui se déroulent au niveau des électrodes.

Lors de l'étude de ce paramètre, nous avons effectué une série d'essais en appliquant les intensités de courant suivantes : 600 mA, 800 mA, 1000 mA, 1200 mA, 1400 mA. Les autres conditions opératoires étaient maintenues constantes.

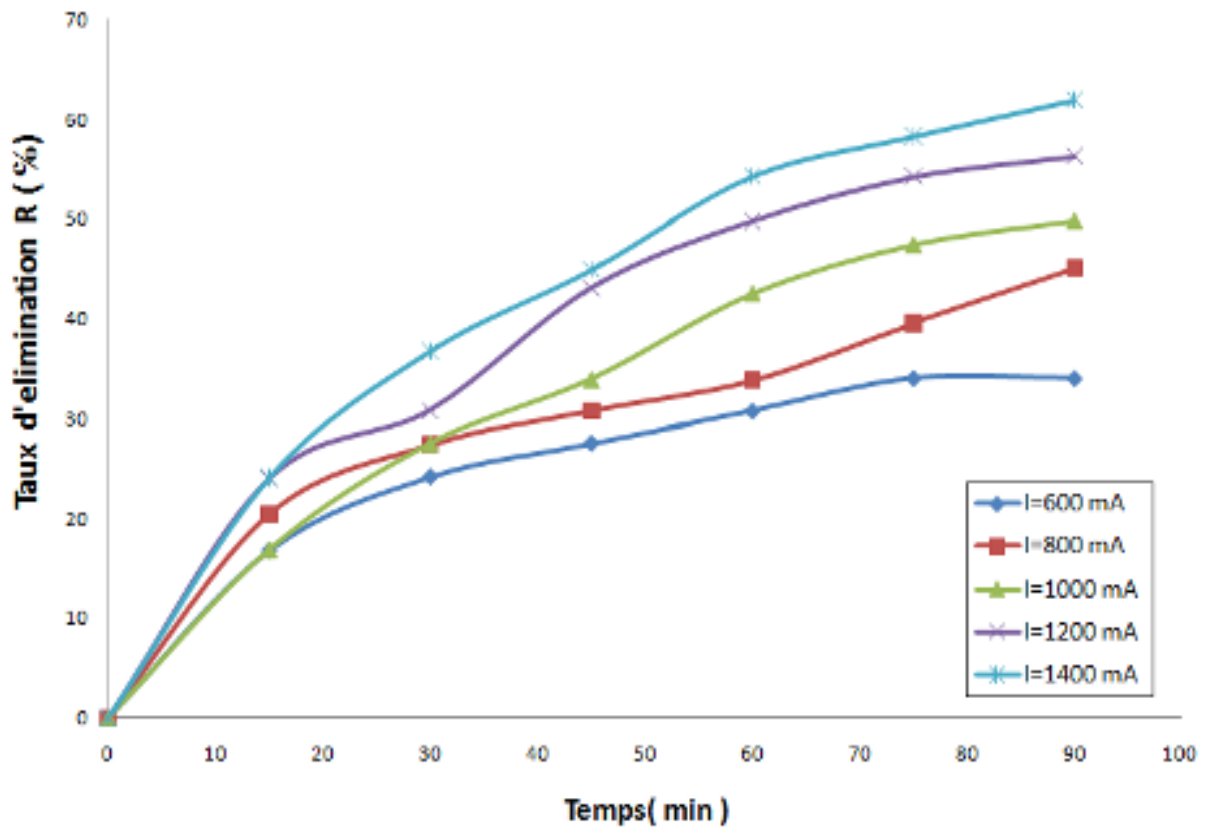


Figure 4.3 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures ; pH_0 , 4; $[\text{NaCl}]$, 2g/L; $[\text{F}^-]_{0 \text{ moy}}$, 36mg/L.

Les résultats obtenus montrent que les efficacités d'élimination augmentent rapidement en fonction de l'intensité de courant. Plus l'intensité de courant est élevée, plus l'élimination est rapide et importante.

Dans la figure 4.3, la variation de l'intensité du courant montre que les meilleurs taux d'élimination sont atteints avec les intensités les plus élevées, avec une cinétique plus rapide. A titre d'exemple, après 90 min de traitement, les taux d'élimination, pour les deux intensités 800 et 1400 mA sont respectivement de 45% et 62%. Un faible rendement 34% est obtenu avec une intensité égale à 400 mA.

Cette proportionnalité est expliquée par l'accélération des réactions qui se déroulent au niveau des électrodes lorsqu'on augmente l'intensité de courant, ce qui diminue ainsi le temps de traitement.

Au niveau de l'anode une forte dissolution conduit à libérer une grande quantité de cations métalliques qui jouent le rôle d'agents coagulants [34,52], et vont former les différents hydroxydes métalliques favorables à l'élimination du fluor, d'autre part ils augmentent la force ionique exercée sur les particules, ce qui déstabilise ces derniers, donnant ainsi une meilleure élimination.

De même, au niveau de la cathode le taux de production des bulles d'hydrogène augmentent, ce qui augmente la probabilité d'attachement aux particules et floes formés. De plus, leur taille diminue [53], ce qui leur fournisse une grande superficie favorable à leur fixation aux particules. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace par électroflottation.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux constatés dans la littérature. Ainsi, Annane [11], lors de son étude sur la défluoruration des eaux potables du sud-est algérien par électrocoagulation avec des électrodes en aluminium, a trouvé des résultats semblables. Pour la densité de courant appliquée de $1,06 \text{ A/m}^2$, l'abattement est faible, alors que pour les autres densités (2.13 A/m^2 , 3.20 A/m^2 , 5.34 A/m^2 et 10.68 A/m^2), l'élimination de fluorure est plus importante avec une cinétique plus rapide. Drouiche *et al* [54], dans leur étude sur le traitement des effluents fluorés par EC, ils ont montré qu'en variant le potentiel, une élimination de 34 et 40% des ions fluorures pour une durée de 40 minutes d'électrocoagulation pour une tension appliquée respectivement de 20 et 30 V. Pour un potentiel appliqué de 10 V des efficacités comparables sont atteintes pour une durée de temps beaucoup plus longue.

Dans notre étude, l'écume formée à la surface n'est pas récupérée immédiatement, elle se cumule pendant tout le temps du traitement. Les intensités de courant plus élevées (à partir de 1000 mA) ont eu un impact négatif, car le flux des microbulles dégagées au niveau de la cathode devient plus important, ce qui provoque la chute de quelques grands floes que les microbulles ne peuvent pas entraîner de nouveau à la surface. Ces floes cassés restent en solution, entraînant une turbidité plus ou moins persistante. Pour éviter ce problème, nous avons choisi la valeur de 800 mA comme intensité de courant optimale entre l'efficacité d'élimination des fluorures et la clarification.

4.5 Effet du pH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [29,55]. C'est un paramètre important qui conditionne la présence des formes spécifiques du complexe hydro-fer (forme hydroxyde, forme complexe ou autres comme le montre le diagramme de Pourbaix dans l'Appendice D).

Pour étudier l'effet du pH sur la cinétique d'enlèvement des fluorures, nous avons effectué une série d'essais avec cinq valeurs de pH à savoir : 4, 5, 6, 7 et 8. L'influence du pH a été étudiée en maintenant constants les autres paramètres. Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

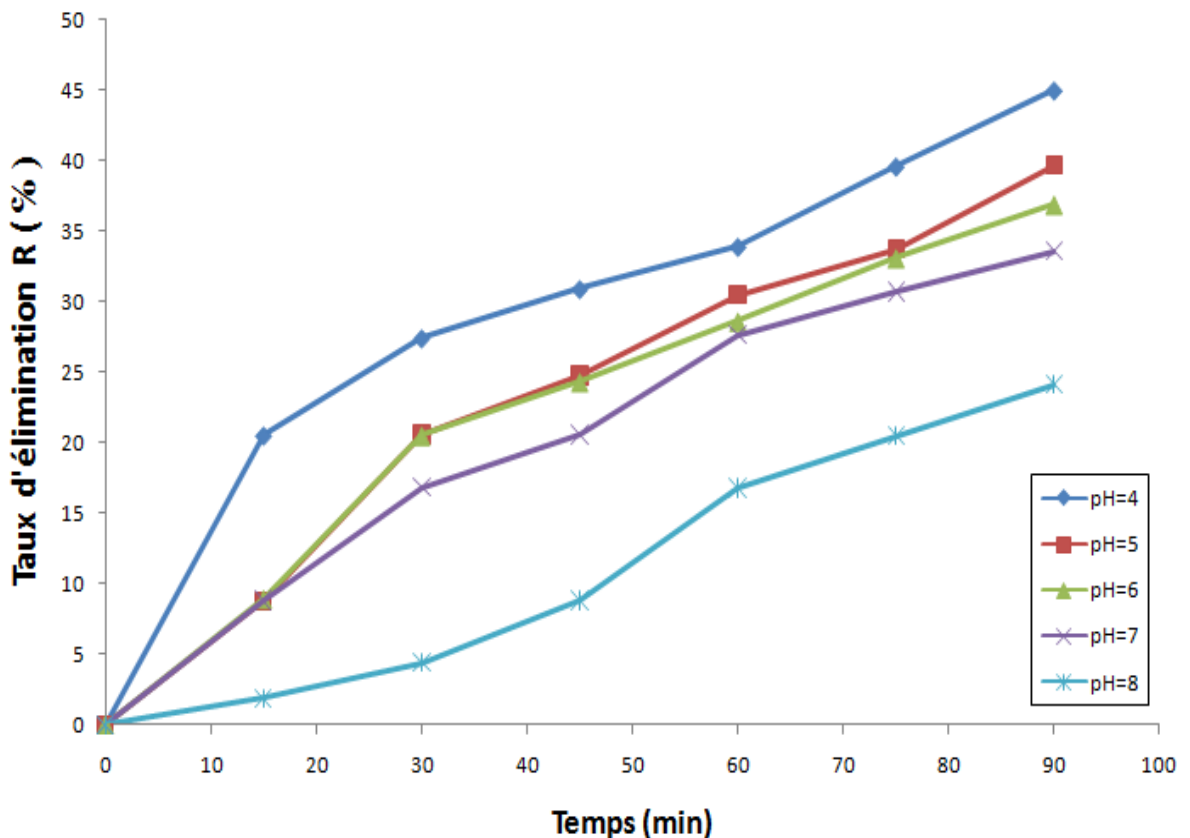
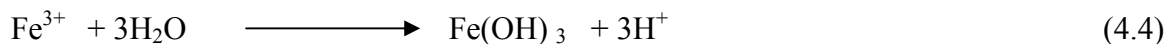
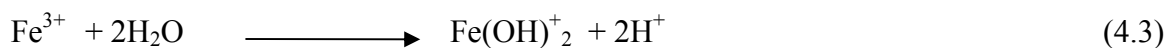
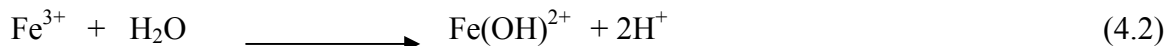


Figure 4.4 : Effet du pH initial sur l'élimination des fluorures, $I, 800\text{mA}$; $[\text{NaCl}], 2\text{g/l}$; $[\text{F}^-]_0 \text{ moy}, 36\text{mg/L}$.

D'après la figure 4.6, en faisant varier le pH de 4 à 8, nous constatons que les meilleurs taux d'élimination sont obtenus pour les valeurs de pH les plus acides. Le pH 8 est défavorable. La valeur du pH initial optimal assurant une meilleure efficacité de défluoruration a été constatée à pH 4 avec un taux égale à 45 %.

Il est ainsi possible de remarquer que l'efficacité, au cours du temps de l'électrocoagulation pour les différentes valeurs du pH initial, montre une cinétique plus rapide avec la diminution de ce dernier, A titre d'exemple au bout de 20 min de traitement, pour les pH 6,7,8 les taux d'élimination sont respectivement 37 %, 33,6 % , 24 % .

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ favorables à la coagulation peuvent être présentes sous conditions acides par l'hydratation des ions Fe^{3+} . Les réactions concernées sont [56] :



Sengil *et* Ozacar [57] ont mentionné que plusieurs produits de l'hydrolyse de l'eau; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ont une tendance à polymériser dans la gamme de pH entre 3.5 et 7, ce qui augmenterait l'efficacité du processus de dépollution.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par certains auteurs sur la défluoruration par EC. Zuo *et al* [58] ont réussi à réduire efficacement la concentration de fluorure de 4mg/L à 0.55-0.87mg/L, dans la gamme optimale de pH de 3.4 – 7. Bennajah [14] dans son étude sur la défluoruration, en utilisant des anodes en aluminium, a montré que la valeur du pH initial optimal, assurant une meilleure élimination, est située entre 4 et 5.

4.6 Evolution du pH pendant l'EC

L'évolution du pH au cours du traitement a été étudiée pour trois intensités de courant ; 600mA ,1000mA ,1400 mA, Afin de mieux percevoir le phénomène, ainsi que l'effet de l'intensité de courant sur cette évolution.

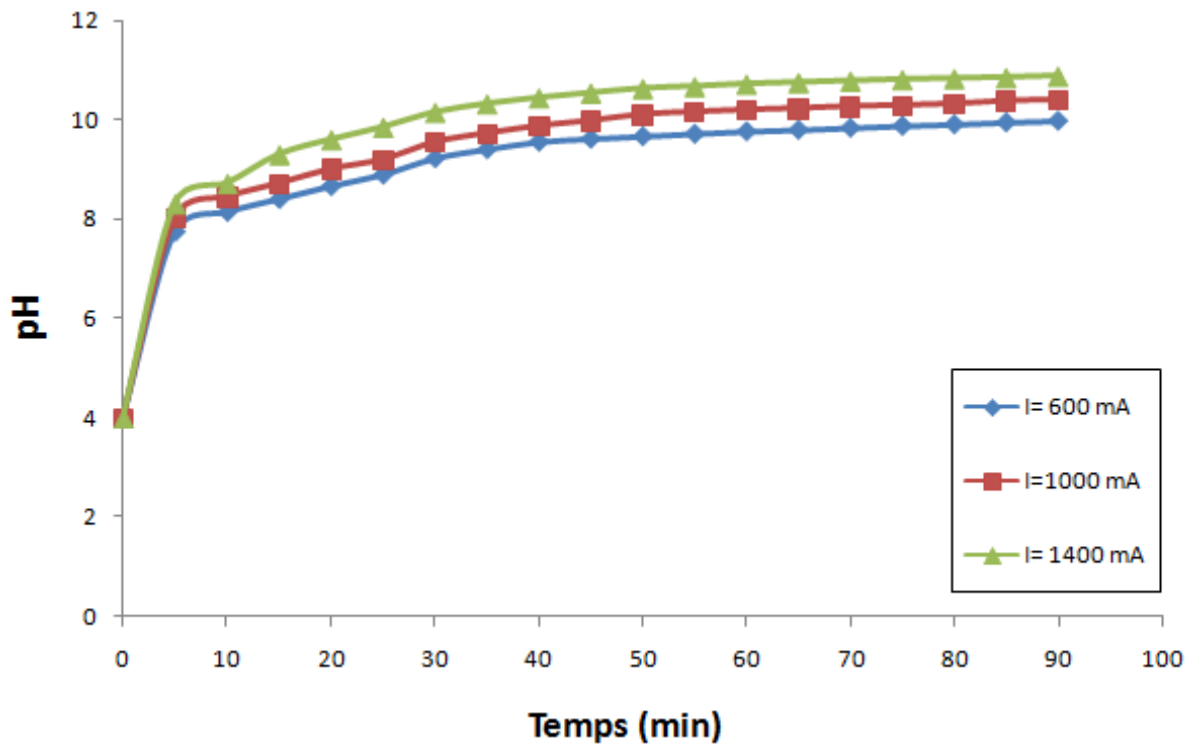


Figure 4.5 : Evolution du pH au cours du temps, $pH_{0,4}$; $[NaCl], 2 \text{ g/L}$.

L'allure des pH présente une augmentation rapide en début de traitement suivie d'une stabilisation sous l'effet tampon du procédé d'électrocoagulation. On constate aussi que cette augmentation est d'autant plus importante que l'intensité de courant est élevée comme l'avaient observé Arslan *et al* [59]

Cette augmentation du pH est due à la production d'ions OH^- par la cathode, ainsi une intensité élevée accélère cette production ce qui conduit à une forte et rapide libération d'ions OH^- .

Une étude précédente montre que le pH demeure à peu près neutre lorsqu'une anode d'aluminium est utilisée alors qu'avec une anode de fer, le pH est même passé de 7 à plus de 11 [60].

Zongo [16] a travaillé avec des anodes en fer pour l'élimination du chrome. Les résultats qu'il a trouvés sont similaires aux nôtres. Au bout de 60 min de traitement, pour une densité de courant égale à 50 A/m^2 , le pH final est 9,64. Une densité égale à 200 A/m^2 donne un pH final de 10.75, avec la même allure pour les deux cas et une cinétique plus rapide dans le deuxième.

Pallier [61], en étudiant l'élimination de l'arsenic par EC, a rapporté que l'augmentation du pH est attendue en raison de la production d'ions OH^- à la cathode or la diminution observée peut être attribuée à la quantité de fer dissous et à la formation des floes d'hydroxydes métalliques.

4.7 Effet de la nature de l'électrolyte support

Les eaux résiduaires contaminées par les fluorures contiennent le plus souvent d'autres anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- . Ces anions, à différents niveaux de concentration, proviennent des produits intervenant dans les opérations de process de fabrication de silicium. A titre d'exemple, on associe souvent l'acide nitrique ou sulfurique à l'HF dans le décapage.

Par ailleurs, dans les procédés électrochimiques, l'électrolyte support (ES) est connu par son rôle important d'assurer une bonne conductivité en fournissant des ions à la solution. Pour l'EC, son rôle ne se limite pas là, il participe à l'augmentation de la concentration ionique qui entraîne ainsi la compression de la double couche permettant une meilleure coagulation.

Pour l'étude de l'effet de la nature de ce dernier, nous avons examiné quatre types d'électrolytes ayant le même cation Na^+ , en l'occurrence, NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 et Na_2CO_3 . Les expériences ont été effectuées dans les conditions optimales d'intensité de courant et de pH initial, préalablement établies ci-dessus. Les résultats sont rapportés dans la figure suivante :

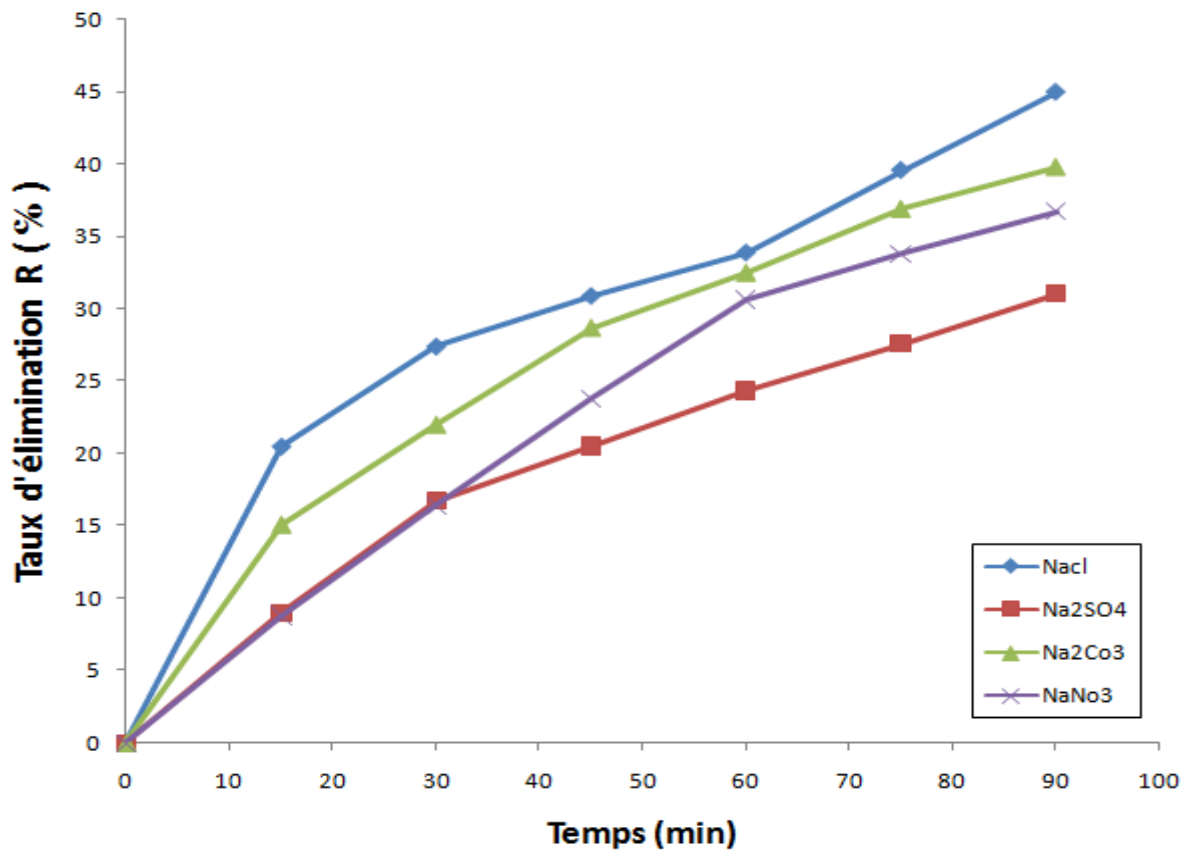


Figure 4.6 : Effet de la nature de l'ES, I; 800mA; pH₀ ; 4 ; [ES], 0,032 mol/L; [F⁻]_{0 moy}, 36 mg/L.

A la lecture de la figure 4.6, les résultats obtenus montrent que la nature de l'électrolyte a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination du fluor. En effet, le processus de défluoruration est plus significatif en utilisant le NaCl avec une cinétique très rapide en comparaison avec celles obtenues avec les autres électrolytes.

Les taux d'éliminations diffèrent avec la nature de l'électrolyte, un meilleur taux de 45% est obtenu avec le NaCl et pour Na₂SO₄, Na₂CO₃ et NaNO₃ les taux d'élimination sont respectivement 39.8 % ,36.7 % ,31 %. Cette efficacité peut être expliquée par l'effet des ions chlorures sur les électrodes en évitant une éventuelle passivation ou formation d'un film passif impénétrable d'oxyde de fer ou de carbonate de calcium sur leur surface ce qui affecte la dissolution anodique [56,14].

L'efficacité de Na_2SO_4 et Na_2CO_3 par rapport au NaNO_3 , peut être expliquée par la différence de valence des anions, il est connu que l'effet de l'électrolyte dépend fortement de la valeur de sa charge, car elle affecte sa force ionique [62].

Les effets observés sont en parfait accord avec les données rapportées dans la littérature.

Bensadok *et al* [63], dans leur étude de l'effet de la nature et de la concentration de l'électrolyte sur le traitement d'émulsions de lait par électrocoagulation, ont examiné trois types d'électrolytes ; NaCl , NH_4Cl et CaCl_2 pour l'élimination des phosphates (PO_4^{3-}) et de la turbidité. Ils ont constaté que l'utilisation des deux derniers électrolytes conduit à de moins bons résultats d'élimination que ceux obtenus par NaCl . Le taux d'élimination du couple (PO_4^{3-} ; turbidité) passe de (58,64% ; 96,44 %) pour le NaCl à (58,2% ; 51,32 %) (24,36% ; 47%) respectivement pour NH_4Cl et CaCl_2 .

4.8 Effet de la concentration de l'électrolyte support

Le sel dans la solution affecte, par sa teneur, l'efficacité, la tension de cellule et la consommation de l'énergie électrique [17].

Afin d'étudier l'influence de la salinité de la solution sur la cinétique d'EC, nous avons effectué une série d'essais en employant le NaCl . Cinq concentrations ont été étudiées; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4g/L, tout en gardant les conditions opératoires optimales qui ont été établies ci-dessus. La figure 4.9 illustre la dépendance du taux d'élimination des fluorures à l'égard de la dose d'électrolyte support.

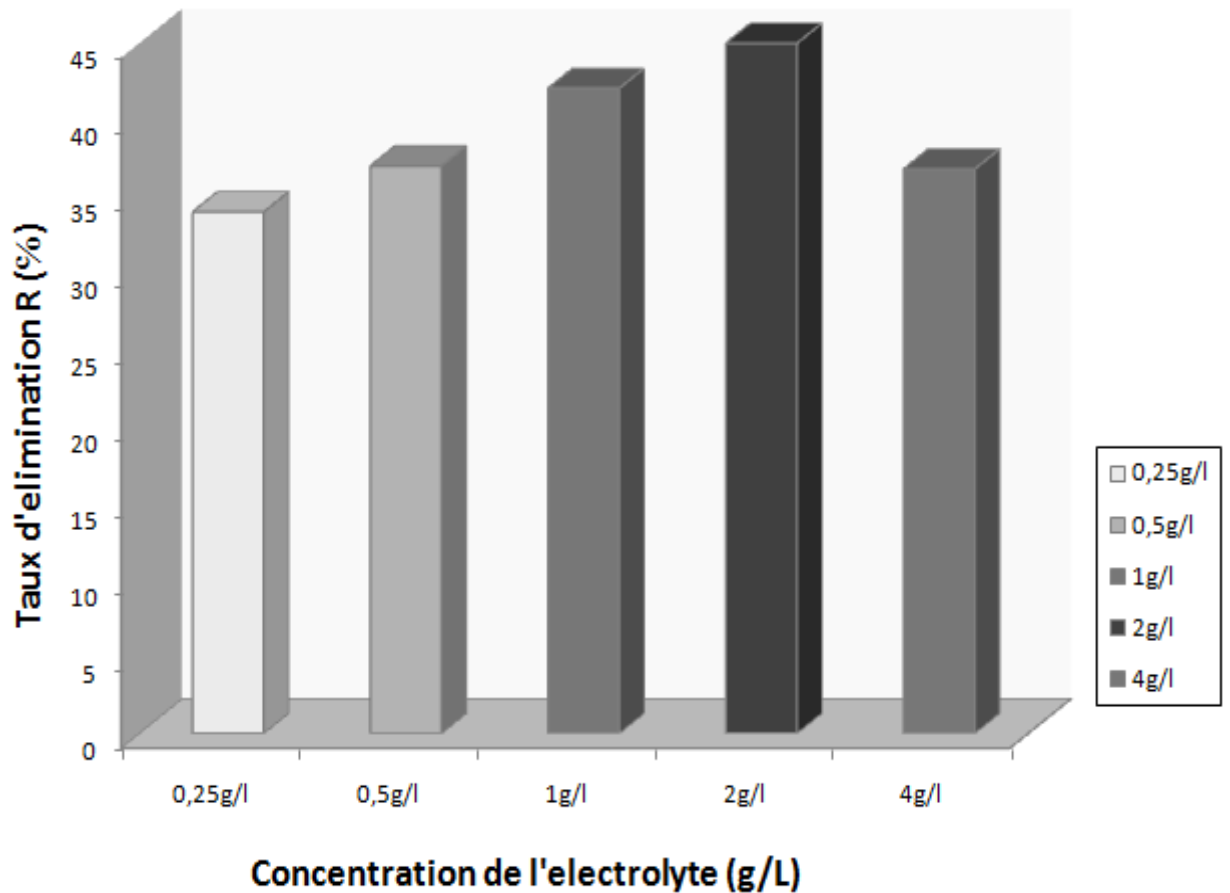


Figure 4.7 : Effet de la concentration de l'ES sur l'élimination des fluorures ; I, 800mA; pH_0 , 4; ES, NaCl ; Temps d'électrolyse, 90 min; $[\text{F}^-]_{0 \text{ moy}}$, 36mg/L.

L'étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte s'est faite par ajout des quantités appropriées de NaCl. Elle montre que l'efficacité du traitement est maximale pour une concentration de 2 g/L avec un taux de 45 %.

Les résultats prouvent que quand la concentration de l'électrolyte est augmentée de 0.25 à 2 g/L, le taux d'élimination augmente de 34 % à 45 %. L'avantage d'augmenter la concentration en sel est d'augmenter la conductivité électrique, à cet avantage s'additionne l'augmentation de la force ionique comme on l'avait indiqué précédemment.

Ce résultat a été constaté par plusieurs auteurs pour les concentrations inférieures à 2 g/L. En effet, Annane [11], en effectuant une série d'essais d'EC avec des concentrations différentes en NaCl variant de 0.2 à 1g/L, a trouvé que la cinétique d'élimination des fluorures est d'autant plus rapide que la concentration en sel est importante.

Drouiche *et al* [54] ont examiné l'effet de la concentration de l'électrolyte sur la défluoruration par EC. En présence de trois concentrations de NaCl en (0 ; 0,05 et 0,1 g/L) le meilleur résultat a été obtenu avec celle de 0,1 g/L.

Nous avons, en outre, étudié la limite de cette proportionnalité afin de vérifier si l'excès de sel peut avoir un effet indésirable sur l'élimination. On a réalisé un essai avec une concentration de NaCl égale à 4 g/L, ce qui a montré que cette concentration entraîne une diminution d'efficacité d'enlèvement de fluorure avec un taux égale à 36,8 %, soit une diminution de 8 % par rapport à la concentration optimale (2 g/L).

Un résultat semblable a été rapporté par Bensadok [63]. L'auteur a observé que l'efficacité d'élimination des phosphates est proportionnelle avec la concentration de l'électrolyte en augmentant cette dernière de 0,5 à 1,5 g/L. En revanche, une concentration supérieure (2 g/L) diminue le taux d'élimination de 96,43 % pour 1,5 g/L à 23,39 %. L'auteur a expliqué cette diminution par la présence dans le milieu d'ions Cl⁻ en excès. Ces anions réagissent avec les cations aluminium Al³⁺ produits à l'anode pour donner AlCl₃. Cette réaction se fait au détriment de la formation de Al(OH)₃ qui est l'espèce responsable de la dépollution.

4.9 Observations visuelles pendant l'EC/EF

Il est intéressant de signaler que pendant le déroulement du procédé d'EC/EF, nous avons remarqué les phénomènes suivants :

- ❖ Après la mise en marche du procédé, la solution prend rapidement une couleur orange, cette coloration dure de 8 à 15 min (selon les conditions opératoires).

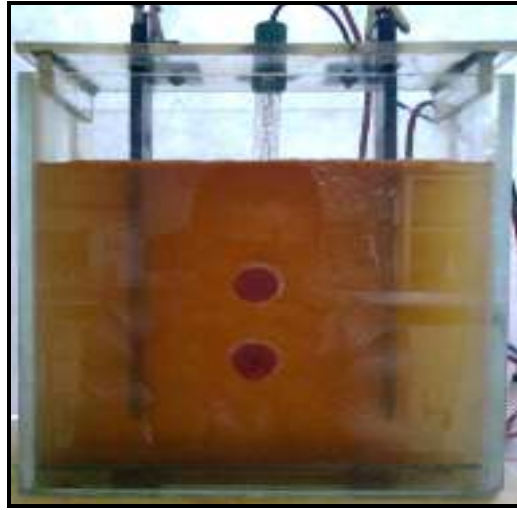


Figure 4.8 : Solution au début de traitement d'EC/EF, avec apparition de couleur orange.

- ❖ Au fur et à mesure, la solution change de couleur et devient verte après la disparition totale de la coloration précédente. De même, la durée (de 10 à 15 min) de la coloration verte dépend des conditions opératoires.

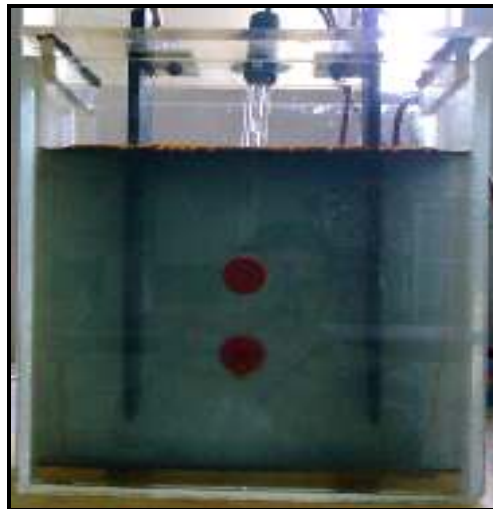


Figure 4.9 : Solution pendant le traitement d'EC/EF, avec apparition de couleur verte.

- ❖ Après la disparition de la coloration verte, la solution devient incolore pendant tout le reste du traitement, la turbidité qui apparait dans la figure suivante est provoquée par le dégagement intensif des microbulles de gaz.

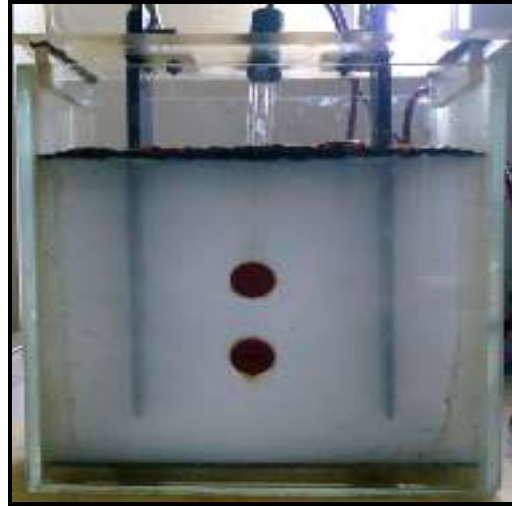


Figure 4.10 : Solution en fin de traitement d'EC/EF, avec apparition de la clarification

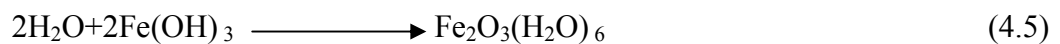


Figure 4.11 : Solution clarifiée après traitement d'EC/EF

En général, la variation du pH au cours de l'opération est à l'origine de ce changement de coloration. C'est selon ce pH que les espèces sont formées. Il est un paramètre déterminant pour l'état des espèces dans la solution.

En tenant compte des réactions de chimie de fer (2.1 à 2.10 chapitre 2), ayant lieu au niveau de l'anode et au sein de la solution, les colorations remarquées précédemment peuvent être expliquées comme suit :

- La coloration orange (rouge-brun) est due à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ainsi que la formation de la rouille :



- La coloration verte est due à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
- En dernier lieu, la présence des espèces incolores tels que : $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ sont à l'origine de la transparence de la solution.

L'observation visuelle des floccs obtenus au cours du procédé d'EC/EF met en évidence une couleur orange-brun des floccs (couche mince). Cette couleur est rapidement suivie d'une coloration verdâtre (couche épaisse). Ainsi, les floccs formés au sein du réacteur d'EC/EF paraissent donc en majorité être des floccs d'hydroxyde ferreux.

CONCLUSION

D'après cette étude, il s'avère que le procédé d'électrocoagulation est une alternative intéressante pour le traitement des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium. Le seul réactif étant l'électricité et le rapport économique est très attractif. En effet, un taux d'élimination de près de 62% a été atteint, ce qui correspond à une concentration finale en fluorures de 13,74 mg/L qui est inférieure à la norme.

De plus le procédé d'EC/EF nous permet d'atteindre une clarification totale de la solution synthétique sans aucune décantation en bas du réacteur. Ceci permettrait une décharge de l'effluent sans aucun danger pour la nature et minimiserait les opérations d'entretien de la cellule.

Les résultats obtenus montrent que les paramètres suivants : l'intensité du courant appliqué, le pH initial du milieu, la nature de l'électrolyte support et sa concentration; influencent fortement l'efficacité du traitement.

L'étude de l'effet de l'intensité de courant a montré que l'élimination des fluorures est très sensible à ce paramètre. Le taux d'élimination est d'autant plus grand et le temps du traitement est d'autant plus faible que l'intensité est élevée. Le meilleur taux d'élimination a été obtenu avec l'intensité de 1400 mA. En plus, une forte intensité est indésirable pour le système, elle provoque un flux intensif de bulles, ce qui nuit à la bonne accumulation et la stabilité des boues au niveau de la surface. L'intensité de courant 800 mA s'avère un bon compromis entre l'efficacité d'élimination et la clarification.

L'étude du pH initial a montré que les meilleurs résultats d'élimination sont obtenus aux pH les plus acides avec un pH optimal égal à 4. On n'a pas étudié des pH plus bas pour éviter le risque d'attaque du verre par l'HF. Au cours du traitement, l'augmentation du pH est notée dans tous les cas.

L'étude a mis en évidence l'effet remarquable de la nature de l'électrolyte support et sa concentration. Le NaCl semble être le meilleur, son efficacité est due au pouvoir des ions chlorures qui empêchent toute passivation possible. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte est favorable jusqu'à un seuil de 2 g/L, au-delà duquel toute augmentation conduit à une diminution de l'efficacité.

Enfin, il serait intéressant de poursuivre ce travail afin de perfectionner le procédé en étudiant l'effet d'autres paramètres tels que la nature et le nombre d'anodes.

Une optimisation par le biais d'un plan d'expérience est fortement recommandée.

Il serait aussi important de tester l'efficacité du procédé pour d'autres polluants (métaux lourds...) et autres indices de pollution (DCO, etc.).

Des essais à l'échelle pilote seront très fructueux afin de tester à long terme la robustesse du procédé ainsi que la durée de vie des électrodes pour une éventuelle application industrielle.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

EC	: électrocoagulation
EF	: électroflottation
UDTS	: Unité de développement de la technologie du silicium
OMS	: Organisation mondiale de la santé
ESH	: Electrode standard d'hydrogène
PV	: photovoltaïque
DCO	: Demande chimique en oxygène
DBO	: Demande biologique en oxygène
COT	: Carbone organique total
MES	: Matières en suspensions
TDS	: Taux de solides dissous
TAC	: Titre alcalimétrique complet
ABS	: Coloration liée à l'absorbance de l'effluent
E^0	: Potentiel standard
$[F]_0$: Concentration initiale en fluorures
$[F]_t$: Concentration des fluorures à l'instant t
R (%)	: Taux d'élimination
mA	: milliampère

mV	: millivolt
min	: minute
mg	: milligramme
L	: litre
A	: ampère
V	: volt
I	: Intensité de courant
cm ²	: centimètre carré
m ²	: mètre carré
CDTA	: acide 1,2-cyclohexylène diamine tétra acétique
HF	: acide fluorhydrique
TCE	: trichloroéthane
UE	: Union Européenne
US	: United states
UK	: United Kingdom
TISAB	: Total Ionic Strength Adjustment Buffer

APPENDICE B

COURBE D'ETALONNAGE

Les solutions étalons sont préparées, par dilution, à partir d'une solution mère de NaF à 1,000 mg/L. On ajoute un volume pareil à celui de la solution du tampon TISAB (avec un rapport volumique de 1/1). On effectue pour chaque solution étalon une mesure de potentiel en introduisant l'électrode spécifique au fluorure et l'électrode de référence. Une agitation modérée et continue est nécessaire pendant toute l'analyse. Toutes les lectures de potentiel sont obligatoirement faites après stabilisation des potentiels d'électrode. Il faut noter qu'il est conseillé de faire les mesures sur les solutions étalons dans l'ordre des concentrations croissantes afin d'éviter les phénomènes de mémoire de l'électrode ainsi que les risques de pollution des solutions [64].

La préparation de tampon TISAB est la suivante ; dans un volume de 500 mL, on ajoute 58g de NaCl, 57mL de l'acide acétique et 4g de l'acide 1,2-cyclohexylène diamine tétra acétique (CDTA). Près de 125mL d'une solution NaOH (6N).est ensuite ajoutée avant de compléter à 1000 mL. Le pH final de la solution, ainsi obtenue, doit être compris entre 5,3 et 5,5.

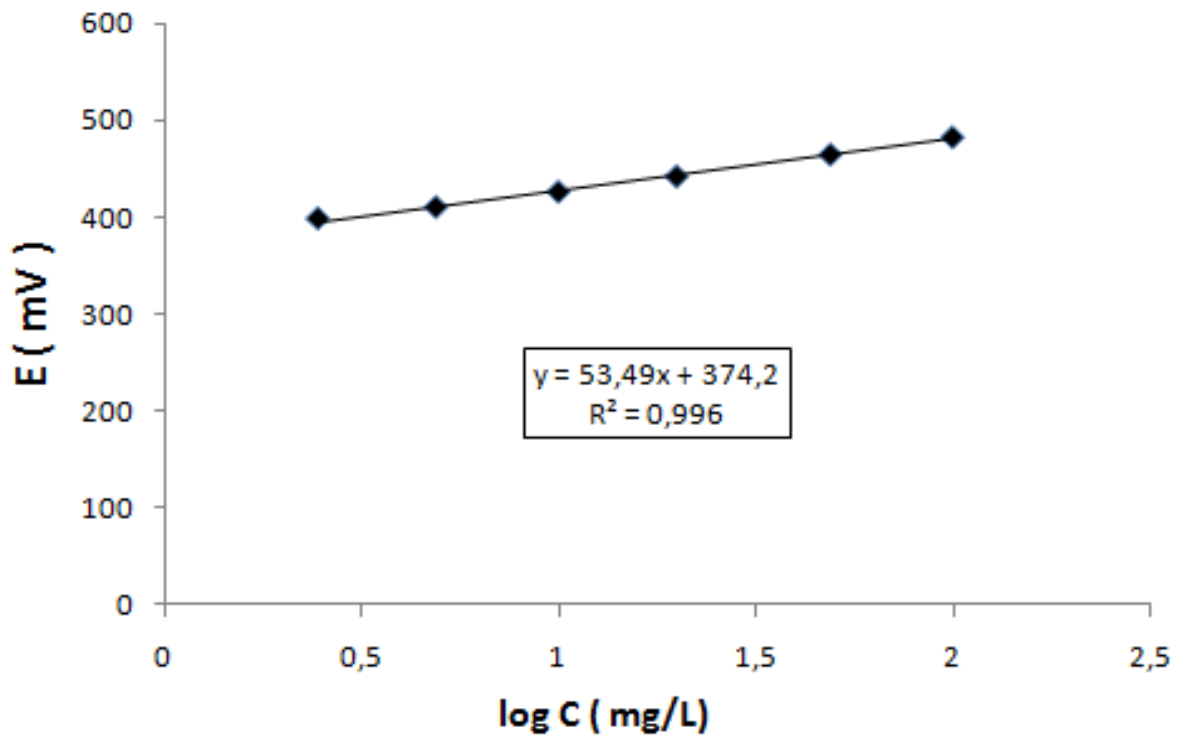


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage pour la mesure des fluorures.

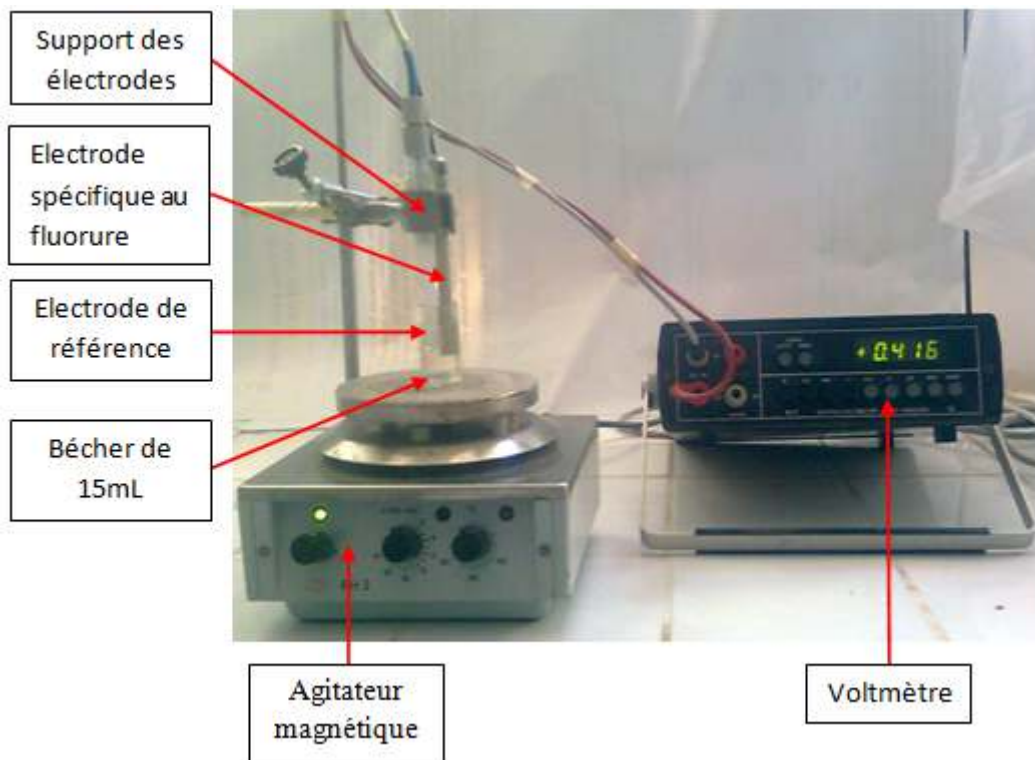


Figure B.2. Dispositif expérimental pour l'analyse des fluorures.

APPENDICE C

L'ELECTRODE SPECIFIQUE AU FLUORURE

Principe de fonctionnement

Le principe de dosage de l'ion fluorure est de déterminer le potentiel de la membrane qui exprime la différence de potentiel entre la face interne de la membrane. Celle-ci étant en contact avec une solution de référence d'activité constante à la face interne. La face externe de la membrane est en contact avec la solution à analyser. Cette différence est mesurée par deux électrodes combinées :

- Une électrode de référence.
- Une électrode spécifique au fluor.

L'un des avantages de cette méthode par rapport à d'autres est l'absence d'interférence entre les ions fluorure F^- et les autres ions (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , ...) qui peuvent exister dans l'eau, et ce par l'utilisation de la solution tampon [64]. Une courbe d'étalonnage est cependant nécessaire pour évaluer la concentration d'un échantillon issu d'un essai expérimental.

Description et fonctionnement

Le cristal utilisé est du fluorure de Lanthane (LaF_3) monté à l'intérieur d'une résine époxy-incassable qui peut contenir 25% de HF et possède une grande résistance aux acides, bases et solutions organiques. Dans ce cristal, les ions F^- peuvent aisément se déplacer entre les espaces lacunaires du réseau. La grande conductivité de LaF_3 ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) est attribuée à la forte mobilité de F^- à l'intérieur de cristal. Les ions La^{3+} sont fixes.

Une lacune de résine à la surface du cristal accepte uniquement F^- . Les autres ions sont exclus par leur taille, leur forme ou leur charge. L'électrode au fluorure est hautement sélective. L'électrode au fluorure permet la mesure de F^- de 10^{-1} à 10^{-6} mol/L. Le seul ion qui interfère sérieusement est OH^- . Le pH optimum d'emploi est 5 à 5,5.

Caractéristiques de l'électrode

➤ Peu fragile, cette électrode est montée dans un corps en plastique incassable constitué par une résine époxy choisie pour ses propriétés mécaniques et isolants exceptionnelles.

➤ Son temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes par l'agitation de la solution dans laquelle l'électrode est plongée.

➤ La limite de détection et de sensibilité est de 0.001 mg/L

En raison de sa réactivité, l'ion fluorure peut être complexé par plusieurs éléments tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , qui sont susceptibles de fausser les résultats du dosage.

Pour éviter l'interférence de ces ions, une solution tampon TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) est ajoutée à l'échantillon avant l'analyse. La solution tampon TISAB permet de :

- Fixer le pH entre 5 et 5.5 et éviter toute interférence d' OH^-
- Empêcher toute complexation des ions F^-
- Maintenir une force ionique constante et élevée.

APPENDICE D

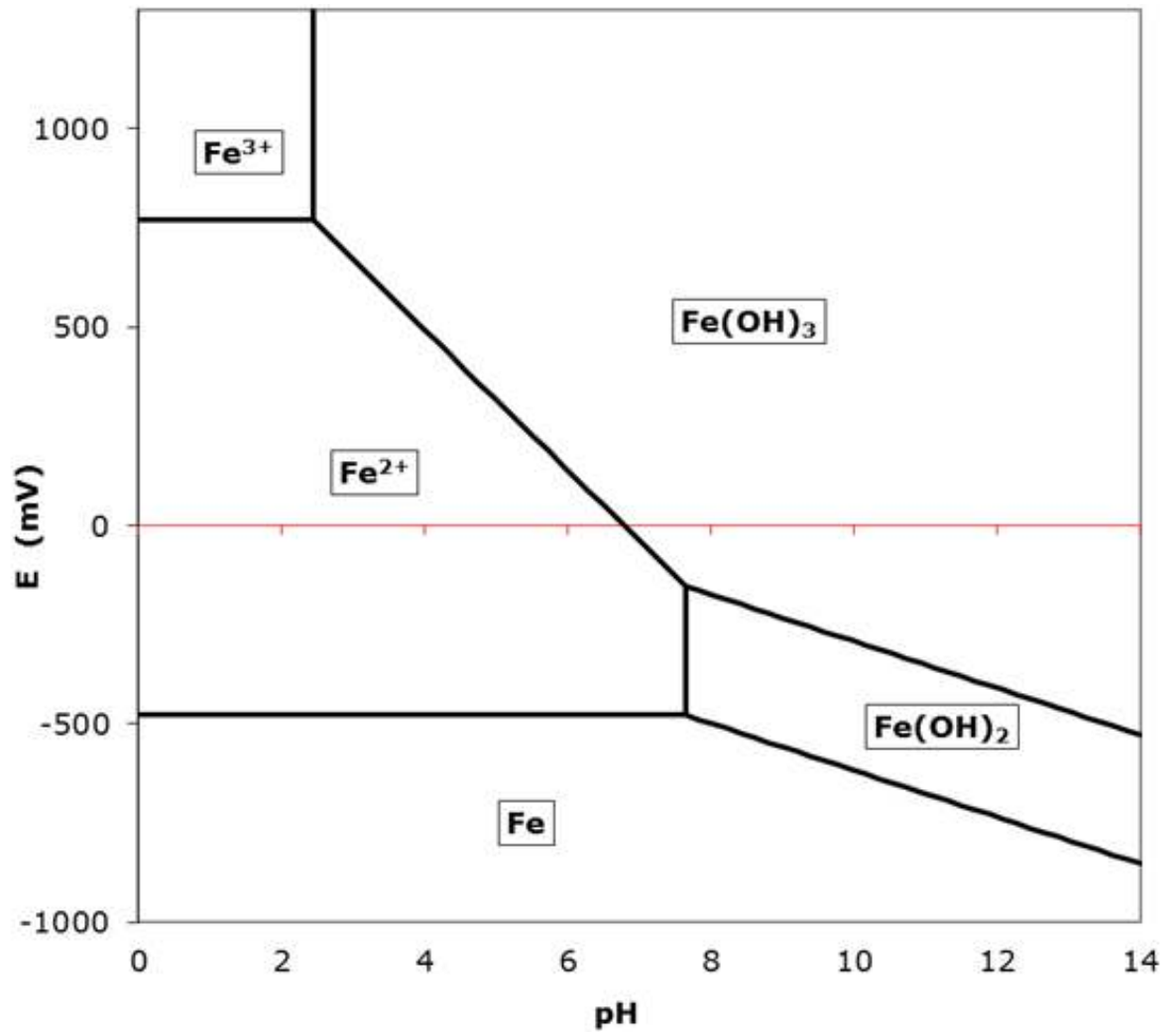
DIAGRAMME DE POURBAIX

Figure D.1 : Diagramme de Pourbaix pour les espèces de fer à 25°C [65].

RÉFÉRENCES

- [1] C. Jane Huang, J. C. Liu «Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer», *Water.Res.*, 33 (1999) 3403-3412.
- [2] Le décret exécutive du Journal Officiel, n° 93 – 160 du 10 juillet 1993 NA6377.
- [3] Ching-Yao. Hu, Shang-Lien .Lo, Wen-Hui. Kuan, « Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes », *J.Hazard.Mater.*, 145 (2007) 180-185.
- [4] N. Drouiche, M. Hecini et A. Maallemi « Traitement des effluents issus des opérations technologiques en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation », *Revue des Energies Renouvelables*, Vol. 9 N°1 (2006) 107 – 112.
- [5] A. Charlot « Réactions chimiques en solution : Analyse qualitative minérale », Editions Masson, Paris, 1969.
- [6] X.Mugnier «Contribution à l'étude de l'évolution de la fluorose en Maurienne», Thèse de Doctorat, Ecole nationale vétérinaire de Lyon ,2002.
- [7] J.A.Camargo «Fluoride toxicity to aquatic organisms : a review », *Chemosphere*, 50 (2003) 251-264.
- [8] <http://akomatsrilola.blogvie.com/2010/04/17/catastrophe-ecologique-a-hahotoe-des-populations-atteints-de-fluorose-dentaire>.
- [9] http://www.caritas-senegal.org/Fluor-au-Senegal-danger--Un-probleme-de-sante-publique-et-de-developpement-durable_a117.html.
- [10] A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton « Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater», 18th Edition, APHA, Washington DC, 1992.

- [11] O. Annane « Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [12] R. Desjardins « Le traitement des eaux », Edition Lavoisier, Paris, 1988.
- [13] G. Zhang, Y. Gao, Y. Zhang, P. Gu « Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR) », *Desalination*, 177(2005)143-155.
- [14] M. Bennajah « Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation-électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [15] K. Bensadok « Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe », Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2007.
- [16] Z. Inoussa « Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie », Thèse de Doctorat, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement de Ouagadougou, Burkina Faso, 2009.
- [17] G. Chen « Electrochemical technologies in wastewater treatment », *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2003) 11-41.
- [18] M.J. Yu, J.S. Koo, G.N. Myung, Y.K. Cho, Y.M. Cho « Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal », *Water. Sci. Technol.*, 51 (2005) 231-239.
- [19] G. Chen, X. Chen, P.L. Yue « Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater », *J. Environ. Eng. Sci.*, 126 (2000) 858-863.
- [20] J. Ge, J. Qu, P. Lei, H. Liu « New bipolar electrocoagulation- electroflotation process for the treatment of laundry wastewater », *Sep. Purif. Technol.*, 36 (2004) 33-39.
- [21] L. Chen, Sheng. Lai, H. Lin « Electrocoagulation of chemical mechanical polishing

- (CMP) wastewater from semiconductor fabrication», *Chem.Eng.J.*, 95 (2003) 205-211.
- [22] N.Drouiche, N.Ghaffour, H.Lounici, N.Mameri «Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater», *Desalination*, 214 (2007) 31–37.
- [23] M.Ugurlu « The removal of some inorganic compound from paper mill effluents by the electrocoagulation method», *G.U. J.Sci.*, 17 (2004) 85-99.
- [24] K.S.Parama, N.Balasubramanian, C.Srinivasakannan «Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation», *Chem.Eng.J.*, 151 (2009) 97-104.
- [25] P.K.Holt, G.W.Barton, C.A.Mitchell « The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology», *Chemosphere*, 59 (2005) 355-367.
- [26] K.Yetilmesoy, F.Ilhan, Z.Sapci-Zengin, S.Sakar, M.T.Gonullu « Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manurewastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study », *J.Hazard.Mater.*, 162 (2009) 120–132
- [27] N.Mameri, H.Lounici, D.Belhocine, H.Grib, D.L.Piron, Y.Yahiat «Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminum electrodes» , *Sep.Purif.Technol.*, 24 (2001) 113-119.
- [28] D.Ghosh, C.R.Medhi, M.K.Purkait « Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections » , *Chemosphere*, 73 (2008) 1393–1400.
- [29] S. Aoudj, A.Khelifa, N.Drouiche, M.Hecini, H.Hamitouche « Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry », *Chem.Eng.Process : Process Intensification*, 49 (2010) 1176-1182.
- [30] B.Merzouk, K.Madani, A.Sekki « Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies», *Desalination*, 250 (2010) 573-577.
- [31] A.S.Koparal, U.B.Ogutveren « Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation », *J.Hazard.Mater.*, B89 (2002) 83-94.

- [32] S.Irdemez, Y.S.Yildiz, V.Tosunoglu « Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes », *Sep.Purif.Technol.*, 52(2), (2006) 394-401.
- [33] M.Y.Mollah, R.Schennach, J.R.Parga, D.L.Cocke « Electrocoagulation (EC) - science and applications », *J.Hazard.Mater.*, B84 (2001) 29-41.
- [34] P. Treille « Développements récents du traitement des effluents de papeterie en France », *La Papeterie*, 6 (1973) 440-447.
- [35] Ch. Comninellis, G.Chen « Electrochemistry for the Environment », Edition Springer, New York, 2010.
- [36] J.A.G.Gomes, P.Daida, M.Kesmez, M.Weir, H.Moreno, J.R.Parga, G.Irwin, H.McWhinney, T.Grady, E.Peterson, D.L.Cocke « Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products », *J.Hazard.Mater.*, 139 (2007) 220-231.
- [37] K.Rajeshwar, J.G.Ibanez, G.M.Swain « Reviews of electrochemistry: Electrochemistry and the environment », *J.Appl.Electrochem.*, 24 (1994) 1077-1091.
- [38] N.Kannan, G.Karthikeyan, N.Tamilselvan « Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon », *J.Hazard.Mater.*, 137(2006) 1803-1809.
- [39] F.Persin, M.Rumeau « Le traitement électrochimique des eaux et des effluents », *Tribune de l'eau*, 42 (1989) 45-56.
- [40] O.Larue, E.Vorobiev « Electrocoagulation of wastewaters », *Inte.J.Min.proc.*, 71(2003) 1.
- [41] E.V.Cenkin, N.A.Belevstev « Electrochemical treatment of industrial wastewater », *Effl.Water.Treat.J.*, 25(1985) 243-247.
- [42] M.Krofla, L.K.Wang « Development of innovative flotation-filtration systems for water treatment » Part C: An electroflotation plant for single families and institutions. In: *Future of Water & Reuse: Proceedings of the Water Reuse Symposium III San Diego*,

- California, USA, AWWA Research Foundation: 125 (1985)1 - 1264.
- [43] H.J Schulze « Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation », Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [44] M.Tir «Traitement des émulsions d'huile de coupe par floculation-électroflottation et électrocoagulation : étude comparative », Mémoire de magister, Centre universitaire de Médéa, 2001.
- [45] S.Aoudj « Etude de l'efficacité d'un couplage électroflottation-electrochloration dans le traitement des effluents industriels», Mémoire de magister, Université Saad Dahlab, Blida, 2006.
- [46] J.Rubio, M.L.Souza, R.W.Smith «Overview of flotation as a wastewater treatment technique», *Miner.Eng.*, 15 (2002) 139-155.
- [47] J.C.Boeglin «Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble », *Techniques de l'ingénieur*, G1270.
- [48] D.R.Ketkar, R.Mallikarjunan, S.Venkatachalam « Electroflotation of quartz fines » , *Int.J.Miner.Process.*, 31 (1991) 127-138.
- [49] A.Y.Hosny « Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique », *Sep.Purif.Technol.*, 6 (1996) 9-17.
- [50] N.K.Khosla, S.Venkatachalam, P.Somasundaraq « Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation », *J.Appl.Electrochem.*, 21(1991) 986-990.
- [51] T.C.Chuang, C.J.Huang, J.C.Liu « Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation», *J. Environ. Eng.*, 128 (2002) 974–980.
- [52] M.Bayramoglu, M.Eyvaz, M.Kobyas «Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation», *Chem.Eng.J.*, 128 (2007)155–161.
- [53] M.Y.Mollah, P.Morkovsky, J.A.G.Gomes, M.Kesmez, J.R.Parga, D.L.Cock « Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation »,

- J.Hazard.Mater., 114 (2004) 199–210.
- [54] N.Drouiche, S.Aoudj, M.Hecini, N.Ghaffour, H.Lounici, N.Mameri « Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes – characteristics of products », J.Hazard.Mater., 169 (2009)65-69.
- [55] N. Daneshvar, A.Oladegaragoze, N.Djafarzadeh « Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation:An investigation of the effect of operational parameters » , J.Hazard.Mater., B129 (2006) 116–122.
- [56] O.Yahiaoui, H.Lounici, A.Pauss, N.Mameri, N.Abdi, N.Drouiche, N.Ghaffour « Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes » ,Chem.Eng.Process. : Process Intens, 50 (2011) 1 37-41.
- [57] İ.A.Sengil, M.Özacar « The decolorization of C.I. reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes », J.Hazard.Mater., 161(2009) 1369-1376.
- [58] Q.Zuo, X.Chen, W.Li, G.Chen « Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water », J.Hazard.Mater., 159 (2008) 452-457.
- [59] I.Arslan-Alaton, I.Kabdasli, D.Hanbaba, E.Kuybu « Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminium and stainless steel electrodes » , J.Hazard.Mater., 150 (2008) 166-173.
- [60] G.Mouedhen, M. Feki, M.De Petris-Wery, H.F.Ayedi « Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena », J.Hazard.Mater., 168 (2009) 983–991.
- [61] V.Pallier « Elimination de l’Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d’Eaux Faiblement Minéralisées», Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [62] D.A.Skoog, D.M.West, F.James Holler « Chimie analytique », Edition De Boeck,

Bruxelles, 2003.

- [63] K.Bensadok, N.El hanafi, F.Lapique « Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and T_i/P_t electrodes systems », Desalination, 280(2011) 244-251.
- [64] J.Rodier «L'analyse de l'eau », 8^{ème} Edition Dunod, Paris, 1996.
- [65] M.Pourbaix «Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C », Edition Gauthier-Villars, Paris, 1963.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Opérations de traitement de surface des plaquettes de silicium.....	14
Figure 1.2	Toxicité de différentes espèces présentes dans les rejets du process photovoltaïque.....	15
Figure 1.3	Cas de personnes atteintes de fluorose dentaire.....	18
Figure 1.4	Cas de personnes atteintes de fluorose osseuse.....	19
Figure 1.5	Diverses techniques de traitement pour l'élimination des fluorures.....	20
Figure 1.6	Schéma du processus actuel pour traiter l'effluent à l'UDTS.....	21
Figure 2.1	Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale.....	23
Figure 2.2	Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	24
Figure 2.3	Différentes étapes de la coagulation.....	25
Figure 2.4	Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la flottation.....	26
Figure 2.5	Différents types de connexion.....	28
Figure 2.6	Mécanismes bulle-particule en aéroflottation.....	30
Figure 3.1	Configuration du réacteur utilisé.....	34
Figure 3.2	Dispositif expérimental.....	35
Figure 4.1	Effet du temps sur la précipitation à la chaux.....	40
Figure 4.2	Effet du temps d'électrolyse.....	42
Figure 4.3	Effet de l'intensité de courant.....	43
Figure 4.4	Effet du pH initial.....	45
Figure 4.5	Evolution du pH.....	47
Figure 4.6	Effet de la nature de l'électrolyte.....	49

Figure 4.7	Effet de la concentration de l'électrolyte.....	51
Figure 4.8	Solution au début de traitement d'EC/EF, avec apparition de couleur orange.....	53
Figure 4.9	Solution pendant le traitement d'EC/EF, avec apparition de couleur verte.....	53
Figure 4.10	Solution en fin de traitement EC/EF, avec apparition de la clarification.....	54
Figure 4.11	Solution clarifiée après traitement EC/EF.....	54
Figure B.1	Courbe d'étalonnage pour la mesure des fluorures.....	61
Figure B.2	Dispositif expérimental pour l'analyse des fluorures.....	61
Figure D.1	Diagramme de Pourbaix pour les espèces de fer à 25°C.....	64
Tableau 1.1	Exemple type des principales caractéristiques d'un rejet PV à l'UDTS.....	15
Tableau 1.2	Propriétés physiques du fluor.....	16
Tableau 1.3	Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C.....	17
Tableau 1.4	Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine.....	18
Tableau 1.5	Comparaison des normes concernant les limitations de concentration en fluor dans l'eau potable.....	19
Tableau 2.1	Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de leur production.....	31
Tableau 3.1	Réactifs utilisés avec leurs destinations.....	36
Tableau 4.1	Conditions opératoires de la précipitation.....	40

SOMMAIRE

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	3
SOMMAIRE.....	4
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	9
1. REJETS DE L'INDUSTRIE PHOTOVOLTAÏQUE	
1.1 Introduction.....	12
1.2 Rejets de l'industrie photovoltaïque.....	12
1.3 Différentes opérations de traitement de surfaces des plaquettes de silicium.....	13
1.4 Caractéristiques de l'effluent à traiter.....	14
1.4.1 Toxicité des rejets du process photovoltaïque.....	15
1.5 Chimie du fluor et des ions fluorures	16
1.5.1 Généralités	16
1.5.2 Propriétés de l'ion fluorure	16
1.5.3 Solubilités des composés fluorés	17
1.5.4 Effets et nuisances	17
1.5.5 Réglementation.....	19
1.6 Quelques méthodes de traitement des eaux potables et des eaux résiduaires.....	20
1.6.1 Précipitation à la chaux et aux sels de calcium.....	20
1.6.2 Coagulation – Flocculation aux sels d'aluminium.....	21
1.6.3 Méthode de traitement actuelle au niveau de l'UDTS.....	21
2. ELECTROCOAGULATION ET ELECTROFLOTTATION	
2.1 Electrocoagulation... ..	22

2.1.1	Coagulation-floculation	22
2.1.2	Colloïdes	22
2.1.2.1	Définition	22
2.1.2.2	Théorie de la double couche	22
2.1.3	Le procédé d'électrocoagulation	23
2.1.3.1	Historique du procédé	23
2.1.3.2	Principe du procédé	24
2.1.3.3	Mécanisme d'électrocoagulation	25
2.1.3.4	Réactions aux électrodes et dans la solution	26
2.1.3.5	Les différents types de connexions électriques	27
2.1.3.6	Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation	28
2.2	Electroflottation	29
2.2.1	Notion de la flottation.....	29
2.2.2	Mécanisme de la flottation	29
2.2.3	Différentes techniques de flottation	31
2.2.4	Principe de l'électroflottation	31
2.2.5	Avantages de l'électroflottation.....	32
3.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
3.1	Matériels	33
3.1.1	Description de la configuration du réacteur utilisé	33
3.1.2	Dispositif expérimental.....	34
3.1.3	Produits utilisés	36
3.2	Méthodes analytiques et procédures	37
3.2.1	Analyse potentiométrique des fluorures	37
3.3	Préparations des solutions synthétiques	37
3.4	Démarche expérimentale	38
4.	RESULTATS ET DISCUSSION	
4.1	Introduction	39
4.2	Estimation du temps de précipitation	39
4.3	Estimation du temps d'électrolyse	41
4.4	Effet de l'intensité de courant	42

4.5 Effet du pH initial	45
4.6 Evolution du pH pendant l'EC	46
4.7 Effet de la nature de l'électrolyte support.....	48
4.8 Effet de la concentration de l'électrolyte support.....	50
4.9 Observations visuelles pendant l'EC/EF.....	52
CONCLUSION GENERALE	56
APPENDICES	
A : Liste des symboles et abréviations.....	58
B : Courbe d'étalonnage	60
C : Electrode spécifique au fluorure.....	62
D : Diagramme de Pourbaix.....	64
REFERENCES.....	65