

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

Département de Génie des procédés



**THÈSE DE DOCTORAT**

Spécialité : Génie des procédés

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ ÉLECTROLYTIQUE POUR LE TRAITEMENT  
DES EAUX RÉSIDUAIRES DE L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS :  
MÉCANISMES ET MODÉLISATION

Par

Salaheddine AOUDJ

Devant le jury composé de:

M.W. Naceur	Professeur, Université de Blida 1	Président
N. Moulai-Mostefa	Professeur, Université Yahia Fares de Médéa	Examineur
H. Lounici	Professeur, Université Mohand Oulhadj de Bouira	Examineur
D. Abdessemed	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
N. Drouiche	Maître de recherches, CRTSE, Alger	Invité
A. Khelifa	Professeur, Université de Blida 1	Rapporteur

Blida, juin 2015

## Résumé

Les effluents fluorés constituent une classe importante dans les rejets de l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont générateurs d'une toxicité due aux fluorures mais aussi à d'autres polluants. Les techniques électrochimiques sont d'excellents candidats pour faire face à cette pollution. Dans le présent travail, l'électrocoagulation et l'électroflottation sont utilisées, intégrées ou combinées en fonction de la complexité du rejet. Le nouveau procédé intégré EC/EF présente une bonne efficacité pour l'élimination à la fois des fluorures et de la turbidité. Un temps d'électrolyse de 120 min, une intensité de courant de 640 mA et un pH initial de 7 ont permis d'obtenir des taux d'élimination de l'ordre de 89 % pour les fluorures et 84 % pour la turbidité. L'utilisation du procédé combiné EC-EF avec l'introduction d'une nouvelle anode hybride Fe-Al s'avère très efficace pour le traitement des rejets contenant Cr(VI) et fluorures tout en assurant une bonne clarification. Dans les meilleures conditions (anode hybride : 2Fe-2Al,  $\text{pH}_0$  : 3,  $I_{EC}$  : 500 mA,  $[\text{NaCl}]$  : 0,025 M et un temps de traitement de 180 min.), les taux d'élimination obtenus du Cr(VI), des fluorures et de la turbidité sont respectivement de 99,7%, 82,7% et 84,4 %. Les boues produites ont été caractérisées par IRTF, DRX et MEB/EDX. Le procédé combiné EC-EF utilisant l'anode hybride Fe-Al a été également appliqué pour le traitement d'un rejet complexe et turbide contenant fluorures, SDS et  $\text{NH}_4^+$ . Dans les meilleures conditions (anode hybride : 2Fe-2Al,  $\text{pH}_0$  : 7,  $I_{EC}$  : 500 mA,  $[\text{NaCl}]$  : 0,05 M et un temps de traitement de 360 min.), les taux d'élimination correspondants sont de 88,4%, 97,3%, 91,6% et 83,7 % pour les fluorures, le SDS, le  $\text{NH}_4^+$  et la turbidité respectivement. La conception de la cellule, la nature des électrodes, le pH initial, l'intensité du courant et la présence des anions sont des facteurs déterminants pour ces différents procédés.

## Abstract

HF effluents are among the main classes in semiconductor industry wastewaters. HF effluent toxicity is due to the presence of fluoride ions and many existent contaminants. Electrochemical methods are excellent candidates for the remediation of such pollution. In the present work, electrocoagulation and electroflotation were used in integrated or combined fashions according to the waste complexity. The new integrated EC/EF seems to be a good solution for simultaneous removal of fluoride and turbidity. With 640 mA current intensity, initial pH of 7 and 120 min treatment time, the obtained removal efficiencies were 89 % and 84% for fluoride and turbidity respectively. In addition, combining EC and EF with the introduction of a hybrid anode Fe-Al looks to be very efficient for simultaneous removal of Cr(VI) and fluoride together with a clarification. In the best conditions (hybrid anode: 2Fe-2Al,  $\text{pH}_0$  : 3,  $I_{\text{EC}}$  : 500 mA,  $[\text{NaCl}]$  : 0,025 M and treatment time of 180 min.), the removal efficiencies were 99,7%, 82,7% and 84,4 % for Cr(VI), fluoride and turbidity respectively. The produced sludge was characterized by FTIR, XRD and SEM/EDS techniques. Furthermore, the combined EC-EF process using Fe-Al hybrid anode was applied for a mixed turbid wastewater containing fluoride, SDS and  $\text{NH}_4^+$ . In the best conditions (hybrid anode : 2Fe-2Al,  $\text{pH}_0$  : 7,  $I_{\text{EC}}$  : 500 mA,  $[\text{NaCl}]$  : 0,05 M and a treatment time of 360 min.), the corresponding removal efficiencies were 88,4%, 97,3%, 91,6% and 83,7 % for fluoride, SDS,  $\text{NH}_4^+$  and turbidity respectively. Cell design, electrode nature, initial pH, current intensity and presence of anions show to be the main parameters governing these processes.

## ملخص

تعتبر النفايات السائلة لحمض الهيدروفلوريك من بين أهم نفايات صناعة المواد نصف الناقلة، إذ تتسبب في التلوث لاحتوائها على أيونات الفلورايد وملوثات أخرى. من أجل القضاء على التلوث، تعتبر الطرق الكهروكيميائية من أحسن التقنيات. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو مزوجة أو ادماج الكهروتخثير و الكهروتعويم حسب درجة تعقيد النفايات. تم التوصل الى ان التقنية المدمجة EC/EF تتميز بنجاعة معتبرة للإقصاء المتزامن للفلورايد و العكارة، بتطبيق شدة تيار 640 ميلي أمبير وفي pH ابتدائي يقدر ب7، يمكن الحصول على نسبة إزالة تقدر ب 89 % للفلورايد و 84 % للعكارة خلال 120 دقيقة.

كما مكن مزوجة الكهروتخثير و الكهروتعويم (EC-EF) بواسطة ادخال مصعد هجين جديد Fe-Al من الحصول على نجاعة عالية في معالجة النفايات التي تحتوي على الفلورايد والكروم السداسي إضافة الى التصفية الجيدة. في أحسن الشروط (مصعد هجين  $2\text{Fe}-2\text{Al}$ ،  $\text{pH}_0=3$ ، شدة تيار الكهروتخثير 500 ميلي أمبير وزمن معالجة : 180 دقيقة) يمكن الحصول على نسب إزالة تقدر ب99,7%، 82,7% و 84,4% للكروم السداسي، الفلورايد و العكارة على التوالي. تم تحديد خصائص الوحل الناتج عن (EC-EF) بواسطة التقنيات التالية: FTIR, DRX, MEB/EDX.

إضافة الى هذا، تم تطبيق طريقة مزوجة الكهروتخثير و الكهروتعويم (EC-EF) ، المجهز بالمصعد الهجين Fe-Al على خليط من النفايات يحتوي على الفلورايد، SDS، الأمونية والعكارة. في أحسن الشروط (مصعد هجين  $2\text{Fe}-2\text{Al}$ ،  $\text{pH}_0=7$ ،  $[\text{NaCl}]=0,05$  مول / ل، شدة تيار الكهروتخثير 500 ميلي أمبير وزمن معالجة: 360 دقيقة) يمكن الحصول على نسب إزالة تقدر ب 88,4%، 97,3%، 91,6% و 83,7% للفلورايد، SDS، الأمونية و العكارة على التوالي.

تم إيجاد أنّ تركيب الخلية ، طبيعة الأقطاب، ال pH الابتدائي، شدة التيار الكهربائي، ونسبة الأملاح تعتبر أهم العوامل المؤثرة للطرق المدروسة.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) d'Alger. Je tiens à exprimer, en tout premier lieu, à Monsieur A. KHELIFA Professeur au Département de génie des procédés, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères d'avoir accepté de m'encadrer et de m'accueillir au sein de son équipe. Son esprit critique associé à une rigueur scientifique peu commune, m'ont permis de bénéficier d'un encadrement exemplaire. Je le remercie vivement pour ses précieux conseils et son encouragement tout au long de ma carrière.

Je remercie Monsieur M.W. NACEUR, Professeur à l'Université de Blida 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury, qu'il trouve ici le témoignage de ma haute considération et de mon profond respect.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'université Yahia Farès de Médéa, à Monsieur H. LOUNICI Professeur à l'université Mohand Oulhadj de Bouira et à Monsieur D. ABDESSEMED, Professeur à l'USTHB pour avoir accepté de faire partie du Jury et de bien vouloir juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur N. DROUCHE, maître de recherches au CRTSE, d'une part, pour avoir accepté de faire partie du Jury, et d'autre part, de sa disponibilité et sa précieuse aide dès mon arrivée au CRTSE.

Je souhaite également remercier M. N. GABOUZE Directeur du CRTSE et M. A. Keffous Directeur adjoint au CRTSE, qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin pour l'élaboration de ce travail. J'adresse mes vives remerciements à mes collègues du CRTSE : Lami, Hecini, Palaouane, Belkada, Boutouchent, Medjahed, Hamadas,

Larbi, Fathi, Hamdani, Rehab, Agroui, Chettat, Cheriet, Ouadjaout, Bouchelaghem et Hakem ainsi qu'à mes collègues au département de Génie des procédés : Hamitouche, Mehdaoui, Khadhraoui, Cheknane, Benattalah et Bahloul.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur D. Miroud, Maître de conférences à l'USTHB et à Monsieur R. Belkada, Chef de département à la DGRSDT pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la caractérisation et également à Monsieur M. Bendaoud, Enseignant à BIRINE pour les schémas.

Je témoigne ma reconnaissance à ma femme pour sa patience et ses encouragements dans les moments difficiles.

Je remercie du fond du coeur mes parents pour leur soutien infailible et grâce à qui j'ai pu arriver jusqu'ici, ainsi qu'à tous mes frères et sœurs, ma famille et mes amis.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	1
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIÈRES.....	6
Liste des illustrations graphiques et tableaux.....	10
INTRODUCTION.....	14

### CHAPITRE 1

#### EFFLUENTS FLUORÉS DE L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS

1.1. Industrie des semi-conducteurs.....	17
1.1.1. Le silicium .....	17
1.1.2. Applications industrielles du silicium.....	17
1.1.3. Élaboration des wafers.....	18
1.2. Eaux résiduaires de l'industrie des semi-conducteurs.....	18
1.3. Effluents fluorés issus de l'industrie des semi-conducteurs.....	23
1.4. Chimie et toxicité de quelques polluants rencontrés dans les effluents fluorés.....	24
1.4.1. Chimie et toxicité des fluorures .....	24
1.4.2. Chimie et toxicité du chrome (VI) .....	27
1.4.3. Chimie et toxicité du SDS .....	29
1.4.4. Chimie et toxicité de l'ammoniaque .....	29
1.5. Traitement des effluents fluorés issus de l'industrie des semi-conducteurs.....	31

### CHAPITRE 2

#### PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

2.1. Principes fondamentaux de l'électrolyse.....	33
2.2. Le procédé d'électrocoagulation .....	37

2.2.1. Principe du procédé de l'électrocoagulation.....	37
2.2.2. Aspects mécanistiques.....	40
2.2.3. Facteurs influençant l'électrocoagulation.....	45
2.2.4. Avantages et limitations du procédé d'électrocoagulation .....	48
2.2.5. Exemples d'application du procédé d'électrocoagulation.....	49
2.2.6. Défluoruration par électrocoagulation .....	49
2.3. Le procédé d'électroflottation .....	52
2.3.1. Principe de l'électroflottation.....	52
2.3.2. Facteurs influençant l'électroflottation.....	54
2.3.3. Applications de l'électroflottation.....	56
2.3.4. Avantages et limitations de l'électroflottation .....	57
2.4. Procédés d'électro-oxydation.....	58
2.4.1. Électro-oxydation directe.....	58
2.4.2. Électro-oxydation indirecte.....	59
2.4.3. Paramètres influençant l'électro-oxydation.....	60
2.5. Application du couplage et intégration des procédés électrolytiques dans le traitement des eaux .....	62

### **CHAPITRE 3**

#### **TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

3.1. Réactifs chimiques utilisés.....	66
3.2. Dispositifs et procédure expérimentale .....	67
3.2.1. Dispositif et procédure expérimentale du procédé d'électrocoagulation/électroflottation ( EC/EF).....	68
3.2.2. Dispositif et procédure expérimentale du procédé combiné d'électrocoagulation-électroflottation (EC-EF).....	70
3.3. Méthodes analytiques.....	73
3.3.1. Mesure du pH et de la conductivité.....	73
3.3.2. Mesure des fluorures.....	73
3.3.3 Mesure de la DCO.....	73



3.3.4. Mesure de la turbidité .....	74
3.3.5. Analyse du chrome (VI) .....	74
3.3.6. Analyse de l'ammonium.....	74
3.4. Caractérisation des boues.....	74
3.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	74
3.4.2. Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire .....	75
3.4.3. Diffraction des rayons X.....	75

## **CHAPITRE 4**

### **TRAITEMENT DES EFFLUENTS FLUORÉS PAR UN PROCÉDÉ INTÉGRÉ D'ÉLECTROCOAGULATION/ÉLECTROFLOTTATION**

4.1. Effet de la nature des électrodes et de leur arrangement sur la clarification.....	76
4.2. Effet du temps de traitement par EC/EF.....	78
4.3. Effet de l'intensité de courant.....	79
4.4. Effet du pH initial .....	81
4.5. Effet de la nature des anions.....	82
4.6. Effet de la concentration des chlorures.....	82
4.7. Effet de la concentration initiale des fluorures et de la turbidité initiale.....	85

## **CHAPITRE 5**

### **ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES ET DU CHROME (VI) PAR ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION**

5.1. Effet du temps de traitement par EC-EF .....	90
5.2. Effet de la nature du matériau anodique .....	91
5.3. Caractérisation de la boue produite.....	95
5.3.1. Caractérisation par spectroscopie IRTF .....	95
5.3.2. Caractérisation DRX.....	98
5.3.3. Caractérisation MEB-EDX .....	101

5.4. Effet du pH initial .....	103
5.5. Effet de l'intensité de courant.....	105
5.6. Effet de la nature de l'anion .....	107
5.7. Effet de la concentration des chlorures.....	107
5.8. Effet de la concentration initiale .....	109

## **CHAPITRE 6**

### **ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES, DU SDS ET DE L'AMMONIAQUE PAR ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION**

6.1. Effet du temps de traitement par EC-EF.....	114
6.2. Effet de la nature du matériau anodique .....	117
6.3. Effet du pH initial .....	119
6.4. Effet de l'intensité de courant.....	120
6.5. Effet de la nature de l'anion .....	121
6.6. Effet de la concentration des chlorures.....	124
6.7. Effet de la concentration initiale .....	125
CONCLUSION.....	128
APPENDICES.....	130
ABRÉVIATIONS.....	137
RÉFÉRENCES.....	139

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Croissance du cristal de silicium et préparation du wafer.....	19
Figure 1.2	Fabrication du semi-conducteur.....	20
Figure 1.3	Assemblage et emballage du semi-conducteur.....	21
Figure 1.4	Distribution des espèces des fluorures en fonction du pH et de $\log a_{F^-}$ .....	25
Figure 1.5	Diagramme de la répartition des espèces de Cr(VI) relatif à la concentration molaire en fonction du pH.....	28
Figure 1.6	Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome/eau à 25 °C.....	28
Figure 1.7	Structure chimique du dodécylsulfate de sodium.....	29
Figure 1.8	Effets du pH et de la température sur la distribution de l'ammoniac et de l'ion ammonium dans l'eau.....	30
Figure 2.1	Les différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	34
Figure 2.2	Tension de la cellule électrochimique.....	36
Figure 2.3	Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	39
Figure 2.4	Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium.....	40
Figure 2.5	Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3(s)$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires.....	43
Figure.2.6	Diagramme de Pourbaix du système Al-H <sub>2</sub> O à 25°C.....	43
Figure 2.7	Diagramme potentiel-pH du fer avec une concentration en fer de $10^{-2}$ mol/L.....	45
Figure 2.8	Schéma du principe de l'électroflottation.....	53
Figure 2.9	Schéma d'élimination des polluants dans le procédé électrochimique d'oxydation.....	59
Figure 2.10	Schéma du dispositif expérimental utilisé par Linares-Hernández <i>et al.</i> ....	62
Figure 2.11	Schéma du dispositif expérimental utilisé par Zuo <i>et al.</i> .....	63
Figure 2.12	Schéma du dispositif expérimental utilisé par Cotillas <i>et al.</i> .....	65
Figure 3.1	Schéma du dispositif expérimental du procédé EC/EF.....	69

Figure 3.2	Schéma du dispositif expérimental du procédé EC-EF.....	71
Figure 4.1	Évolution de la concentration des fluorures, de la turbidité et du pH en fonction du temps.....	79
Figure 4.2	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures et de la turbidité.....	80
Figure 4.3	Effet du pH initial sur l'élimination des fluorures et de la turbidité.....	83
Figure 4.4	Effet de la nature de l'anion sur l'élimination des fluorures et de la turbidité.....	84
Figure 4.5	Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination des fluorures et de la turbidité.....	86
Figure 4.6	Effet de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures et de la turbidité.....	87
Figure 5.1	Évolution du Cr (VI), des fluorures, de la turbidité et du pH en fonction du temps .....	90
Figure 5.2	Spectres IRTF des boues formés dans EC-EF.....	96
Figure 5.3	Spectres DRX des boues formées dans EC-EF.....	99
Figure 5.4	Spectres EDX et images MEB des boues formées dans EC-EF.....	102
Figure 5.5	Effet du pH initial sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures	104
Figure 5.6	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.....	106
Figure 5.7	Effet de la nature des anions sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.....	108
Figure 5.8	Effet de la concentration en NaCl sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.....	110
Figure 5.9	Effet de la concentration initiale sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.....	111
Figure 6.1	Évolution du SDS, des fluorures, de l'ammoniaque et de la turbidité et du pH en fonction du temps	115
Figure 6.2	Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la nature de l'anode.....	118
Figure 6.3	Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium,	

	et turbidité finale en fonction du pH initial.....	121
Figure 6.4	Concentration finale du SDS, des fluorures, de l'ammonium, de la turbidité en fonction de l'intensité de courant.....	122
Figure 6.5	Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la nature de l'anion.....	123
Figure 6.6	Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la concentration des chlorures.....	125
Figure 6.7	Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la concentration initiale.....	126
Figure A.1	Courbe d'étalonnage pour la détermination de la DCO sur Hach DR2500.....	131
Figure A.2	Corrélation entre DCO et concentration du SDS.....	132
Figure A.3	Courbe d'étalonnage pour le dosage des fluorures.....	134
Figure A.4	Courbe d'étalonnage pour le dosage du chrome (VI) .....	135
Figure A.5	Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions ammonium.....	136
Tableau1.1	Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs .....	23
Tableau.1.2	Solubilités de différentes formes des fluorures.....	25
Tableau1.3	Effet de la concentration en fluorures sur la santé humaine....	26
Tableau1.4	Comparaison des normes concernant les limites de concentration en fluorures dans l'eau potable.....	26
Tableau1.5	Comparaison des normes concernant les limites de concentration en fluorures dans rejets industriels.....	27
Tableau2.1	Quelques exemples d'application de l'électrocoagulation.....	50
Tableau3.1	Réactifs utilisés avec leurs formules, poids molaires et puretés respectifs.....	66
Tableau4.1	Effet de la configuration des différentes cellules sur	

	l'élimination des fluorures, la clarification et le pH final .....	77
Tableau5.1	Comparaison entre les différents matériaux anodiques dans le procédé EC-EF.....	91
Tableau6.1	Potentiels standards ( $E^0$ ) des couples rédox intervenant dans l'électro-oxydation de l'ammonium. ....	117

## INTRODUCTION

L'industrie des semi-conducteurs a connu une croissance phénoménale durant les dernières années. En 2012, le montant global relatif aux ventes dans le domaine des semi-conducteurs était estimé à 291,6 milliards de dollars. Ce montant est passé à 305,6 milliards de dollars en 2013, soit un taux de croissance de 4,8% [1,2]. Les semi-conducteurs sont largement utilisés dans la production des ordinateurs, produits électroniques, cellules photovoltaïques, équipement de communication, équipement médical, etc.

De multiples opérations successives, délicates et sophistiquées interviennent dans les processus de fabrication des wafers semi-conducteurs, on peut citer décapage, gravure, lavage, métallisation, dopage, etc. Plus de 200 types de composés organiques et inorganiques peuvent être utilisés incluant acides, bases, solvants, détergents, et autres [3]. En plus, ces processus requièrent beaucoup d'eau pure pour les tâches de nettoyage et de rinçage des wafers. Ainsi, cette industrie est considérée parmi les plus consommatrices d'eau pure [1]. Par conséquent, d'énormes quantités d'eaux résiduelles sont générées avec des concentrations élevées en polluants divers. Ces eaux résiduelles sont, généralement, de trois types : de décapage acide-base, de polissage mécano-chimique et des effluents des bains fluorés.

Les effluents fluorés sont considérés comme le principal rejet acide dans les eaux résiduelles des semi-conducteurs [4]. Selon une étude de l'Association de l'Industrie des Semi-conducteurs [5], le rejet de l'acide fluorhydrique (HF) est classé en première position en matière de nuisance, avec 40 % du total des contaminants dangereux générés par ce secteur. L'HF est un réactif incontournable dans la fabrication des semi-conducteurs, il est utilisé de façon intensive dans les opérations de décapage et de nettoyage de silicium [4]. En fonction du protocole du process, l'HF peut être utilisé pur, à différentes concentrations (1-49%), ou en mélange avec d'autres produits chimiques tels que l'hydroxyde d'ammonium, l'acide chromique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, etc. Par conséquent, outre les fluorures, d'autres polluants peuvent surgir à de fortes proportions incluant ammoniacque, chrome, cuivre, EDTA et

autres [6]. Des concentrations en fluorures variant de 1000 à 3500 mg/L sont souvent rencontrées dans les effluents fluorés [7].

En pratique, le procédé le plus utilisé par les industriels pour le traitement des rejets fluorés acides est la précipitation en utilisant des sels à base de calcium, en particulier la chaux. Malgré sa grande efficacité et son prix bas, des concentrations résiduelles en dessus des normes sont souvent constatées (20 à 100 mg/L) [7]. La turbidité due principalement à la présence de la fluorine formée peut constituer une difficulté additionnelle. En plus, l'effluent traité renferme souvent d'autres polluants à des niveaux dépassant les normes. Un traitement d'affinage est alors nécessaire pour pallier à ces insuffisances. En général, on a recours à la coagulation-floculation comme traitement d'affinage, toutefois, ce traitement présente certaines limitations qui sont causées par la présence de sels métalliques, l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues générées [8].

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme source d'énergie, l'aspect non polluant et la facilité d'automatisation sont parmi les avantages qui ont poussé les scientifiques à opter pour les procédés électrolytiques comme de technologies concurrentielles et intéressantes. [9]. Ces techniques reposent sur des phénomènes électrochimiques combinés à d'autres phénomènes physiques dans l'objectif de traitement des effluents liquides. L'électroflottation (EF) s'est avérée fortement souple comparativement à la sédimentation et les autres techniques de flottation [10,11]. L'EF est efficace dans l'élimination aussi bien des particules colloïdales et émulsions [10] que certains polluants organiques [12]. En outre, l'électrocoagulation (EC) est parmi les technologies électrolytiques qui ont attiré beaucoup d'attention dans le traitement des eaux. Elle combine oxydation et réduction (directes et indirectes), adsorption sur floes d'hydroxyde métallique et flottation par les bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode [13]. Récemment, l'électrocoagulation a eu un succès remarquable en raison de sa capacité d'éliminer un large spectre de polluants incluant les polluants solubles ou colloïdaux, les métaux lourds, émulsions, colorants [8,10]. De plus, l'EC s'est montrée très efficace pour l'élimination des fluorures [14]. Dans la littérature, de nombreux travaux ont été dédiés à l'étude de l'EC comme alternative aux traitements classiques de coagulation des effluents fluorés [14-16]. Cependant, ces travaux se focalisent, souvent, sur les fluorures sans prendre en considération



les autres polluants. En plus, peu d'études ont mis l'accent sur la séparation des boues formées après le traitement EC.

L'objectif de ce travail est le traitement des effluents des bains fluorés issus du processus de fabrication des semi-conducteurs par des techniques électrolytiques. Étant donné la complexité variable des effluents fluorés, il est intéressant de mettre en œuvre les possibilités offertes par les procédés électrolytiques pour traiter les différents polluants par le choix des matériaux d'électrodes, leur arrangement, les conditions opératoires, etc. Dans le travail de recherche réalisé, des procédés électrolytiques adaptés et combinés, obtenus par intégration ou couplage des procédés de base (EC, EF) ont été appliqués pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants inorganiques et organiques tels que rencontrés dans les effluents HF réels.

Ce manuscrit est composé de six chapitres :

Le premier chapitre correspond à une revue de littérature relative à la problématique des rejets des semi-conducteurs. Un accent est mis sur les effluents fluorés vu leur omniprésence dans ce type de rejets.

Les procédés électrolytiques et leurs applications dans le traitement des eaux sont abordés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre comporte le détail des procédures expérimentales adoptées dans cette étude et les méthodes d'analyses utilisées.

Dans le quatrième chapitre, un nouveau procédé intégré (EC/EF) associant électrocoagulation et électroflottation en une seule cellule est mis au point pour le traitement d'un effluent HF ayant subi un prétraitement à la chaux.

Dans le cinquième chapitre, une nouvelle anode hybride a été caractérisée et appliquée dans un procédé combiné EC-EF pour le traitement d'un effluent turbide contenant à la fois fluorures et chrome hexavalent.

Dans le dernier chapitre, la nouvelle anode hybride a été appliquée dans le procédé combiné EC-EF pour le traitement d'un effluent turbide contenant à la fois des fluorures, un tensioactif (SDS) et des ions ammonium.

Une conclusion vient clore ce mémoire.

# CHAPITRE 1

## EFFLUENTS FLUORÉS DE L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS

### 1.1. Industrie des semi-conducteurs

La technologie des semi-conducteurs a connu un essor économique mondial considérable durant ces dernières décennies, et une tendance à la croissance est attendue pour les années futures. Le silicium est très largement utilisé dans cette classe d'industries.

#### 1.1.1. Le silicium

Le silicium (Si) est le second élément le plus présent sur terre (28% de l'écorce terrestre) après l'oxygène. Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : dioxyde de silicium (la silice  $\text{SiO}_2$ ) (sable, quartz, cristobalite, ...) ou d'autres silicates tels que les feldspaths, kaolinite. Au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, on a vu le silicium jouer un rôle important dans l'électronique avec les transistors, puis les silicones et les panneaux photovoltaïques. Le silicium est un élément insoluble dans l'eau, attaqué par l'acide fluorhydrique pur (HF) ou en mélange avec l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) [1]. Grâce à ses propriétés de semi-conducteur, le silicium a été à l'origine de la seconde génération de transistors et des circuits intégrés très présents dans nos équipements informatiques.

#### 1.1.2. Applications industrielles du silicium

Les applications industrielles du silicium se répartissent en trois secteurs principaux [17,18] :

- ▶ La métallurgie : les alliages notamment avec le fer, l'acier (ferro-alliages) et l'aluminium
- ▶ La chimie : les différentes formes de silicones
- ▶ Les semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques et l'électronique

### 1.1.3. Élaboration des wafers

La fabrication des wafers de silicium peut être regroupée en trois étapes :

- (1) Croissance et préparation du cristal de silicium
- (2) Fabrication du semi-conducteur ou wafer
- (3) Assemblage final et emballage

Après l'étape (1), le lingot de silicium va entrer dans un processus permettant de fabriquer des plaques (wafers) à partir desquelles seront produits les différents composants pour les différentes applications. Le processus de fabrication de semi-conducteur a toujours lieu dans une salle blanche. Il inclut les étapes suivantes : oxydation, lithographie, décapage, dopage et métallisation. Les figures de 1.1 à 1.3 représentent le schéma entier de la chaîne de fabrication du semi-conducteur à base de silicium [1].

La croissance des grains engendre le silicium en forme de lingots. Les lingots sont ensuite mis sous forme de wafers par des étapes de découpe. Les wafers subissent, alors, un polissage moyennant un slurry. Ensuite, les wafers subissent un nettoyage physique à l'eau ultra-pure suivi d'un nettoyage chimique. Les contaminants du wafer sont enlevés par immersion dans différents bains d'acides, bases et/ou solvants organiques. Afin de créer le composant désiré, des dopants sont introduits dans les wafers pour modifier la conductivité du silicium. Le dépôt des couches minces sur le wafer inclut dépôt chimique à vapeur, pulvérisation cathodique (sputtering) et oxydation. Le décapage fait, ensuite, intervenir deux méthodes, décapage humide et décapage à sec. Le premier implique l'emploi d'une séquence de différents réactifs chimiques (généralement acides), alors que dans le second, les wafers sont traités dans des chambres où on pompe des gaz. A ce stade, il faut signaler que le procédé de décapage humide est la source primaire des rejets du processus de fabrication du semi-conducteur.

### 1.2. Eaux résiduelles de l'industrie des semi-conducteurs

Le processus de fabrication des wafers de silicium est long et complexe. Il met en jeu des quantités importantes de produits chimiques et d'eau pour atteindre le degré de pureté nécessaire.

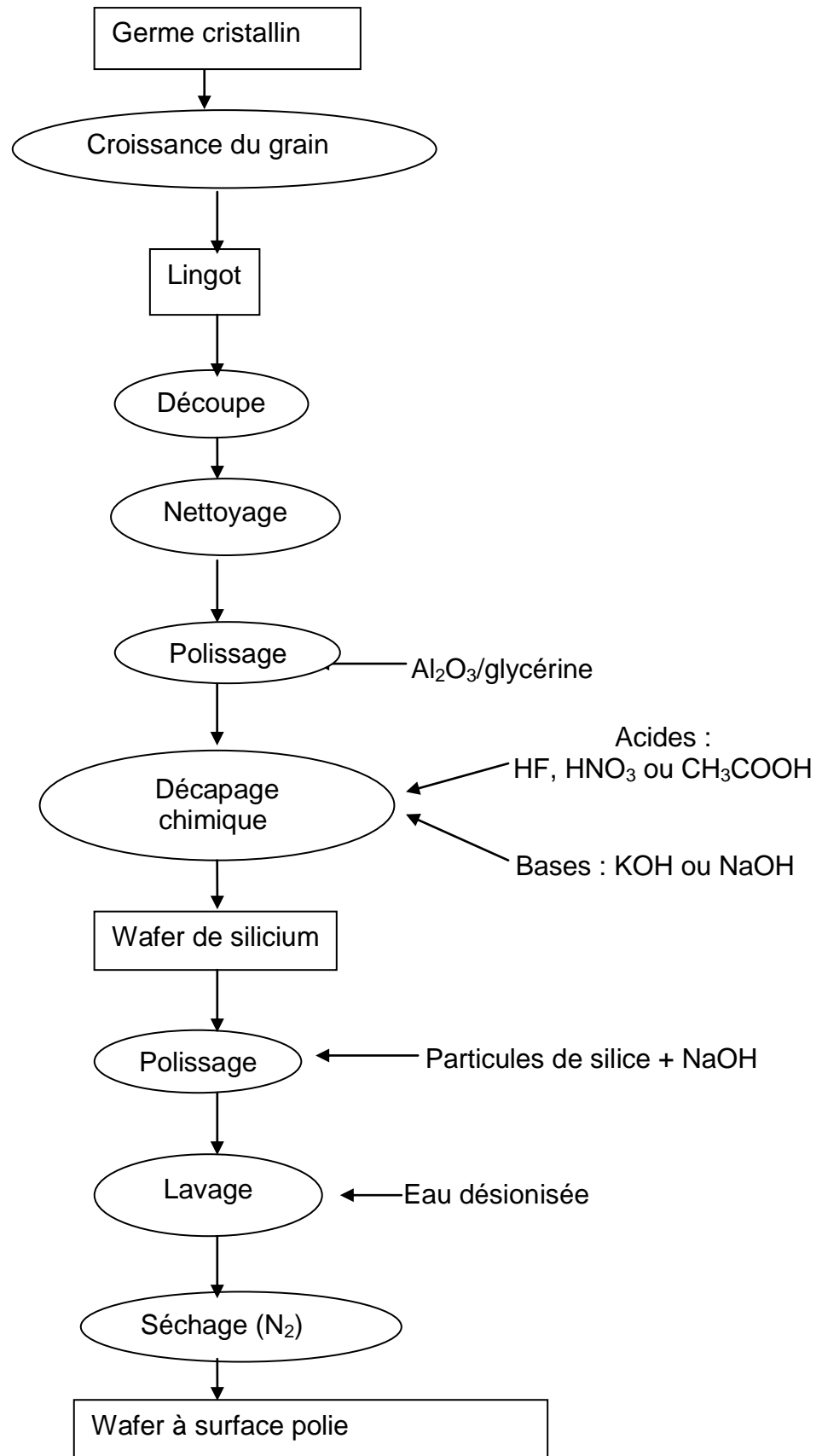


Figure 1.1 : Croissance du cristal de silicium et préparation du wafer [1]

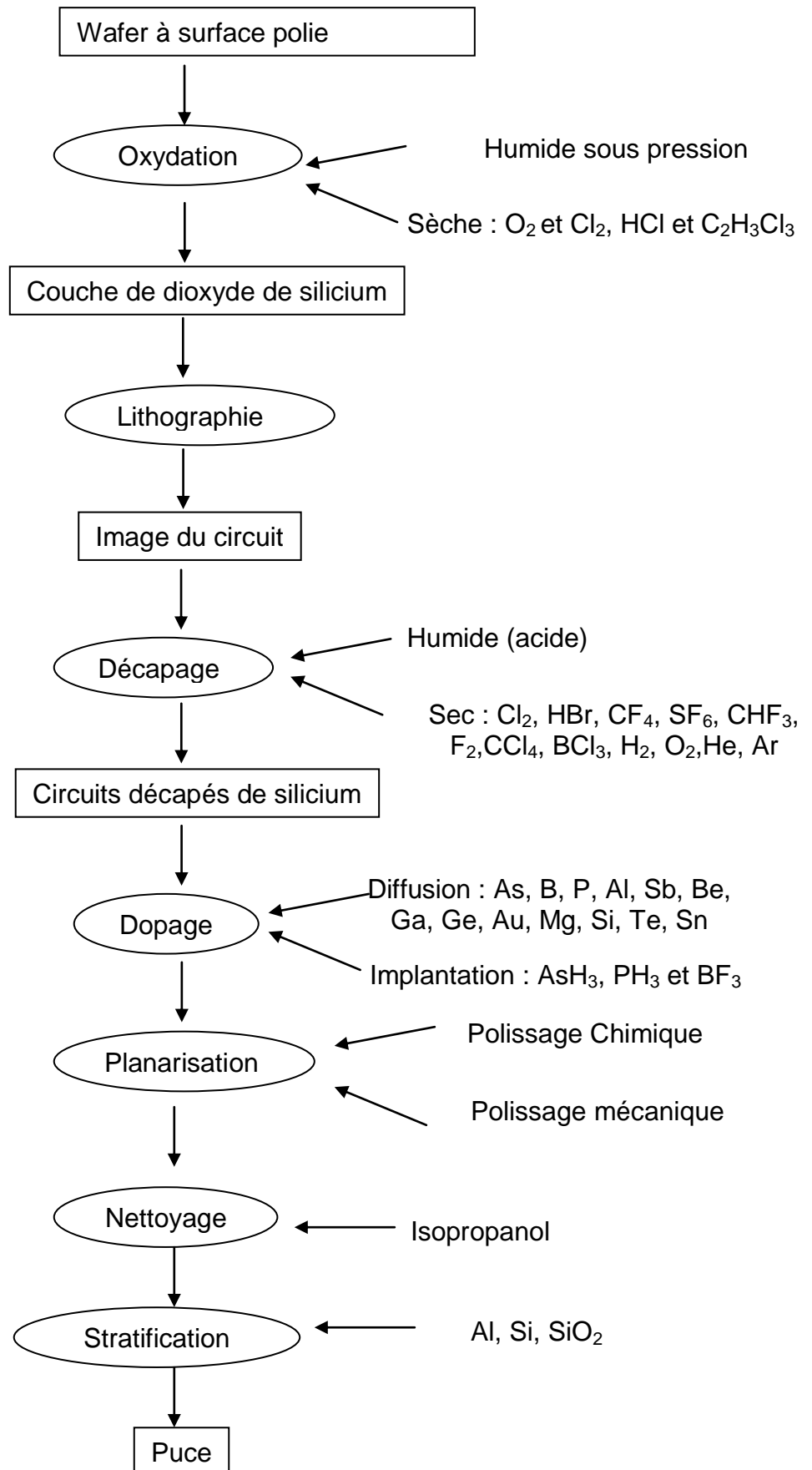


Figure 1.2 : Fabrication du semi-conducteur [1].

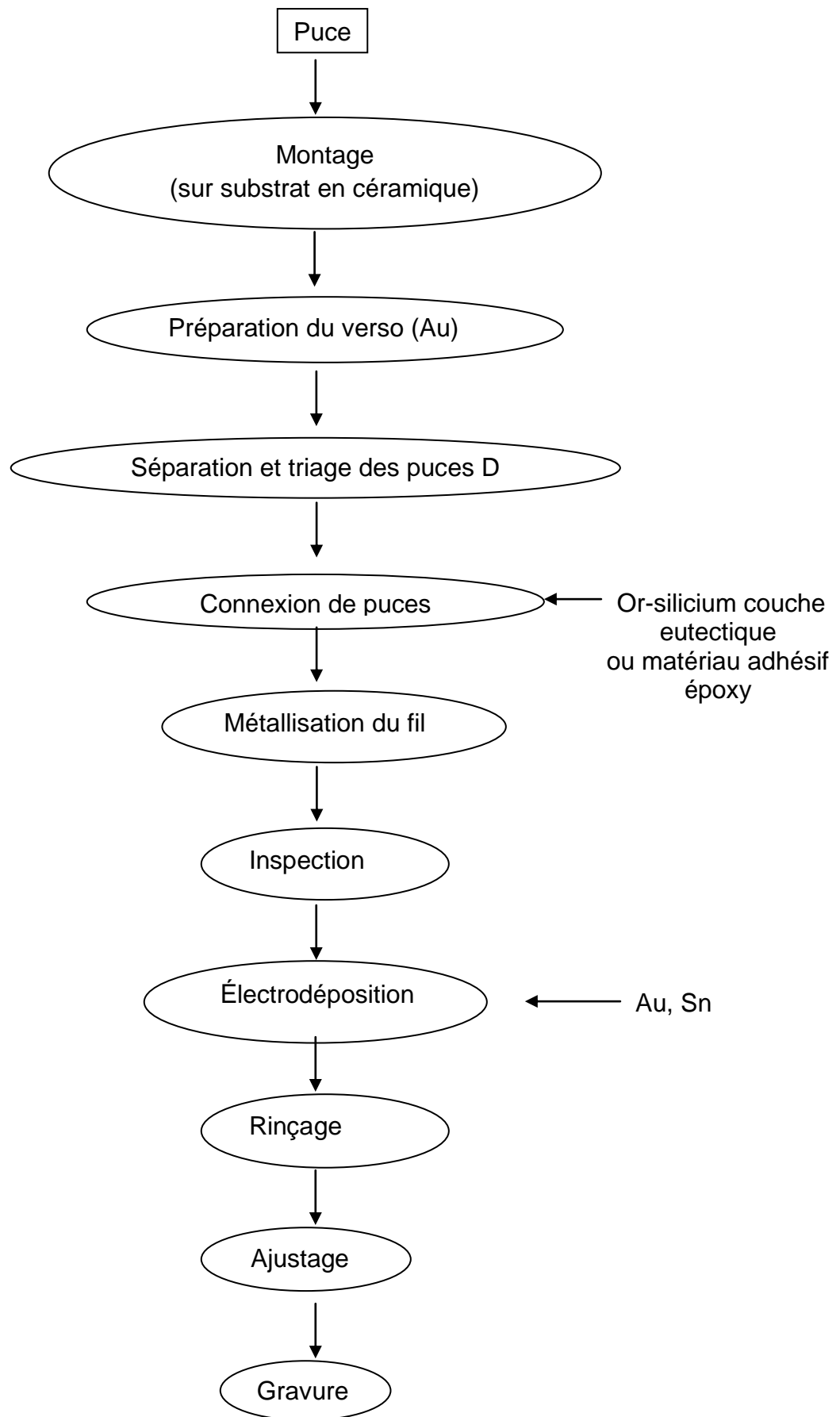


Figure 1.3 : Assemblage et emballage du semi-conducteur [1].

La chaîne de fabrication des semi-conducteurs a besoin d'importantes quantités d'eau hautement purifiée. Une usine de fabrication de wafers de 6 pouces qui produit 40000 wafers par mois, consomme de 7,57 à 11,35 millions de litres d'eau par mois, soit entre 18 et 27 litres d'eau par  $\text{cm}^2$  de silicium [19]. Une eau de qualité ultra pure est nécessaire pour le nettoyage des wafers. De part leur épaisseur (pouvant aller jusqu'à 32 nm), les circuits présents sur les wafers ne tolèrent pas les éléments minéraux contenus dans une eau de qualité courante. Les besoins en eau sont tellement importants que la production des semi-conducteurs est remise en question sur beaucoup de sites en raison des restrictions d'accès à l'eau. L'industrie des semi-conducteurs est également consommatrice de produits chimiques. Les données concernant l'emploi de produits chimiques dans le cadre de la chaîne de fabrication des semi-conducteurs sont difficiles à obtenir et varient sensiblement selon les sources. Toutefois, pour produire 1  $\text{cm}^2$  de puce électronique, on peut dégager une fourchette de 6 à 190 g de substances chimiques nécessaires en entrée, ainsi que de 1,2 à 160 g d'émissions de produits chimiques en sortie [20].

En somme, l'industrie des semi-conducteurs fait face à une consommation importante d'eau et par voie de conséquences, une quantité toute aussi importante d'effluents qui doivent être traités. Les effluents ont un impact potentiel sur la qualité de l'air, de l'eau, des sols et sur la santé des employés qui risquent de développer des maladies professionnelles [20]. Tous les produits employés lors du processus d'élaboration des wafers se retrouvent dans ces eaux usées : acides fluorhydrique, nitrique et sulfurique, arsenic, antimoine, chrome, phosphore, peroxyde d'hydrogène, boues de pâte à polir et même des résidus métalliques (cuivre par exemple) [1, 21,22]. Le tableau 1.1 présente un cas des contaminants qui peuvent exister dans ces effluents [1]. Devant les pressions imposées par la réglementation environnementale, ces eaux usées doivent être impérativement traitées.

En pratique, différentes classes de rejets peuvent être générées par l'industrie des semi-conducteurs. La répartition se fait selon leurs sources (bains épuisés, bains de rinçage), leurs concentrations, leur natures (acide, base) ou selon leurs compositions (effluents fluorés, effluents non fluorés) [23]. Généralement, ces eaux résiduaires sont séparées en trois types : effluents acide-

Tableau 1.1 : Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs [1].

Réactifs utilisés dans le process	Contaminants correspondants
Matériau d'interconnexion	$\text{Cu}^{2+}$ libre ou complexé, $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{WO}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
Matériau de barrière	Oxydes de tantale, de titane et oxynitriles
Abrasifs	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{CeO}_2$
Oxydants	Hydroxylamine, $\text{KMnO}_4$ , $\text{KIO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{NO}_3^-$
Acides forts et acides tampons faibles	$\text{HF}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , acide citrique
Bases fortes	$\text{NH}_3$ , $\text{OH}^-$
Composés organiques, dispersants/tensioacifs	Acide polyacrylique, sels d'ammonium quaternaires, sulfates d'alkyl
Inhibiteurs de corrosion	Benzotriazole, alkylamines
Agents complexants	EDTA, éthanolamines
Acides organiques	Poly-acrylique, oxalique, citrique, acétique, peroxy- acétique

base, effluents de polissage mécano-chimique et effluents des bains fluorés [7].

### 1.3. Effluents fluorés issus de l'industrie des semi-conducteurs

Le traitement des effluents fluorés est devenu un défi environnemental considérable ces dernières années, en raison de l'emploi intensif de l'acide fluorhydrique (HF) dans la fabrication de cellules à base de silicium. La capacité de l'HF à attaquer l'oxyde de silicium et à le transformer en composés solubles, est à la base de nombreuses applications pour le nettoyage et la gravure [21]. Il peut être utilisé seul à différentes concentrations (1%-49 %), ou en mélange avec une multitude d'autres produits chimiques tels que l'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$ , l'acide nitrique, l'acide chromique, etc. Les études montrent que les effluents fluorés sont de loin les plus importants. Selon un rapport de l'Association des l'Industrie des Semi-conducteurs [5], le rejet d'HF est classé en première position en matière de



nuisance, avec 40 % du total des contaminants dangereux générés par ce secteur. Des concentrations en fluorures variant de 1000 à 3500 mg/L sont souvent rencontrées dans les effluents fluorés [14-16].

#### 1.4. Chimie et toxicité de quelques polluants rencontrés dans les effluents fluorés

##### 1.4.1. Chimie et toxicité des fluorures

La principale forme des fluorures dissous dans l'eau est la forme ionique  $F^-$ . L'ion fluorure forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique. La figure 1.4 montre la distribution des espèces des fluorures en fonction du pH et de l'activité (exprimée en  $\log a_{F^-}$ ).

La toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leurs solubilités [24]. Le tableau 1.2 indique que le fluorure de sodium et le fluosilicate de sodium sont les plus solubles et peuvent diffuser dans les organismes animaux et végétaux, d'où leur toxicité plus importante. La fluorine ( $CaF_2$ ) et la cryolite  $Na_3AlF_6$ , presque insolubles, sont très stables et peu toxiques.

La présence d'ions fluorures en excès dans les eaux potables est 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 0,5 à 2 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C [26]. Les premières atteintes sont d'ordre esthétique avec des taches caractéristiques sur les dents (fluorose dentaire). Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observées lorsque l'eau contient plus de 4 mg/L. Le tableau 1.3 résume l'impact, à long terme, des fluorures [26].

Pour les plantes qui sont sensibles aux expositions de fluorures, même des concentrations faibles peuvent entraîner des dommages et gêner la croissance. Les animaux qui consomment des plantes contenant des fluorures peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme.

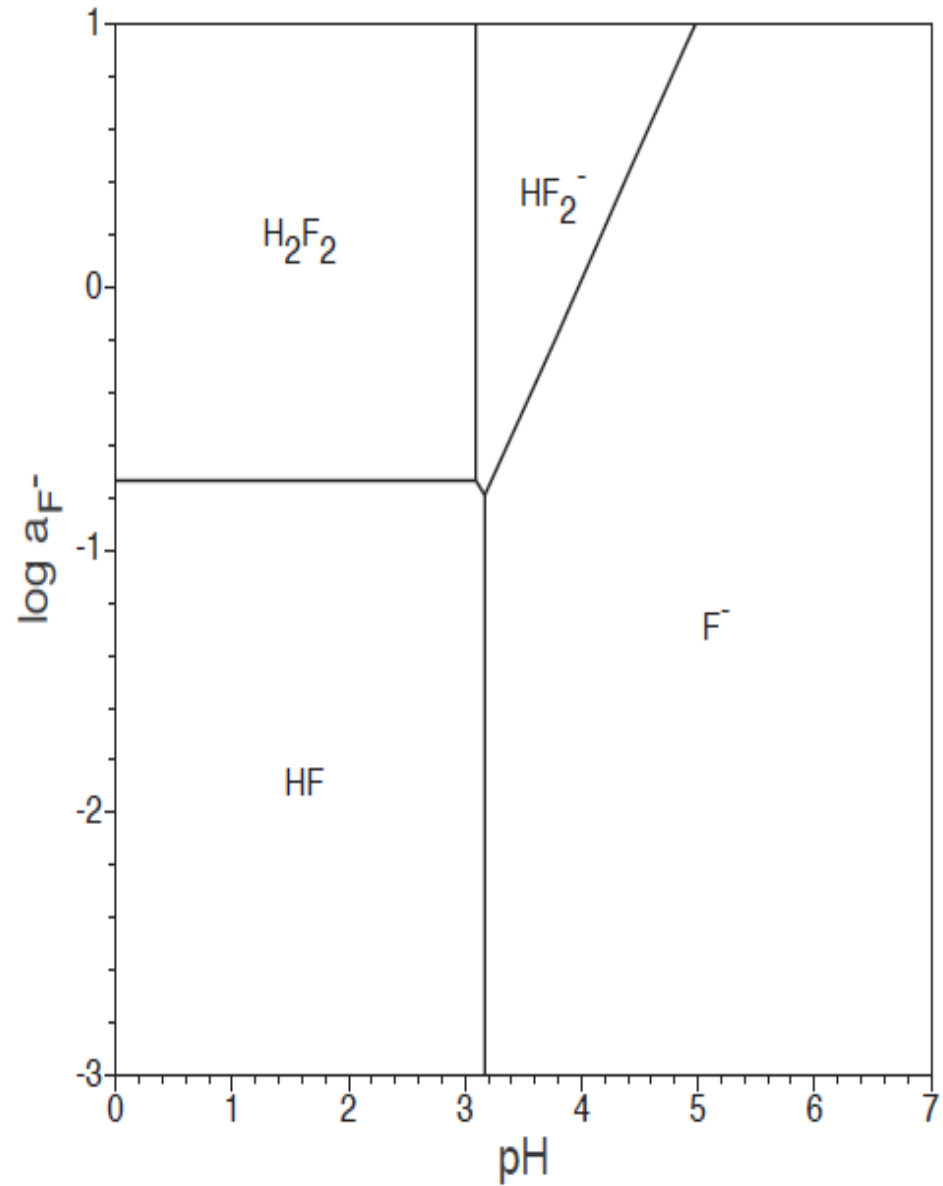


Figure 1.4 : Distribution des espèces des fluorures en fonction du pH et de  $\log a_{F^-}$ . [ 25 ].

Tableau.1.2 : Solubilités de différentes formes des fluorures [24].

Composé	Solubilité (g/100 mL d'eau)
NaF	4,20
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	0,759
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	0,039
$\text{CaF}_2$	0,001

Tableau .1.3 : Effet de la concentration en fluorures sur la santé humaine.

Concentration (mg/ L)	Effets
< 0,5	Déficiencia en fluor pour prévenir les caries dentaires
Entre 0,5 et 1,5	Dose optimale pour prévenir les caries
Entre 1,5 et 4	Risque de fluorose dentaire : taches sur l'émail
> 4	Risque de fluorose osseuse : douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations

Un animal exposé à des concentrations importantes des fluorures souffre de caries et dégradation des os. Trop de fluorures peuvent aussi perturber de développement des griffes [26].

Le risque sanitaire pousse donc à un contrôle de la concentration en fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine. En Algérie, la concentration des fluorures est fixée à 2 mg/L pour les eaux potables [27]. Cette limite est légèrement supérieure à la valeur guide établie par l'OMS. A titre de comparaison les différentes normes, selon les pays, sont présentées dans le tableau suivant [22] :

Tableau 1.4 : Comparaison des normes concernant les limites de concentration en fluorures dans l'eau potable.

Norme	Norme algérienne	Norme française	Norme européenne	Norme OMS
Valeur (mg/L)	2	1,5	0,7 – 1,5	1,5

Plusieurs pays considèrent les ions fluorures comme un élément à contrôler et fixent des teneurs limites dans les eaux de décharge (tableau 1.5) [27,28]. La réglementation en droit algérien par le décret exécutif n° 93–160 du 10 juillet 1993 (NA6377) en matière des rejets d'effluents liquides industriels fixe la concentration des fluorures à 15 mg/L [27].

Tableau 1.5 : Comparaison des normes concernant les limites de concentration en fluorures dans les rejets industriels.

Norme	Norme algérienne	Norme japonaise	Norme chinoise	Norme indienne	Norme polonaise
Valeur (mg/L)	15	5-15	10	10	20

#### 1.4.2. Chimie et toxicité du chrome (VI)

Il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valence. Les plus importants sont les composés de l'état II, de l'état III et de l'état VI. Cependant, seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état Cr(II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr(III) par oxydation. La forme hexavalente du chrome est la plus problématique; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le Cr(VI) existe en solution aqueuse seulement sous la forme d'oxyanions ou oxyacides. Selon le pH de la solution et la concentration de Cr(VI), on peut avoir les anions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), monochromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ), dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ou l'acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). En raison de leur toxicité et leur mobilité, ils constituent une menace potentielle pour la santé et l'environnement. Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné dans la figure 1.5. A des concentrations inférieures à 0,01 mol/L (520 mg/L),  $\text{CrO}_4^{2-}$  est l'espèce prédominante au delà de pH 6,5;  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  prédomine seulement si le pH est inférieur à 0,9 et  $\text{HCrO}_4^-$  prédomine dans l'intervalle intermédiaire de pH. Pour des concentrations totales de Cr(VI) supérieures à 0,01 mol/L,  $\text{HCrO}_4^-$  se polymérise pour former  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sous des conditions acides. Le Cr(III) est caractérisé par une faible solubilité et précipite facilement en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Sa toxicité est 1000 fois inférieure à celle du Cr(VI). Selon le diagramme de Pourbaix [29], la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est thermodynamiquement favorisée dans les conditions acides. La concentration en Cr(VI) dans les effluents industriels est strictement contrôlée avant tout

déversement dans le milieu naturel [30]. Le seuil de rejet de Cr(VI) est de 0,05 mg/L [31,32].

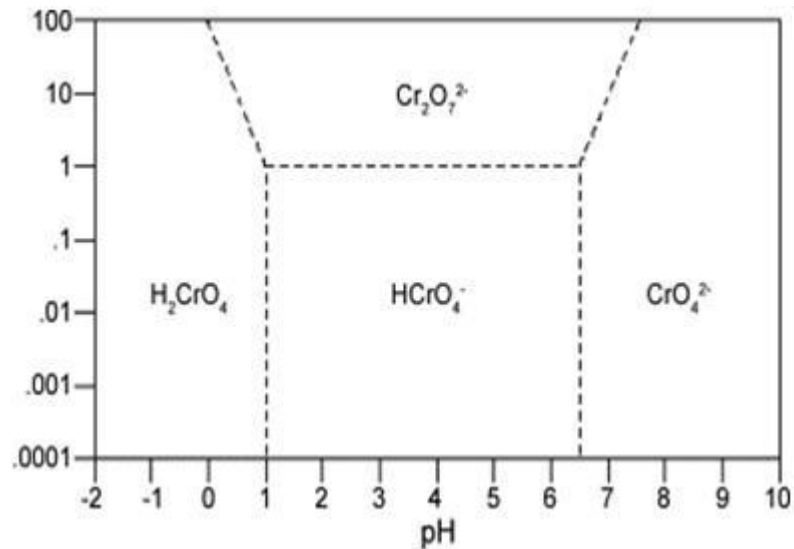


Figure 1.5 : Diagramme de la répartition des espèces de Cr(VI) relatif à la concentration molaire en fonction du pH [29].

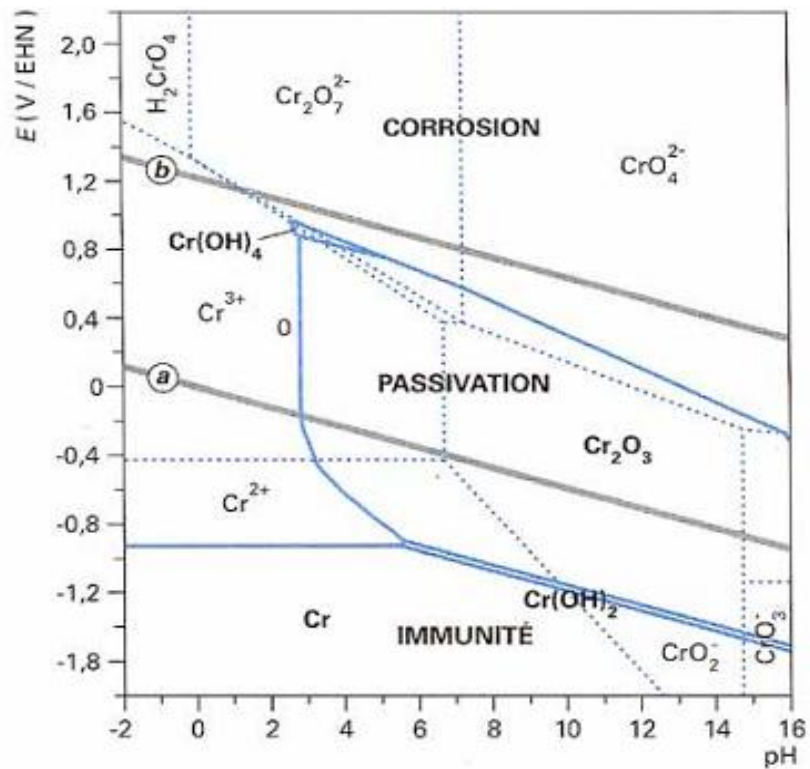


Figure 1.6 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome/eau à 25 °C [29].

### 1.4.3. Chimie et toxicité du SDS

Le dodécylsulfate de sodium (SDS) (figure 1.7), connu aussi sous l'abréviation (NaDS), est un tensioactif anionique utilisé comme détergent ou dispersant. Sa formule chimique est  $(C_{12}H_{25}OSO_3Na)$  et sa masse moléculaire est de 288,38 g/mol [33]. La solubilité du SDS est de 250 g/L à 20 °C. La concentration micellaire critique CMC du SDS varie avec le pH. La CMC est de près de 0,009 mol/L dans la gamme de pH entre 5 et 10.

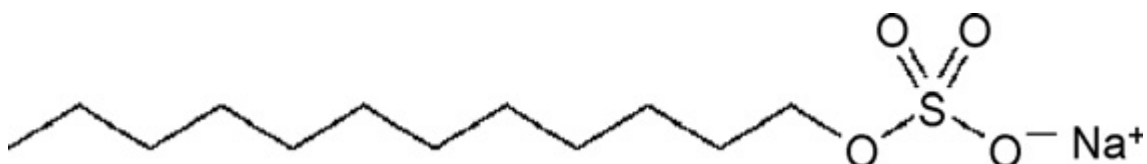


Figure 1.7 : Structure chimique du dodécylsulfate de sodium

Si le SDS n'est pas très toxique pour l'être humain, sa toxicité a été déterminée pour les organismes aquatiques [34]. Ainsi, pour les plantes aquatiques, le SDS peut avoir des effets nuisibles tels que la destruction du complexe chlorophylle- protéine, la mort de la cellule par endommagement de sa membrane et retard dans le métabolisme et la croissance [33]. Certaines autorités environnementales fixent des normes sévères pour les tensioactifs anioniques qui vont de 1 à 4 mg/L pour les eaux résiduaires [35,36].

### 1.4.4. Chimie et toxicité de l'ammoniaque

La forme chimique de l'ammoniaque dans l'eau consiste en deux espèces, la plus abondante d'entre elles est l'ion ammonium ( $NH_4^+$ ) et la moins abondante d'entre elles la molécule non dissociée et non ionisée ( $NH_3$ ). Le rapport entre ces deux espèces dépend aussi bien du pH de la solution que de sa température (figure 1.8). Chimiquement, l'ammoniaque se comporte comme une base relativement forte avec un  $pK_a$  allant de 9 à légèrement en dessus de 10 en fonction de la température et la force ionique. En général, le rapport entre l'ion ammonium et l'ammoniac non dissociée diminue de 10 fois pour une augmentation d'une unité de pH, et approximativement 2 fois pour une

augmentation de 10°C de température. Les deux espèces sont reliées par l'équilibre suivant :



La concentration totale de l'ammoniacque est la somme des concentrations  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$ . Dans les échantillons d'eau, c'est la concentration totale qui est analytiquement mesurée.

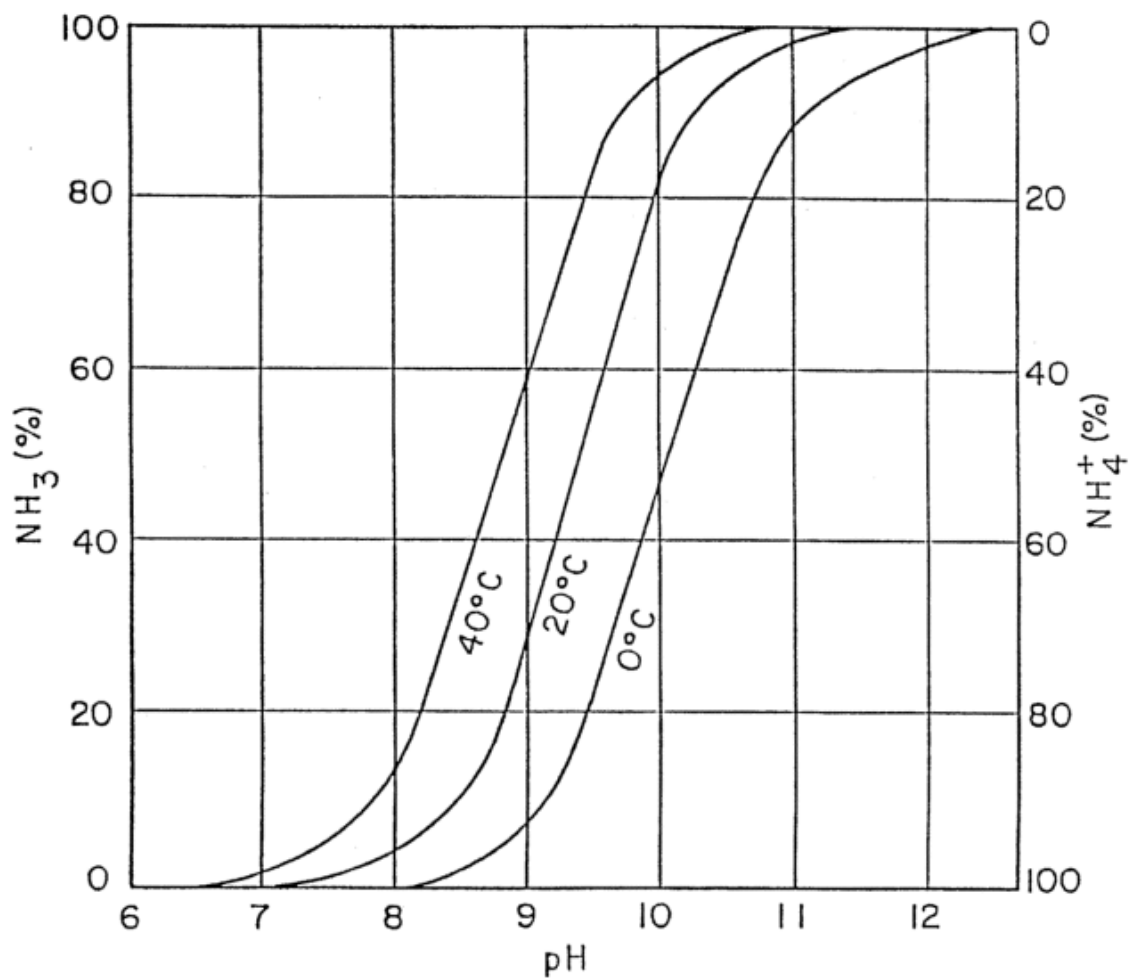


Figure 1.8 : Effets du pH et de la température sur la distribution de l'ammoniac et de l'ion ammonium dans l'eau [37].

L'ammonium est considéré comme l'un des polluants les plus importants. Il a des effets toxiques sur la vie aquatique mais aussi il favorise l'eutrophisation

dans les lacs et rivières [38]. La norme de décharge préconisée varie entre 10 et 20 mg/L [36,39].

### 1.5. Traitement des effluents fluorés issus de l'industrie des semi-conducteurs

Dans une usine de fabrication des semi-conducteurs, les stations d'épuration possèdent généralement une filière de traitement des rejets fluorés. Le traitement consiste en un traitement physico-chimique (précipitation, coagulation/floculation) suivi d'une séparation liquide/solide [23].

#### ➤ Précipitation/neutralisation en présence de calcium

Actuellement, le moyen le moins onéreux pour éliminer les fluorures issus de l'industrie des semi-conducteurs est la production du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) par addition de chaux ou un autre sel de calcium tel que le  $\text{CaCl}_2$ .



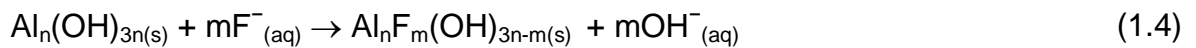
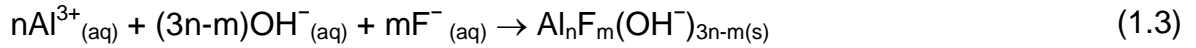
La quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de  $\text{CaF}_2$  qui est de l'ordre de 16 mg/L à 20°C soit 8 mg/L de  $\text{F}^-$  (Produit de solubilité de la fluorine :  $K_s (20^\circ\text{C}) = 4.10^{-11}$ ) [40,41]. En pratique, cette valeur n'est guère atteinte à cause de la force ionique élevée, la faible nucléation, etc [40]. En effet, des concentrations de 20 à 60 mg/L sont souvent enregistrées dans les filières de précipitation. Un autre problème est associé au procédé de précipitation qui est la difficulté de sédimentation des fines particules de  $\text{CaF}_2$  produites sans ajout de coagulant.

#### ➤ Coagulation aux sels d'aluminium

L'affinité des fluorures pour l'aluminium peut être utilisée de façon avantageuse lors du traitement des effluents fluorés. Les sels d'aluminium sont très souvent utilisés comme coagulants après la précipitation au calcium. Les sels



d'aluminium agissent comme absorbants ou coagulants pour l'élimination des fluorures [7,41]. La co-précipitation (Éq.1.3) ou l'adsorption (Éq.1.4) peuvent avoir lieu quand des quantités appropriées de sel d'aluminium sont rajoutées à la solution contenant des fluorures.



La coagulation permet d'abaisser la concentration des fluorures jusqu'à 5 mg/L ou moins. Cependant, l'emploi de grandes quantités de coagulants engendre une salinité plus élevée de l'effluent traité et la production de gros volumes de boues qui constituent les contraintes majeures de la coagulation [42].

➤ Séparation liquide/solide

Pour la séparation solide/liquide, la décantation des précipités est favorisée par l'ajout d'un flocculant de synthèse qui est généralement un polymère anionique. Une nette élimination de la turbidité peut être atteinte par un meilleur mélange du polymère avec les matières en suspension, mais sans aucun effet sur la concentration résiduelle en fluorures. La filtration est couramment associée, grâce à un filtre à bandes, à la décantation comme un traitement d'affinage [23].

## CHAPITRE 2

### PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Les techniques électrolytiques ont été largement développées comme options alternatives pour les traitements des eaux. L'avantage principal de ces procédés est leur compatibilité environnementale due au fait que le réactif principal, l'électron, est un réactif propre [43]. Plusieurs processus physiques et chimiques peuvent intervenir simultanément lors du traitement électrolytique d'un effluent (oxydation anodique, réduction cathodique, adsorption, flottation, etc.), lesquels contribuent dans la plupart des cas à une meilleure efficacité épuratoire comparativement aux techniques conventionnelles chimiques ou biologiques couramment utilisées [44]. Les procédés électrolytiques incluent électrocoagulation, électroflottation, électro-oxydation, électroréduction, électrodialyse, etc.

#### 2.1. Principes fondamentaux de l'électrolyse

##### i) Étapes de la réaction électrochimique

Pour rendre compte de ses vitesses de réactions, il faut considérer les différentes étapes qui interviennent lors d'une réaction électrochimique et qui sont présentées dans la figure 2.1. La vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière, de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode [45]. Cela implique, bien entendu, que la vitesse globale d'une réaction électrochimique est dépendante des cinétiques des réactions et des processus les plus lents, ces étapes étant alors qualifiées de cinétiquement limitantes. À chacune des étapes est associée, une surtension ; la somme des surtensions correspondant alors à la réaction électrochimique globale [45].

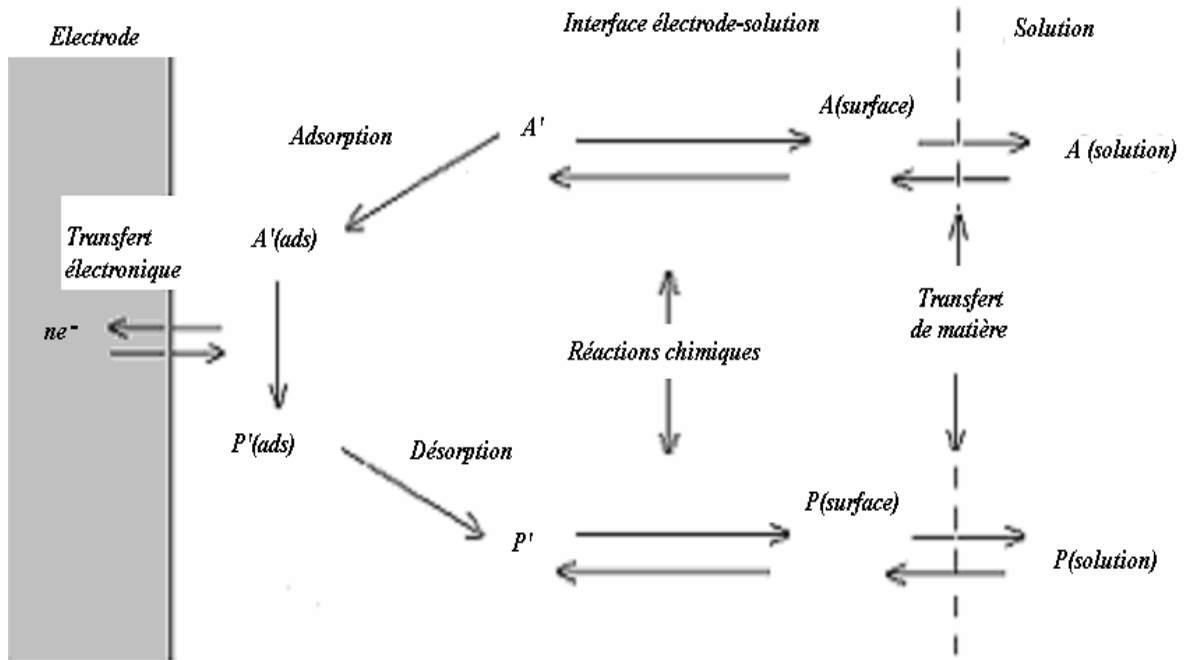


Figure 2.1 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique [45].

## ii) Loi de Faraday

La quantité de matière produite ou consommée par une réaction électrochimique  $m(g)$  est calculée par la loi de Faraday en fonction du courant  $I$  (A) circulant dans la cellule et la durée  $t$  (s) de l'électrolyse :

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (2.1)$$

Où  $M$  (g/mol) est la masse molaire de l'espèce considérée,  $n$  est le nombre des électrons échangés et  $F$  est la constante de Faraday.

On peut définir aussi le rendement faradique ( $\Phi$ ) qui est donné par l'équation suivante :

$$\varphi = \frac{m_{exp}}{m_{théo}} 100 \quad (2.2)$$

Où  $m_{exp}(g)$  est la masse expérimentalement produite et  $m_{théo}(g)$  est la masse théorique donnée par la loi de Faraday.

### iii) Tension de cellule

Lors de l'électrolyse, la tension électrique appliquée extérieurement à la cellule  $U_c$  est donnée par :

$$U_c = E_{0,a} - E_{0,c} + \eta_{Aa} + \eta_{Da} + |\eta_{Dc}| + |\eta_{Ac}| + R_s \cdot I \quad (2.3)$$

Où

- $E_{0,a}$  est le potentiel d'équilibre réversible de l'anode.
- $\eta_{Aa}$  est la surtension d'activation à l'anode qui est fonction de la densité de courant.
- $\eta_{Da}$  est la surtension de diffusion à l'anode résultant de la différence de concentration de l'espèce considérée entre l'anode et l'électrolyte.
- $\eta_{Dc}$  est la surtension de diffusion à la cathode générée par le gradient de concentration au voisinage de la cathode.
- $\eta_{Ac}$  est la surtension d'activation de la réaction électrochimique ayant lieu à la cathode.
- $E_{0,c}$  est le potentiel d'équilibre réversible de la cathode.

Le terme  $R_s I$ , représente la chute ohmique de la cellule. La chute ohmique transforme une partie de l'énergie électrique fournie en chaleur par effet Joule. Le terme  $R_s$  est la résistance de l'électrolyte. Dans le cas où les deux électrodes sont planes, parallèles et placées en vis-à-vis, à une distance  $d$  l'une de l'autre :

$$R_s = \frac{d}{A \cdot \kappa} \quad (2.4)$$

Où  $A$  est la surface active de l'électrode et  $\kappa$  est la conductivité de l'électrolyte.

### iv) Énergie et rendements d'électrolyse

En plus du rendement faradique, on peut définir un rendement énergétique. Ce rendement est défini par l'équation 2.5.

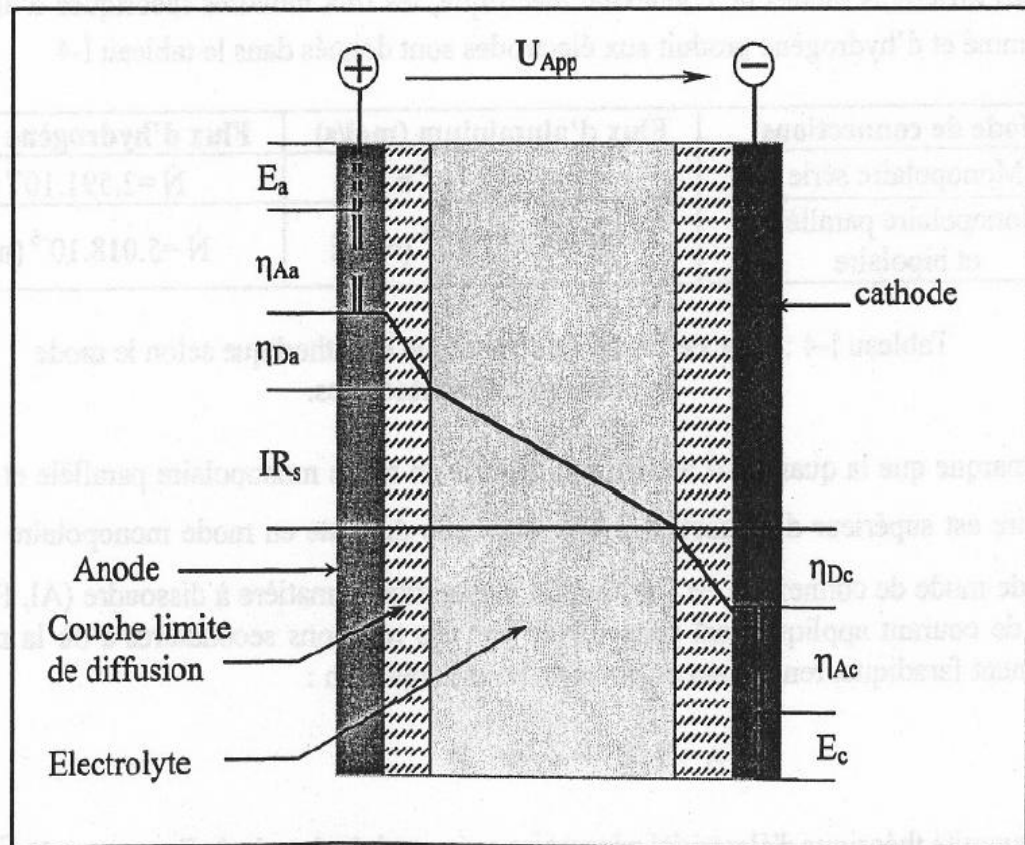


Figure 2.2 : Tension de la cellule électrochimique

$$\Phi_E = \frac{I_{\text{théorique}} \times U_0^0}{I_{\text{consommée}} \times U_c} = \Phi \frac{U_0^0}{U_c} \quad (2.5)$$

Où  $U_0^0$  est la tension minimale d'électrolyse et  $U_c$  est la tension réelle appliquée à la cellule. Cette différence de potentiel est proportionnelle à l'opposé de la somme des variations d'enthalpie libre des processus anodiques et cathodiques,  $\Delta G$ . Le facteur  $(-\Delta G/nFU_c)$  correspond à un rendement en tension,  $U_0^0/U_c$ , ce qui conduit à :

$$\Phi_E = \frac{-\Delta G}{nF \cdot U_c} \Phi \quad (2.6)$$

L'énergie électrique consommée en Watt heure, s'exprime en fonction de la tension réelle  $U_c$ , de l'intensité  $I$  et de la durée d'électrolyse considérée  $t$  :

$$E = UIt \quad (2.7)$$

## 2.2. Le procédé d'électrocoagulation (EC)

En 1909, Harries [46] a utilisé des électrodes en fer et en aluminium et du sel de cuivre pour le traitement des eaux usées urbaines. Depuis, plusieurs études sur l'électrocoagulation ont été menées. En 1947, Bonilla [47] a réalisé une comparaison économique entre le procédé de coagulation chimique et le procédé d'électrocoagulation. Il a montré que le procédé d'électrocoagulation peut être compétitif pour les petites installations. Pendant une vingtaine d'années, le procédé d'électrocoagulation a été freiné par le coût élevé d'investissement et la concurrence des procédés de traitement chimique, sans qu'il soit totalement abandonné. Il a commencé à regagner de l'importance avec les progrès des procédés électrochimiques et la réglementation sur les rejets devenue de plus en plus stricte.

L'intérêt de l'électrocoagulation ne cesse de croître depuis les années 1980. Plus récemment, plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et ont montré une efficacité élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. Aujourd'hui, on compte plusieurs installations d'électrocoagulation, dans plusieurs pays à l'instar de la France. Ces installations touchent principalement dans les industries du papier, traitement de surface et l'agroalimentaire. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration bien supérieur à celui des méthodes classiques par la diminution de demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO), carbone organique total (COT), matières en suspensions (MES), métaux lourds et de la coloration. Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est en partie dû à la relative diminution des coûts d'investissement et d'exploitation.

### 2.2.1. Principe du procédé de l'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation consiste à produire, *in situ*, des ions métalliques par la dissolution électrochimique d'électrodes sous l'effet d'un

courant électrique. Les cations métalliques produits permettent, dans une première étape, la coagulation et, dans une deuxième étape, la floculation des particules polluantes. La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation (figure 2.3).

Les électrodes sont généralement en alliages d'aluminium ou de fer. Ce procédé peut être installé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. L'effluent passe à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles est appliqué un courant continu. Les principales réactions à l'intérieur de la cellule sont des réactions électrochimiques [48].

Au cours d'un processus d'EC, trois principales étapes successives sont impliquées [49]:

- (a) formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode soluble ;
- (b) déstabilisation des particules de la suspension;
- (c) agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales et des émulsions a été décrit dans de larges étapes et peut être résumé comme suit :

1. La compression de la couche diffuse autour des espèces chargées, qui est réalisée par les interactions des ions produits par la dissolution de l'électrode

2. La neutralisation des charges des espèces ioniques présentes dans l'eau usée est provoquée par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode. Ces interactions réduisent la répulsion électrostatique inter-particules et favorisent les forces d'attraction de Van der Waals, ce qui provoque la coagulation.

3. Adsorption de particules colloïdales neutralisées sur les hydroxydes métalliques  $M(OH)_{3(s)}$  qui conduit à la formation de floccs . Une étape de floculation correspondant à l'agrégation des floccs, est généralement intégrée à la fin de la coagulation afin de former des floccs plus importants, d'une meilleure décantabilité [50] et susceptibles de piéger les colloïdes restants. La mise en application de l'ensemble de ces phénomènes constitue le principe global de la coagulation-floculation.

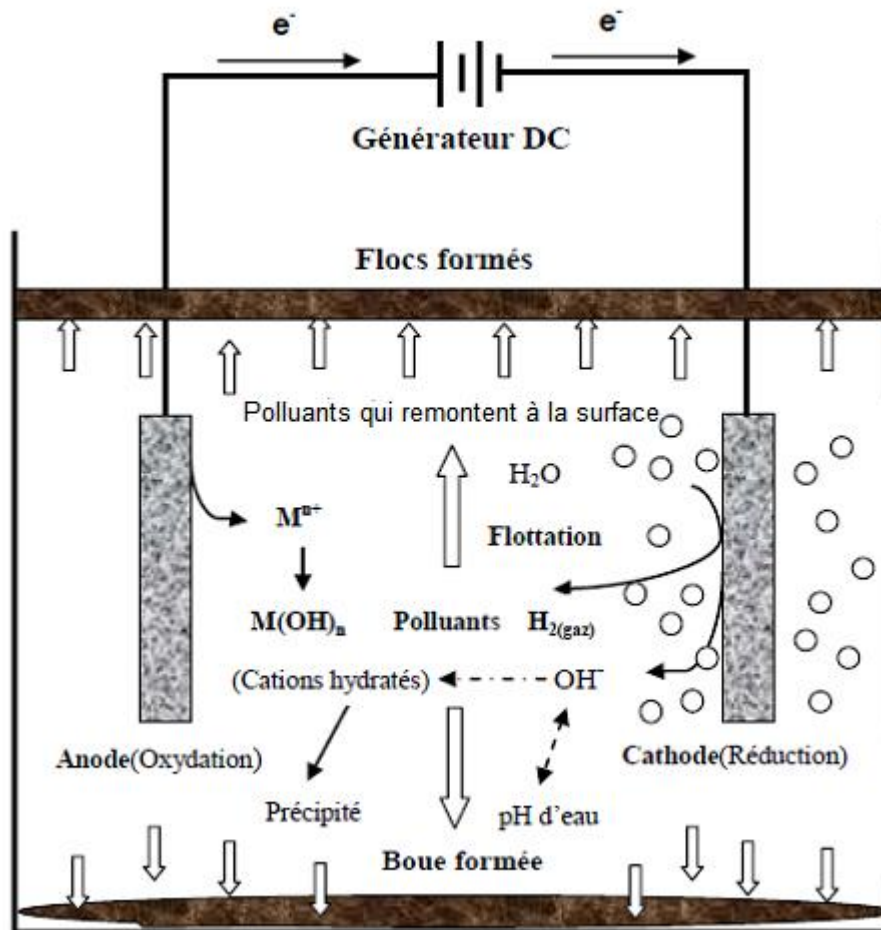


Figure 2.3 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [10].

Ainsi, Amirtharajah [51] propose un diagramme de coagulation-floculation de la matière organique avec du sulfate d'aluminium représentant différentes zones en fonction du pH et de la concentration en aluminium et correspondant à différents types de coagulation- floculation. Ce diagramme, présenté sur la figure 2.4, définit trois grandes zones :

- Zone de coagulation-floculation par neutralisation des charges (adsorption/déstabilisation) : cette zone définit le domaine d'application de la théorie originale de la coagulation où les colloïdes sont déstabilisés par annulation des charges, abaissement des énergies de répulsion et compression de la couche diffuse sous l'effet des espèces polycationiques de l'aluminium.
- Zone de coagulation-floculation par piégeage : dans cette zone les colloïdes sont piégés par recouvrement avec  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  et précipitent.
- Zone mixte : cette zone indique le domaine où peuvent coexister les deux



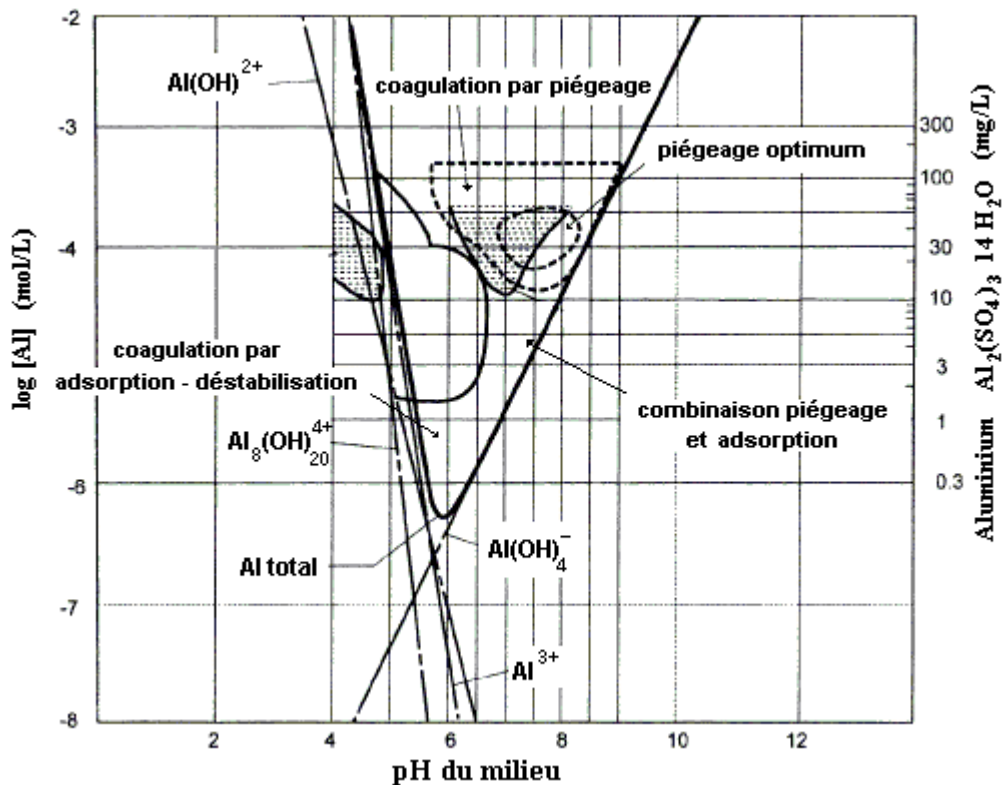


Figure 2.4 : Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium proposé par Amirtharajah [51].

mécanismes mais qui, selon Rubin et Blocksidge [52], dépend de la nature du particule colloïdale. Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale qui correspondent soit à la formation d'espèces ne permettant pas la coagulation comme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , soit à une concentration en aluminium trop faible.

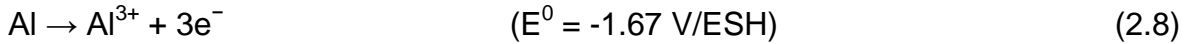
### 2.2.2. Aspects mécanistiques

Dans un réacteur d'EC simple composé d'une anode (fer ou aluminium) et d'une cathode, l'application d'un potentiel à partir d'une source d'alimentation externe entraîne une oxydation au niveau de l'anode, alors que la cathode est le siège d'une réduction. Le courant électrique appliqué peut causer la dissolution des plaques en fer ou en aluminium dans la solution aqueuse [49].

### Anodes en aluminium

Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en aluminium soumises à un courant continu sont les suivantes [53]:

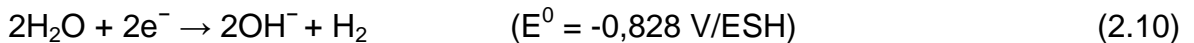
A l'anode, le métal est oxydé suivant la réaction:



En général, c'est la seule réaction anodique considérée. Toutefois, Catonné [37] précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau:



A la cathode, si la solution est exempte d'espèces susceptibles de se réduire, la principale réaction est la réduction de l'eau :



Si l'aluminium est le matériau cathodique considéré, la production d'ions  $\text{OH}^{-}$  sur la cathode provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH [55]:



L'ensemble des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{OH}^{-}$  générés en solution selon les réactions (Éq.2.8) et (Éq.2.10) réagissent pour former diverses espèces monomériques comme  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ , par hydrolyse et polymériques comme  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ , qui se transforment finalement en  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  suivant des mécanismes de précipitation complexes [56,57]. Ces complexes jouent le rôle similaire à celui des coagulants chimiques dans les traitements chimiques classiques. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à leur déstabilisation.

La réduction de l'eau à la cathode conduit à la formation de micro-bulles d'hydrogène de taille moyenne de l'ordre de 10-20  $\mu\text{m}$  qui s'adsorbent sur les floccs

polymérisés  $Al_n(OH)_{3n}$  et entraînent ainsi leur flottation. La prédominance des espèces ioniques ou neutres est fonction des conditions opératoires telles que la température, le pH et de la présence d'autres espèces chimiques.

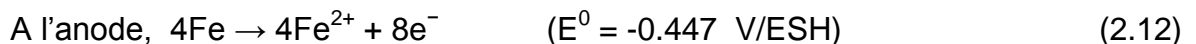
Cette prédominance est exprimée sous forme d'un diagramme (figure 2.5), mettant en évidence l'évolution de la concentration, sous forme de  $\log [Al^{3+}]$ , en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés [58].

Le diagramme de Pourbaix présente les domaines de stabilité de  $Al$ ,  $Al^{3+}$  (cation aluminium),  $Al_2O_3$  (alumine) et  $AlO_2^-$  (ion aluminate). La solubilité de l'alumine, oxyde amphotère, est minimale pour un pH voisin de 8. Elle est plus importante en milieu acide et en milieu basique. Pourbaix [59] a défini quatre zones pour le diagramme de l'aluminium, une zone d'immunité ou l'aluminium n'est pas attaqué, une zone de passivité ou il est protégé par une couche d'alumine et deux zones de corrosion.

### Anodes en fer

L'oxydation du fer dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer,  $Fe(OH)_n$ , où  $n = 2$  ou  $3$ . Selon Mollah *et al.* [49], deux mécanismes peuvent être proposés pour décrire les réactions d'électrolyse aux électrodes.

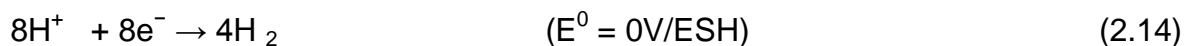
#### • Mécanisme 1



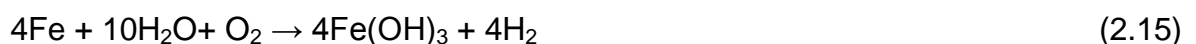
Au sein de la solution :



A la cathode



ou



#### • Mécanisme 2

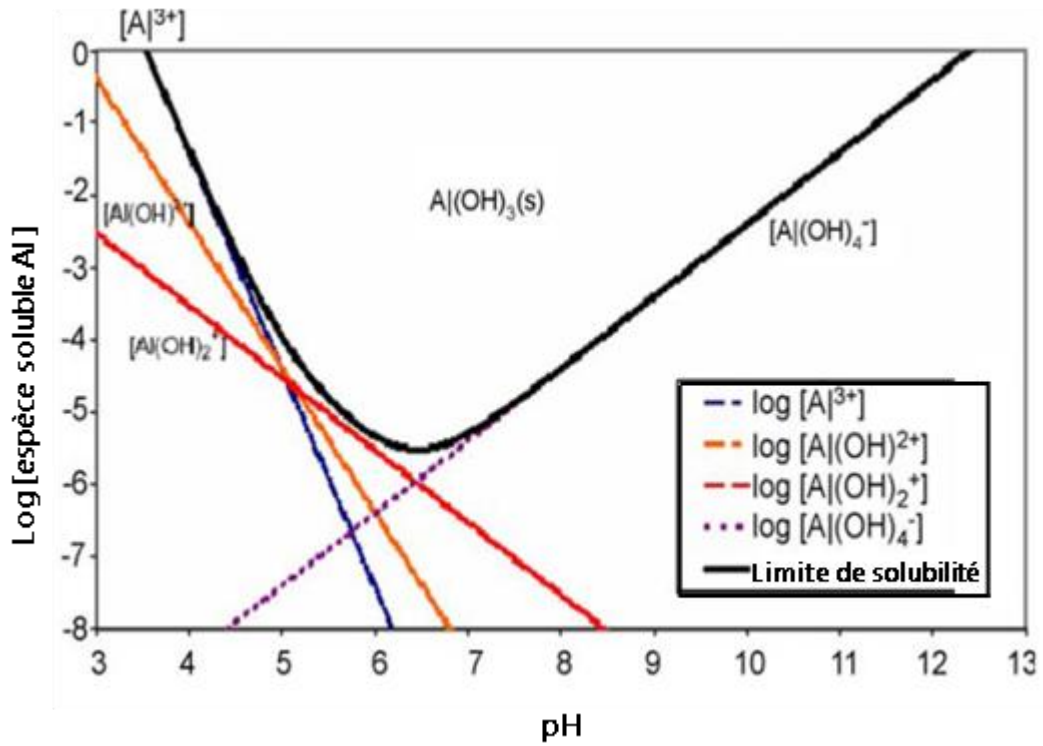


Figure 2.5 : Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires [58].

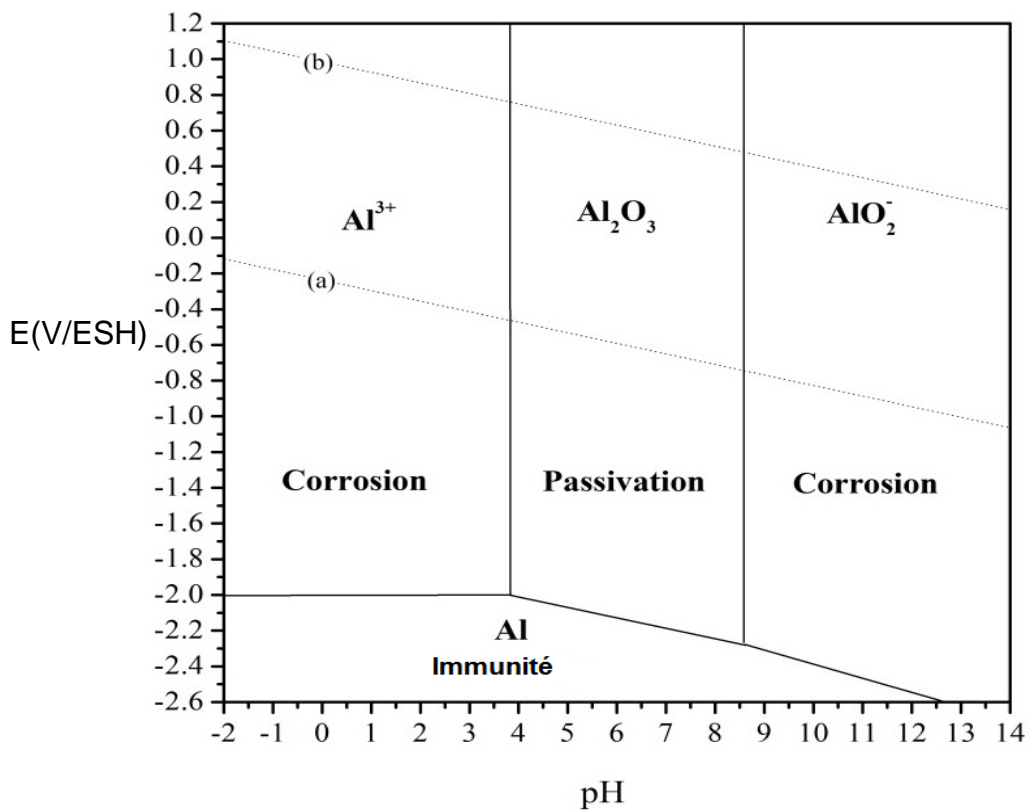
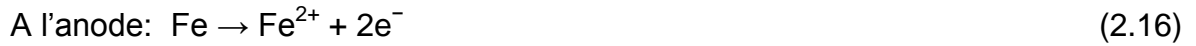


Figure.2.6 : Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$  à 25°C [59].



Ou



Le  $\text{Fe(OH)}_n$  formé reste dans la phase aqueuse comme suspension gélatineuse qui peut éliminer les polluants par la complexation ou par attraction électrostatique suivie de coagulation.

De même que l'aluminium, les ions ferriques produits par oxydation électrochimique de l'électrode de fer peuvent former des espèces monomériques telles que  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^{+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_6^{3+}$ ,  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}_2^{+}$ ,  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4\text{OH}_2^{+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  et  $\text{Fe(OH)}_4^{-}$  et des espèces polymériques  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_8\text{OH}_4^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6\text{OH}_4^{2+}$ , selon le pH du milieu. Les complexes (c.-à-d. produits d'hydrolyse) ont une tendance prononcée à polymériser à pH 3,5-7. Dans des conditions très acides (pH < 2,0),  $\text{Fe(OH)}_6^{3+}$  reste en solution, mais comme le pH ou la concentration de coagulant augmente, l'hydrolyse du fer se produit pour former  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ .

Pourbaix [59] a déterminé, à l'aide d'un diagramme potentiel-pH du fer (figure 2.7) pour une concentration en fer dissout de  $10^{-2}$  mol/L, le domaine de stabilité d'espèces générées par les réactions électrochimiques entre les métaux et l'eau. Pourbaix a supposé que, dans l'eau, les espèces prédominantes issues du fer ( $\text{Fe}_{(s)}$ ) sont :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$ . D'après ce diagramme, on distingue trois zones :

- la zone de stabilité thermodynamique du métal dite d'immunité ;
- la zone de corrosion où il y a une attaque du métal avec formation d'ions libres ou complexes;

- la zone de passivation où la surface du métal se recouvre d'une couche d'hydroxydes de fer en absence d'agitation. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  n'existent qu'à pH acide. A pH basique, ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  insolubles (constantes de solubilité à 20°C :  $K_S(\text{Fe(OH)}_2) = 1,6 \cdot 10^{-14}$  et  $K_S(\text{Fe(OH)}_3) = 10^{-36}$  respectivement). Selon le diagramme  $E = f(\text{pH})$  (figure 2.7), pour former des hydroxydes ferreux, on devra se placer à pH > 7.

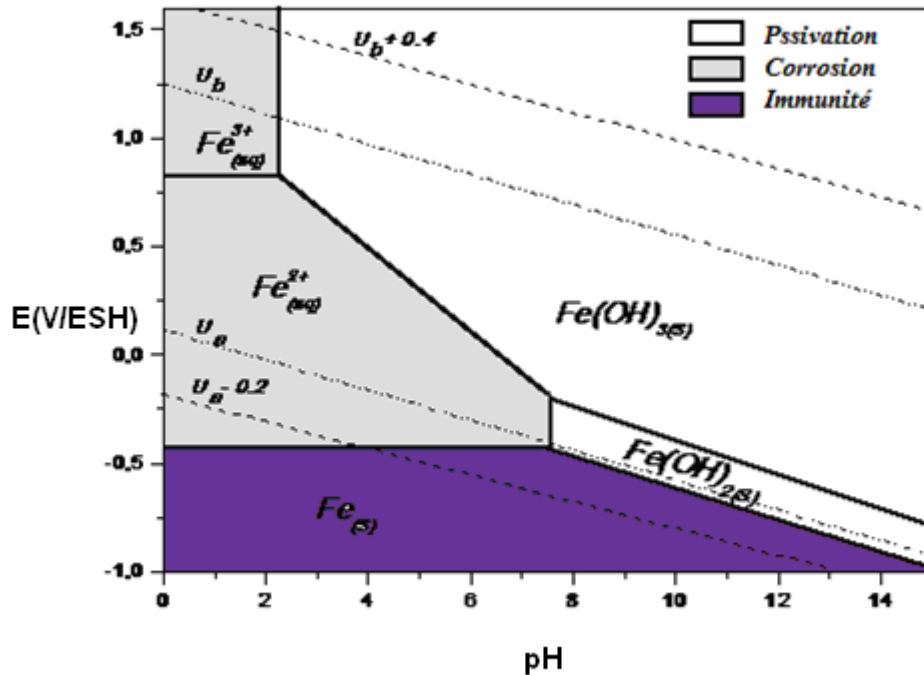


Figure 2.7 : Diagramme potentiel-pH du fer avec une concentration en fer de  $10^{-2}$  mol/L à 25 °C [59].

L'oxydation de l'ion ferreux par de l'oxygène formé à l'anode est possible. Une oxydation lente par l'air peut conduire en milieu acide à :



Et en milieu basique à :



### 2.2.3. Facteurs influençant l'électrocoagulation

#### i) Densité de courant

La densité de courant détermine les quantités de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  libérés par

les électrodes de fer ou d'aluminium respectivement. En général, l'augmentation de la densité du courant entraîne une amélioration de l'efficacité du traitement. Toutefois, Chen [11] suggère que lorsqu'un grand courant est appliqué, une perte de l'énergie électrique et une surchauffe de l'eau peuvent avoir lieu. En plus, selon lui, une intensité élevée peut causer une baisse du rendement faradique.

#### ii) Le pH initial

Le pH initial de l'eau à traiter est considéré parmi les facteurs opérationnels qui peut avoir une grande influence sur la qualité du traitement, puisque celui-ci influence la stabilité des différentes espèces hydroxydes formées [11]. L'effet du pH est profondément lié à la nature du polluant à éliminer ainsi que de l'électrode utilisée. Shen *et al.* [60] ont trouvé un optimum de pH initial plus ou moins acide pour l'élimination des fluorures par EC-Al. Golder *et al.* [42] ont montré que les pH acides favorisent la réduction de Cr(VI) en Cr(III) par les ions ferreux générés par EC-Fe. Mollah *et al.* [49] préconisent un pH de 6,7 pour la décoloration par EC-Fe.

#### iii) La présence des chlorures

Dans le procédé d'électrocoagulation, les chlorures sont souvent ajoutés pour améliorer la conductivité de la solution et pour la dépassivation des anodes. Selon Shen *et al.* [60], la présence des chlorures contribue à la lutte contre l'effet néfaste des sulfates et carbonates. La présence de ces derniers peut causer la formation de précipités à base de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sur les électrodes ce qui fait diminuer leur efficacité. Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux qui ont examiné l'effet de la concentration de chlorures sur l'élimination des polluants. Drouiche [22] a mis en évidence l'effet positif des chlorures. Selon lui, la défluoruration par EC-Al augmente avec l'augmentation de  $\text{Cl}^-$ . Les concentrations étudiées varient entre 25 et 100 mg/L. Certains auteurs ont trouvé que l'augmentation de la concentration des chlorures accélère l'élimination de Cr(VI) [42].

#### iv) Effet de la nature de l'anion

Hu *et al.* [14] et Shen *et al.* [60] ont examiné l'effet des  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . La conclusion de leurs travaux est que la performance du procédé d'électrocoagulation est fortement affectée par la présence de ces anions. Malgré leur caractère d'agents passivants, plusieurs études ont utilisé les sulfates comme électrolyte support [84]. Leur usage s'avère occasionner une perte d'énergie électrique car de hautes tensions sont imposées pour assurer un traitement satisfaisant. Trompette *et* Hugues [70] ont mis l'accent sur l'effet des sulfates sur la consommation électrique et l'efficacité de l'électrocoagulation. Vu les propriétés corrosives des ions  $\text{Cl}^-$ , ces chercheurs ont proposé un rapport minimal  $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 0,1 pour surmonter la passivation.

#### v) Nature des anodes

Le matériau constituant les anodes influence fortement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution [38,61]. Les études confirment que la performance du matériau anodique est variable et tributaire de la nature du polluant à éliminer [62]. En utilisant des anodes en aluminium, plusieurs chercheurs ont trouvé que l'EC est très efficace comme traitement d'affinage pour l'élimination des fluorures après l'étape de précipitation à la chaux [14-16, 60], alors qu'avec le fer l'efficacité d'élimination des fluorures est moins satisfaisante [16]. D'une façon similaire, l'EC est d'usage très courant dans le traitement de Cr(VI) [31,63,64]. Gao *et al.* [63] ont trouvé que l'usage des électrodes en fer dans le procédé combiné électrocoagulation-électroflottation (EC-EF) est très efficace pour l'élimination du Cr(VI). Cependant, Mouedhen *et al.* [64] trouvent que, contrairement au fer, les électrodes en aluminium sont insatisfaisantes dans l'élimination du Cr(VI). Par ailleurs, on trouve un nombre limité de travaux dans la littérature consacrés à l'étude de l'efficacité des électrodes hybrides Fe-Al dans le traitement des eaux. Selon ces études, des résultats prometteurs sont obtenus en utilisant ce type d'électrodes [62, 65-69].

#### vi) Nature des cathodes

La plupart des études ultérieures ayant trait à l'électrocoagulation font appel à l'aluminium ou le fer comme cathodes. Toutefois, l'attaque par l'alcalinité du



milieu entraîne une dissolution additionnelle de la cathode Al ou Fe [70], ce qui fait augmenter la consommation d'électrodes. En conséquence, l'emploi des électrodes inertes telles que l'acier inoxydable semble être un choix judicieux [58, 71]. En outre, et selon Kulsii *et al.* [72], quand la quantité présente dans l'eau de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  est assez importante, la cathode recommandée est l'acier inoxydable.

#### 2.2.4. Avantages et limitations du procédé d'électrocoagulation

Comme tous les procédés de traitement des eaux, l'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications. L'électrocoagulation présente plusieurs avantages parmi lesquels on cite :

1. Selon Miquel [73] et Damien [74], le procédé d'électrocoagulation ne nécessite pas l'ajout de coagulants.
2. Persin et Rumeau [75] ont montré que le procédé d'électrocoagulation est plus efficace pour les pollutions dues à des colloïdes très fins que la coagulation chimique.
3. Poteaux [76] a montré que les boues obtenues sont plus denses et moins hydrophiles.
4. Persin et Rumeau [75] et Paternarakis *et al.* [77] ont affirmé l'importance du champ électrique entre les électrodes qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries.
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 meilleure [48]. Cette amélioration est due à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et de la faible salinité du milieu.
7. Cenkin et Belevtsev [78] ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

8. Possibilité de fonctionner par alimentation à partir d'un panneau photovoltaïque pour les zones rurales.

Les limitations du procédé d'électrocoagulation sont :

1. Ajout de sel (généralement NaCl) pour certains effluents faiblement conducteurs.
2. Donini *et al.* [79] a montré que la présence des ions calcium et des hydrogénocarbonates provoquent la formation de dépôts de carbonate de calcium sur la cathode ce qui augmente la résistance électrique de la cellule.
3. L'électrocoagulation est sans effet sur certains types de pollutions telles que celles dûes à des fluides parfaitement miscibles à l'eau (exemple le benzène ou les solvants oxygénés).

#### 2.2.5. Exemples d'application du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation a été largement appliqué à des effluents allant de matières colloïdales très fines à des suspensions de plus grandes tailles. Il est appliqué aussi bien pour les matières organiques que les matières minérales et les métaux lourds. Le tableau 2.1 présente quelques applications de l'électrocoagulation.

Ces études ont utilisé l'aluminium ou le fer comme électrodes consommables. Plusieurs conditions opératoires en concentration, acidité, densité de courant et temps de traitement ont été testées. L'efficacité du procédé d'électrocoagulation est très influencée par les variations de débit et de la concentration des effluents pollués.

#### 2.2.6. Défluoruration par électrocoagulation

Le procédé EC se présente comme une alternative intéressante aux procédés classiques de défluoruration dans le domaine des eaux résiduaires et des eaux potables [15]. L'élimination des fluorures est attribuée à l'interaction avec les composés de l'aluminium générés par l'électrodissolution de l'anode. Par ailleurs, il a été rapporté que le procédé EC donne de meilleurs résultats que la

Tableau 2.1 : Quelques exemples d'application de l'électrocoagulation.

Effluent	Conditions opératoires	Efficacité de traitement	Type de réacteur	Réf.
Effluent réel d'industrie des semi-conducteurs	$U=30$ V, $t_{EC}=30$ min.	Efficacité de 96% de turbidité 99% du cuivre et 88,7% de la DCO	Réacteur EC en batch et électrodes en Al et en Fe	[80]
Rejet synthétique contenant de l'arsenic	Densité de courant de 0,1 à 4 mAcm <sup>-2</sup> et pH : 7 - 9	Efficacité de >99,9%	Réacteur EC en batch et électrodes en Al et Fe	[81]
Rejet synthétique contenant le Cr(VI)	2,5 Faradays/m <sup>3</sup> et pH entre 5 et 8	Concentration finale en chrome total inférieure à 0,5 mg/L.	Procédé continu combiné électrocoagulation et électroflottation, électrodes en Fe	[63]
Rejet synthétique HF	pH : 5 - 7, $i_{EC}=4$ mA/cm <sup>2</sup> , [Cl <sup>-</sup> ] = 0,01 M et $t_{EC}=90$ min.	Efficacité de 99%	Réacteur EC en batch et électrodes en Al	[16]
Rejet synthétique contenant <i>Escherichia coli</i>	$I_{EC}=0,8$ A, $U=18$ V, $t_{EC}=35$ min.	Efficacité de 98-100%	Réacteur EC en batch et électrodes en Al et Fe	[82]
Eau colorée et eau de rivière.	Densité de courant de 10 à 20 Am <sup>-2</sup> , pH : 6,5 -7,8.	Efficacité de 90% en DCO et 95% pour la décoloration.	Pilote de laboratoire, mode monopolaire, électrodes en Al	[56]

coagulation chimique en termes d'efficacité de défluoruration [14,80,86]. La défluoruration par EC a fait l'objet de nombreux travaux.

Shen *et al.* [60] ont trouvé que les ions fluorures d'un effluent industriel sont efficacement éliminés par le procédé combiné EC-EF. Pour une concentration initiale de fluorures de 15 mg/L, après précipitation à la chaux, la concentration finale est inférieure à 2 mg/L quand le pH est autour de 6 et le temps de rétention est de 20 min.

Ghosh *et al.* [83] ont étudié l'électrocoagulation pour l'élimination des fluorures d'une eau potable. En partant d'une concentration initiale de 10 mg/L de fluorures, une concentration finale en dessous de la norme (1 mg/L) est obtenue à  $625 \text{ A m}^{-2}$  au bout de 30 min.

Selon Bennajah *et al.* [84], la compréhension des phénomènes ayant lieu au cours du procédé de défluoruration par EC reste partielle. En effet, Ming *et al.* [85] et Mameri *et al.* [86] ont suggéré que la défluoruration par EC en utilisant des anodes en aluminium peut être décrite par deux mécanismes. Un mécanisme selon lequel, la dissolution de l'anode d'aluminium produit des cations  $\text{Al}^{3+}$  qui, dans des conditions favorables de pH, se transforment en hydroxyde d'aluminium. Ce dernier composé possède une grande affinité pour les ions fluorures. Le second mécanisme consiste en formation de complexes fluoraluminium tels que  $\text{AlF}_6^{3-}$ , et ce en présence de fortes concentrations des ions fluorures au voisinage de l'anode. Le complexe très stable  $\text{AlF}_6^{3-}$  peut se transformer en un sel insoluble  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  en présence des ions  $\text{Na}^+$ .

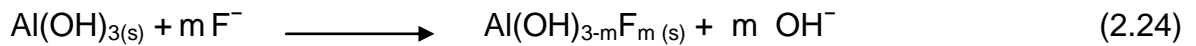
Shen *et al.* [60] ont caractérisé les bous produites par EC-Al par les techniques SPX et SMIS. Les résultats de la caractérisation montrent que la défluoruration est une adsorption chimique qui consiste en un remplacement des  $\text{OH}^-$  des floccs  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par les ions  $\text{F}^-$ .

L'analyse par DRX de la composition des bous produites par EC-Al réalisée par Ghosh *et al.* [83] a montré que la formation du complexe hydroxyde fluoraluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_{3-m}\text{F}_m(\text{s})$ ) est le principal mécanisme de la défluoruration par EC-Al.

Hu *et al.* [87] présentent la défluoruration par EC comme étant un processus purement physique basé sur une adsorption sans réactions chimiques.

Pour ces différents concepts, la défluoruration peut être considérée comme étant la compétition des trois processus suivants [84] :

1 - Fixation des ions fluorures sur les particules de  $\text{Al(OH)}_3$  pour former le solide  $(\text{Al(OH)}_{3-m}\text{F}_m)_{(s)}$  par chimisorption:



2- Complexation des ions fluorures directement avec les  $\text{Al}^{3+}$  en solution pour former des sels peu solubles tels que  $\text{AlF}_3$  et  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .



3- Adsorption physique des ions fluorures sur les particules de  $\text{Al(OH)}_3$ .

### 2.3. Le procédé d'électroflottation (EF)

C'est Elmore qui a proposé le premier l'EF en 1904, pour la flottation des minéraux de valeur à partir des minerais. Ce procédé diffère de la flottation à air dissous (FAD), ou encore l'aéroflottation, essentiellement par le mécanisme de production des bulles [88]. Dans le domaine des traitements des eaux, l'EF a été une alternative attrayante en raison des ses propriétés intéressantes de haute efficacité de séparation, de simple emploi et nécessite peu d'accessoires. L'EF peut être utilisée dans le traitement des effluents d'émulsions huile-eau [89], des rejets des mines [90,91], des rejets des procédés de l'industrie alimentaire [92], des rejets aqueux des restaurants [93], et maintes d'autres applications.

#### 2.3.1. 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 (figure 2.8). 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 [94].

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes [94]:

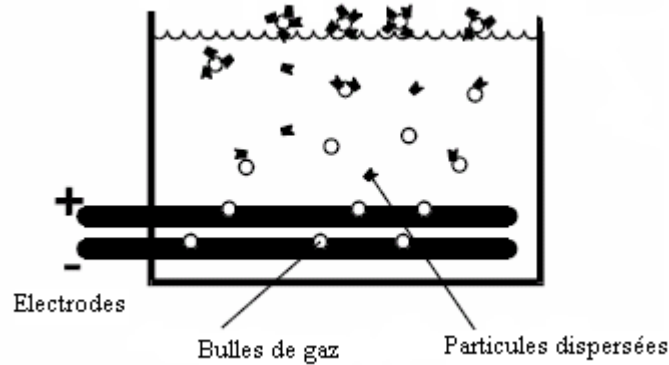
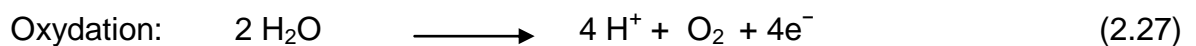


Figure 2.8 : Schéma du principe de l'électroflottation

Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode:



Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre selon les conditions expérimentales. L'efficacité de la technique d'EF dépend du flux et des dimensions des micro-bulles. Plusieurs facteurs gouvernent la génération électrolytique des bulles de gaz et leurs dimensions [94].

### 2.3.2. Facteurs influençant l'électroflottation

L'électroflottation est un procédé physico-chimique complexe vu le nombre important des paramètres qui peuvent influencer sa performance. Les bulles jouent un rôle crucial dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est intimement liée au processus de séparation. Cette taille est donc un des principaux paramètres physiques influençant l'efficacité de l'électroflottation [90]. Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électroflottation tels que la composition de la solution, la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le pH du milieu [95]. Les principaux facteurs sont :

#### i) Densité de courant

La densité de courant affecte l'efficacité de la récupération en agissant notamment sur la taille et le flux des bulles. Une baisse du diamètre des bulles de gaz a été constatée lors de l'augmentation de la densité de courant [96].

Dans une étude de séparation d'un mélange huile-eau par électroflottation, Hosny [95] a montré que le taux d'élimination de l'huile augmente avec l'augmentation du courant. Une valeur de courant optimale, de l'ordre de 1,2 A, a été enregistrée avec un maximum de récupération de 65,4%. Augmenter davantage le courant, jusqu'à 3,6A entraîne une baisse du taux d'élimination. Selon l'auteur, les meilleurs rendements sont obtenus avec un rapport important du volume de bulles par rapport au volume des particules en suspension. Un nombre élevé de bulles conduit à une coalescence ou une agrégation plutôt qu'à un attachement des bulles aux particules.

Ketkar *et al.* [96], en étudiant l'électroflottation des particules fines de minerai de quartz, ont remarqué une amélioration de la récupération avec l'augmentation de la densité de courant. Pour une taille donnée de particule, cette amélioration peut être attribuée au flux de gaz croissant et aux diamètres des bulles obtenues à des densités de courant élevées. En effet, l'élévation de la densité de  $125 \text{ A/m}^2$  à  $375 \text{ A/m}^2$  conduit à une diminution du diamètre de  $12 \mu\text{m}$ . Le flux des bulles augmente cinq fois.

Khelifa *et al.* [97] ont étudié l'effet de la densité de courant sur l'élimination

du nickel dans les bains de galvanoplastie. L'étude a révélé qu'une amélioration du taux d'élimination, qui tient compte de la concentration initiale du métal polluant, est constatée lorsque la densité de courant augmente. A des valeurs suffisamment élevées, le phénomène de coalescence rend le procédé moins efficace. La grossièreté des bulles obtenues crée un phénomène de turbulence, au sein de la solution, défavorable à l'élimination.

#### ii) Nature des électrodes et leur état de surface

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électroflottation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé. Parmi les anodes les plus courantes on trouve le graphite et l'oxyde de plomb qui sont disponibles et à faible coût, mais désavantagées à la fois par une surtension de dégagement d'oxygène élevée et une faible durée de service. En plus, pour les anodes en oxyde de plomb la libération inévitable dans la solution de  $Pb^{2+}$ , ion très toxique, constitue un inconvénient majeur. Par ailleurs, l'utilisation du platine ou encore des grilles plaquées platine comme matériau anodique est envisageable. Cependant, leur coût très élevé rend leur emploi à l'échelle industrielle très limité.

Les anodes DSA type  $Ti/RuO_2$  (électrodes de titane recouvertes d'oxyde de ruthénium) ont l'avantage de présenter une surtension relativement basse de dégagement d'oxygène [98], et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à 45  $\mu m$  [94]. Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF [97]. Ces dernières années, les anodes DSA type  $Ti/RuO_2$  ont été remplacées par celles du type  $Ti/IrO_x$ . Ceci a multiplié leur durée de service d'environ vingt fois. Leur application reste, toutefois, limitée pour des raisons économiques [99].

L'état de surface et en particulier sa rugosité, affecte également la taille des bulles. Dans leur étude sur l'élimination des particules fines de quartz, Ketkar *et al.* [96] ont montré qu'une cathode plane polie en acier inoxydable donne des bulles d'hydrogène plus fines par rapport à celles obtenues par des cathodes en forme de toile.



### iii) Le pH de la solution

La variation de la taille des bulles dépend aussi bien du pH que de la nature de l'électrode. Les bulles d'hydrogène sont plus fines aux pH neutres, alors que pour les bulles d'oxygène, la taille augmente avec le pH. Dans le cas de la récupération de sphalérite, Lierena *et al.* [90], en utilisant une solution tampon, ont montré que le pH optimal se situe entre 3 et 4. Dans cette gamme, les bulles d'hydrogène sont plus fines et de l'ordre 16  $\mu\text{m}$ . L'augmentation ou la diminution du pH en dehors de cette gamme conduit à une augmentation de la taille des bulles d'hydrogène. A pH 6, la moyenne de la taille des bulles est de 27 $\mu\text{m}$ , alors qu'elle est de 23 $\mu\text{m}$  à pH 2.

### 2.3.3. Applications de l'électro-flottation

L'électroflottation s'intègre facilement dans les ensembles de traitements électrolytiques notamment avec des techniques telles que l'électrocoagulation, elle permet en particulier de récupérer les métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièces qui ont subi des traitements électrochimiques. L'électroflottation a été utilisée notamment dans l'industrie des transports (automobile, véhicules industriels, aéronautique et chemins de fer) ou elle est employée pour traiter les effluents des ateliers d'assemblage et des unités de réparation et de maintenance [100].

Honsy [95] a effectué des expériences pour la séparation de l'huile d'émulsions huile/eau par la technique d'électroflottation. Une anode en plomb et une cathode en acier inoxydable ont été utilisées dans cette étude. La séparation d'huile a atteint 65%; 75% en présence de NaCl (3,5 % massique); et 92% avec la présence du NaCl et à la concentration optimale de l'agent flocculant (16 mg/L). La consommation d'énergie électrique varie de 0,5 à 10,6 kWh/m<sup>3</sup> selon les conditions expérimentales.

Des expériences ont été réalisées par Moulai-Mostefa et Tir [101] sur la réduction de la concentration résiduelle de deux types de tensioactifs non ioniques (Tween 20 et Tween 60) dans une solution aqueuse par électroflottation. Les résultats ont montré que la concentration résiduelle du tensioactif diminue avec l'augmentation de la densité de courant, de la concentration en additif et de la

concentration initiale en tensioactifs. Selon les résultats obtenus, et partant d'une concentration initiale de 200 mg/L, le Tween 60 et le Tween 20 ont été efficacement séparés avec des rendements d'élimination supérieurs à 88 % et à 75 % respectivement.

La technique d'électroflottation a été aussi employée par Khelifa *et al.* [97] pour réduire les concentrations du cuivre et du nickel présents dans un effluent de l'industrie de galvanoplastie. Les effets des paramètres suivants ont été examinés : densité de courant, pH, concentration de métaux lourds, concentration en électrolyte, et la nature des électrodes. L'optimisation du procédé a montré que le taux d'élimination des métaux lourds a atteint 98-99 %, et a maintenu la concentration finale et globale à une valeur plus basse que la norme en vigueur qui est 1 mg/L pour le nickel et le cuivre.

#### 2.3.4. Avantages et limitations de l'électroflottation

En général, l'EF a trois avantages principaux qui la distinguent des autres techniques de flottation [94] :

- 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 contrôler la 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 satisfaisants.

Les autres avantages de l'EF incluent :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- Réduction des installations en amont (coagulation-floculation).
- La technique tolère une automatisation poussée,
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à une température relativement élevée sans perte sensible d'efficacité.
- Un taux appréciable d'élimination de la DBO dûe à l'oxydation des molécules organiques à l'anode et aussi à l'élimination des graisses et huiles.

- Présence des réactions secondaires utiles de l'électrolyse de l'eau, qui contribuent à réduire la charge polluante de l'effluent.

L'électroflottation présente certaines limitations, parmi lesquelles, on peut citer :

- Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.

- L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues est important.

- Carbonatation des cathodes, ce qui impose un détartrage périodique.

- Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petites installations, ce qui nécessite de les protéger.

#### 2.4. Procédés d'électro-oxydation (EO)

L'étude du traitement des eaux par l'électro-oxydation remonte au 19<sup>ième</sup> siècle, quand la décomposition des cyanures a été réalisée [11]. L'étude de cette technologie a été initiée à partir de la fin des années 70. Durant les dernières décennies, une multitude de travaux de recherche ont eu pour axe principal l'étude de l'efficacité d'oxydation de divers polluants sur différentes électrodes. Par l'intermédiaire de l'oxydation électrochimique, il est possible de réaliser une oxydation partielle, en réduisant la toxicité, ou assurer une décomposition complète des polluants organiques en dioxyde de carbone et en eau [102]. On peut distinguer deux classes du procédé d'électro-oxydation : directe et indirecte.

##### 2.4.1. Électro-oxydation directe

Cette technique ne nécessite pas l'ajout de réactifs aux effluents à traiter ou encore l'alimentation des cathodes par O<sub>2</sub>. Elle n'entraîne pas de pollution secondaire et requiert peu d'accessoires. Ces avantages font de l'oxydation anodique une méthode très attractive.

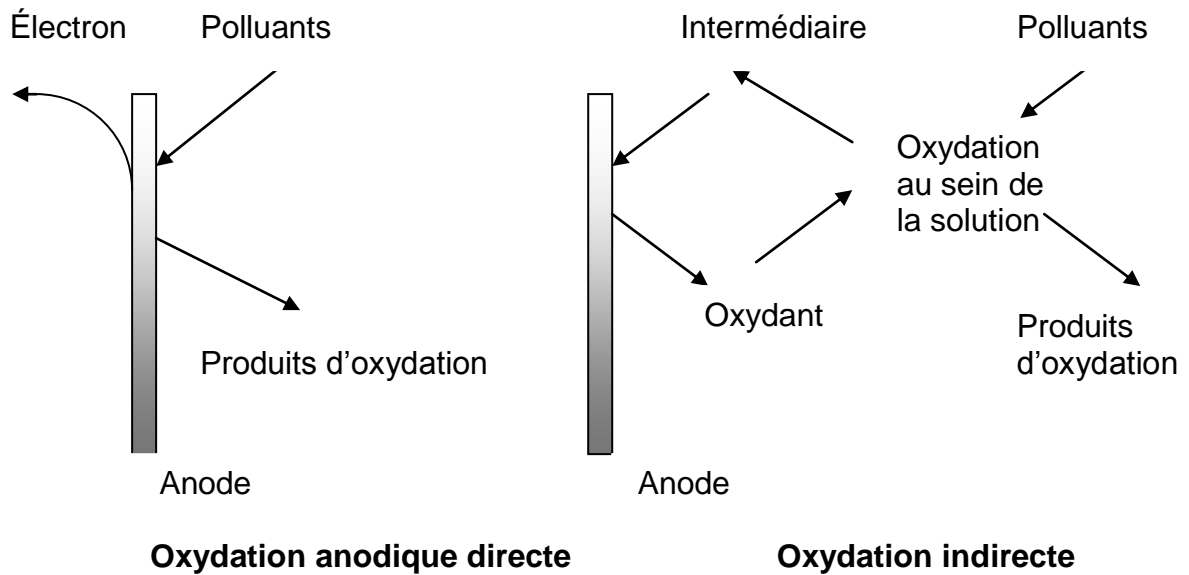


Figure 2.9 : Schéma d'élimination des polluants dans le procédé électrochimique d'oxydation [103].

#### 2.4.2. Électro-oxydation indirecte

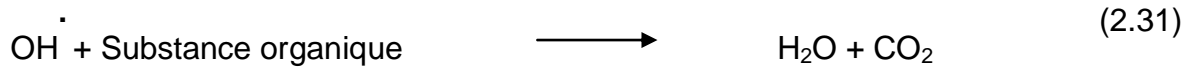
L'électro-oxydation indirecte des polluants peut être réalisée par différentes méthodes. En effet, l'emploi du chlore et de l'hypochlorite produits anodiquement, pour oxyder des polluants, est très courant. Cette technique peut oxyder efficacement de nombreux contaminants, inorganiques et organiques, en présence de teneurs importantes en chlorures, généralement supérieures à  $3 \text{ gL}^{-1}$ .

Les polluants peuvent être également dégradés par du peroxyde d'hydrogène généré électrochimiquement. Dans un tel système,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est produit sur une cathode de polytétrafluoréthylène (PTFE) en assurant un flux d'alimentation en oxygène. L'anode étant en  $\text{Pb/PbO}_2$ ,  $\text{Ti/Pt/PbO}_2$  ou  $\text{Pt}$ . Des sels de  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent être ajoutés dans les effluents aqueux, ou encore formés *in situ* à partir d'une anode soluble en fer, pour constituer la réaction électro-Fenton [11].

Le faible pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est amélioré par ajout des ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui agissent comme catalyseur pour donner les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ . Ce dernier est un oxydant fort (il a un potentiel d'oxydation très élevé ( $E = 2,80 \text{ /ESH}$ )). La production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peut être décrite comme suit :



Les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  générés réagissent très vite. La réaction d'oxydation simplifiée peut être écrite comme suit :



### 2.4.3. Paramètres influençant l'électro-oxydation

#### i) Densité de courant

Wang *et al.* [104] ont remarqué que des densités de courant élevées impliquent des abattements plus rapides. En effet, durant le traitement d'une solution de 100mg/L d'ammoniaque en utilisant une anode Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt et avec une densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup>, ils atteignent 33 % d'élimination pendant 120 min. de traitement. Ce taux avoisine les 100% avec une densité plus élevée de 50 mA/cm<sup>2</sup> pour la même durée de traitement.

Hernlem [92] a examiné l'effet de l'intensité de courant sur l'élimination de l'urée en utilisant une anode DSA revêtue de RuO<sub>2</sub>. L'élimination totale a eu lieu au bout de 50 min. en appliquant une intensité de 1,25 A, alors qu'il faut seulement 30 min. pour une intensité de 2,5 A.

#### ii) Concentration des chlorures

Li et Liu [105] ont étudié l'élimination de l'ammoniaque par électro-oxydation sur une anode Ti/RuO<sub>2</sub>. Ils ont rapporté que la vitesse d'élimination passe de 1 à 12 mg N L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> quand la concentration passe de 30 à 300 mg/L de chlorures.

Hernlem [57] a remarqué que la vitesse d'élimination de l'urée augmente si la concentration en chlorures augmente. En effet, pour une concentration de 100 mg/L de chlorure, l'élimination totale de l'urée est obtenue au bout de 60 min, alors qu'en présence de 400 mg/L, l'élimination totale ne nécessite qu'une durée de 40 min.

### iii) Nature de l'anode

Dans leur étude sur le traitement des rejets de tannerie par oxydation électrochimique Szpyrkowicz *et al.* [106], ont établi une comparaison des performances de différentes anodes; Ti/Pt-Ir, Ti/PdO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti/RhO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub>. Les deux premiers s'avèrent plus appropriés pour ce genre de traitement, grâce à une génération intéressante de chlore actif. Le troisième est moins satisfaisant car il entraîne une passivation partielle de surface, alors que Ti/PbO<sub>2</sub> a été le siège de colmatage.

### iv) Le pH initial

En étudiant l'effet du pH initial, dans la gamme (2-12), sur la destruction électrochimique des colorants, Awad *et al.* [107] ont montré qu'une importante activité electrocatalytique est obtenue dans des conditions acides. Une réduction totale de la DCO est obtenue à pH 3.

Selon Panizza *et al.* [108], le pH de la solution joue un rôle important sur l'oxydation du naphthol-2. La vitesse de décroissance de la DCO est plus rapide en augmentant le pH. Alors qu'au-delà du pH 10, on assiste à une inversion de la tendance, sans donner les explications nécessaires; la vitesse d'élimination devient plus lente.

Dans leur étude sur la dégradation électrochimique de l'ammoniaque en utilisant une anode Ti/IrO<sub>2</sub> et en présence de chlorures Liu *et al.* [109] ont conclu que le pH initial ne semble pas avoir un effet sur la dégradation électrolytique de l'ammoniaque sur la gamme de pH de 3 à 9.

### v) Concentration initiale

Hernlem [92] a examiné l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination de l'urée. Pour deux charges initiales respectivement de 550 et 200 mg/L, l'élimination totale est acquise au bout 40min pour la première, tandis que pour la deuxième elle est obtenue après seulement 20 min.

## 2.5. Application du couplage et intégration des procédés électrolytiques dans le traitement des eaux

Les procédés électrolytiques couplés ont suscité un intérêt grandissant comme techniques de dépollution des effluents mixtes ou à haute charge polluante. Les systèmes développés peuvent fonctionner aussi bien en mode discontinu qu'en mode continu.

L'étude de Borbón *et al.* [110] est un bon exemple de couplage des procédés électrochimiques dans le traitement d'un effluent sortant d'une laiterie. L'effluent est caractérisé par une teneur élevée en matière organique dissoute, colloïdale et en suspension. L'électrocoagulation et l'électro-oxydation ont été choisies. Une fois les deux procédés EC et EO ont été étudiés individuellement, un traitement séquentiel a été évalué. Aussi, EC-AI a été employée comme prétraitement du rejet. Une élimination totale de la turbidité a été obtenue ainsi

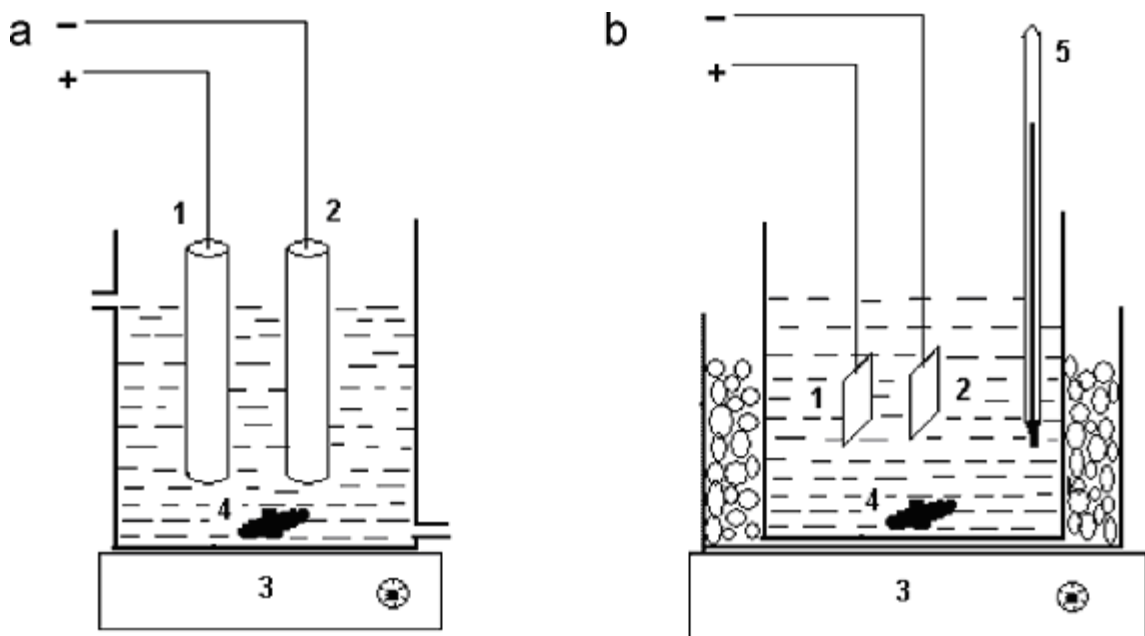


Figure 2.10 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Linares-Hernández *et al.* [111] ,(a) réacteur EC (1 et 2: électrodes; 3: agitateur; 4:barreau magnétique; 5: thermomètre) et (b) réacteur EO (1 et 2:électrodes; 3: agitateur; 4:barreau magnétique).

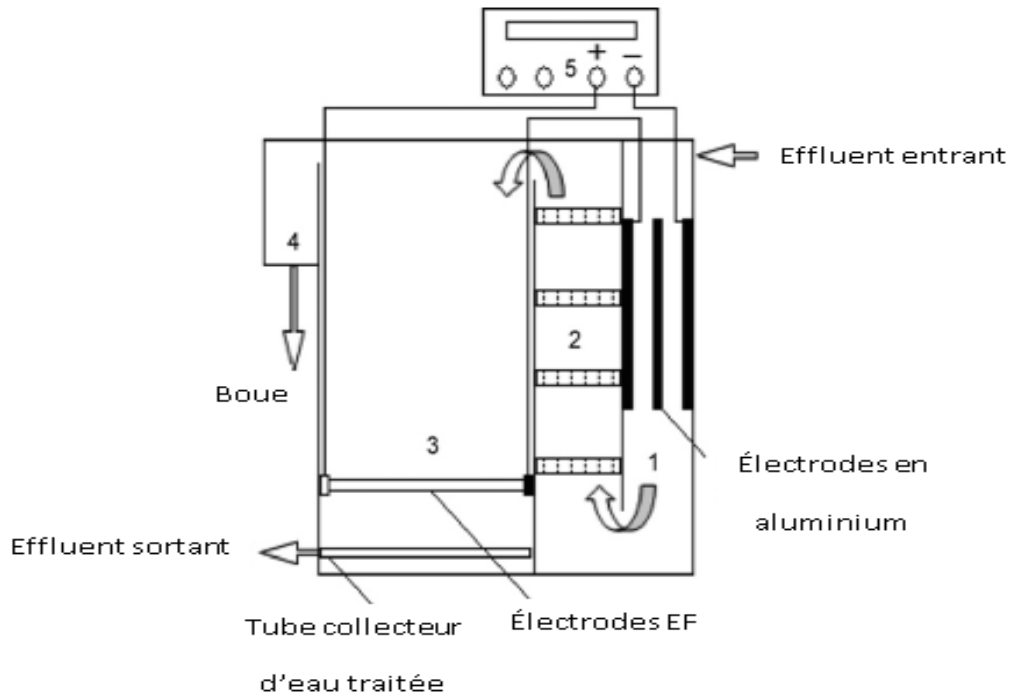


Figure 2.11 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Zuo *et al.* [112], (1) cellule EC, (2) chambre de flocculation et (3) cellule EF

qu'une élimination de la DCO et du COT qui ont atteint 90 et 81 % respectivement. Étant donné que l'élimination des polluants par EC était partielle, l'effluent a été soumis à une EO moyennant des anodes DSA à base de  $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ , une minéralisation presque totale a été obtenue

Linares-Hernández *et al.* [111] ont développé un procédé en discontinu combinant électrocoagulation et électro-oxydation pour le traitement d'un effluent industriel complexe (figure 2.10). Il a été montré que l'électrocoagulation est efficace pour l'élimination des colloïdes, des particules en suspension, de la turbidité et de la coloration. Cependant, l'EC est inefficace pour l'élimination des composés organiques récalcitrants. Pour pallier à cette insuffisance, les auteurs ont combiné l'EC par l'EO qui s'est avérée efficace pour la dégradation des molécules réfractaires.

Zuo *et al.* [112] ont proposé un procédé combiné d'électrocoagulation (EC) et d'électroflottation (EF) pour l'élimination du fluorure des eaux potables (figure 2.11).



Les résultats expérimentaux montrent que le procédé combiné opérant en continu peut réduire les fluorures de concentrations initiales de 4,0–6,0 mg/L à moins de 1,0 mg/L.

Ces dernières années, un certain nombre d'études se sont focalisées sur les procédés électrochimiques intégrés. Ces procédés sont des candidats potentiels pour réduire les coûts d'investissement et d'opérations relatifs aux traitements électrochimiques. Le procédé intégré représente l'union, dans une seule étape, d'opérations élémentaires qui sont conventionnellement effectuées séparément [113].

Une approche intéressante a été entreprise par Cotillas *et al.* [113] qui décrivent un nouveau procédé intégré permettant la régénération des rejets urbains. La cellule électrochimique proposée est composée d'une anode DDB ou DSA, d'une cathode en acier inoxydable et d'une plaque en aluminium perforée qui se comporte comme une électrode bipolaire (figure 2.12). Dans cette cellule, il est possible de mener à la fois deux procédés distincts: électrodésinfection et électrocoagulation. Leurs résultats montrent qu'il est possible d'éliminer simultanément et complètement l'E.Coli et la turbidité sortants d'un effluent réel.

Tout récemment, Khelifa *et al.* [12] développent un nouveau réacteur intégré d'électrochloration/électroflottation permettant l'élimination simultanée de l'EDTA et les métaux lourds en une seule étape. La cellule utilisée est constituée de deux électrodes disposées horizontalement ; une anode DSA à base de titane ruthénié (Ti/RuO<sub>2</sub>) et une cathode perforée en acier inoxydable placée en dessus de l'anode. L'électroflottation est assurée par les bulles d'oxygène et de chlore générées à l'anode et les bulles d'hydrogène générées à la cathode. Tandis que l'électrochloration est assurée par la production de chlore au niveau de l'anode DSA.

Bennajah [84] a étudié un système innovant EC/EF à un seul compartiment pour le traitement des eaux potables riches en fluorures. Ce système est basé sur des électrodes en aluminium. Il assure électrocoagulation et électroflottation en utilisant un réacteur airlift. La défluoruration peut être effectuée avec succès. Une flottation complète de la boue est réalisée par le biais des bulles d'hydrogène produites au niveau de la cathode.

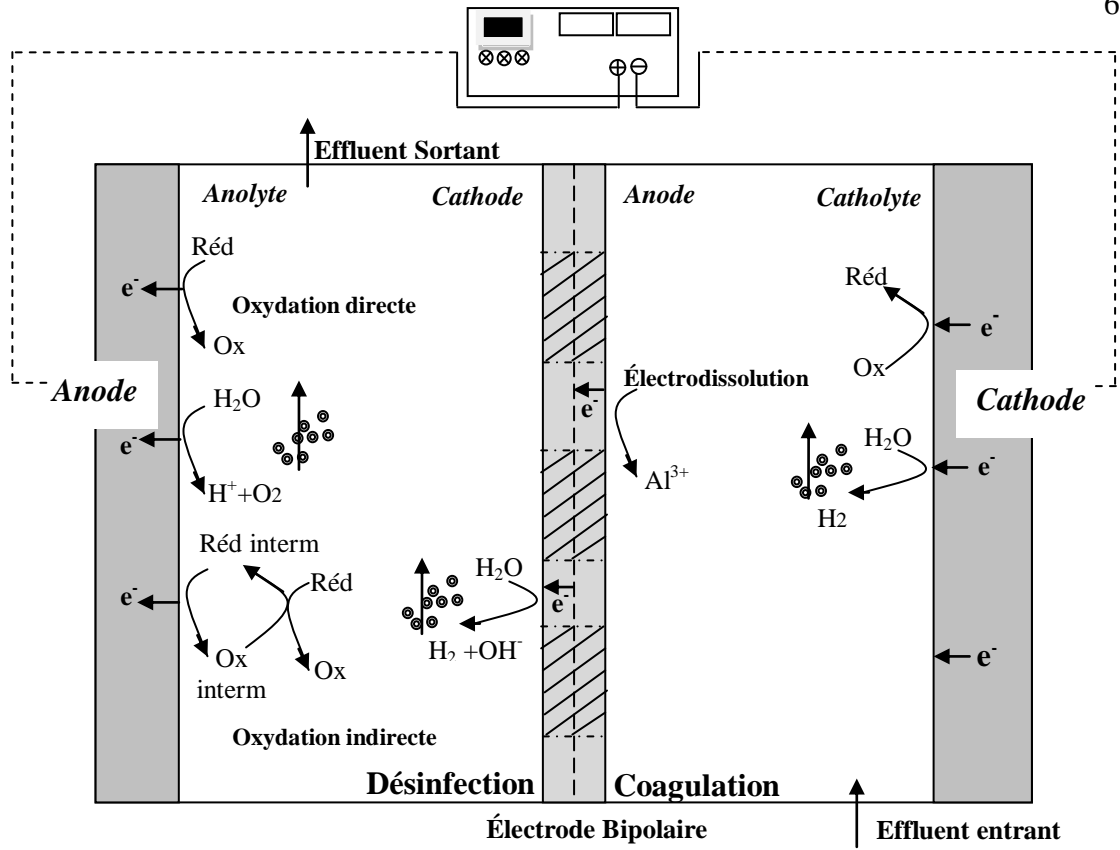


Figure 2.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Cotillas *et al.* [113]

## CHAPITRE 3

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le chapitre suivant présente les réactifs, les dispositifs et les procédures expérimentales utilisés dans cette étude. Les techniques d'analyses des polluants et de caractérisation des boues formées sont aussi abordées.

#### 3.1. Réactifs chimiques utilisés

Le tableau suivant présente les formules, poids molaires et puretés des réactifs utilisés dans les différents essais.

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés avec leurs formules, poids molaires et puretés respectifs.

Réactif	Formule chimique	Poids molaire et pureté	Fournisseur
Fluorure de sodium	NaF	41,99 g/mol 99,5%	Merk
Acide fluorhydrique	HF	20 g/mol 48 %	Panreac
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) <sub>2</sub>	74,09 g/mol 96%	Merk
Dihydrogénophosphate de sodium	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	156,01 g/mol 99 %	Panreac
Sulfate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132,13 g/mol 99 %	Biochem
Chlorure de sodium	NaCl	58,5 g/mol 99,5 %	Sigma-Aldrich
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04 g/mol 99 %	Panreac

Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,96 g/mol -	Sigma-Aldrich
Nitrate de sodium	$\text{NaNO}_3$	84,99 g/mol 99 %	Biochem
Acide chlorohydrique	$\text{HCl}$	36,47 g/mol 37,5%	Cheminova
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98 g/mol 96%	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	40,00 g/mol 99 %	Sigma-Aldrich
Bichromate de potassium	$\text{K}_2\text{CrO}_7$	294,19 g/mol 99,8 %	Biochem
Sulfate mercurique	$\text{HgSO}_4$	296,68 97 %	Biochem
Sulfate d'argent	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	311,79 g/mol 99 %	Biochem
Biphthalate de potassium	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	204,22 g/mol 99,5 %	Biochem
CDTA	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	346,33 g/mol 98,5 %	Fluka
Acide acétique	$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$	60,05 g/mol 99 %	Biochem
Acide sulfamique	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	97,04 g/mol -	Biochem
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	288,38 g/mol 99 %	Biochem

### 3.2. Dispositifs et procédure expérimentale

Il convient de souligner que les traitements électrocoagulation/électroflottation (EC/EF) et électrocoagulation-électroflottation (EC-EF) ont fait l'objet d'études séparées sur des dispositifs expérimentaux adaptés. Ces

différents procédés opéraient en mode discontinu. L'étude a consisté à travailler sur des solutions synthétiques afin de mettre en évidence l'influence des différents paramètres inhérents aux procédés électrolytiques (Nature des électrodes, intensité de courant, temps de traitement, pH, nature et concentration de l'électrolyte, concentration initiale). Des essais préliminaires ont été effectués avant toute série d'expériences pour déterminer les conditions de travail.

Les résultats sont exprimés en variation des concentrations en fonction du temps. Ils peuvent être aussi exprimés en terme de taux d'élimination ( $R(\%)$ ) ou de concentration réduite  $\tau$ , qui sont donnés respectivement par :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) 100 \quad (3.1)$$

$$\tau = \frac{C}{C_0} \quad (3.2)$$

Où,

$C_0$  : concentration initiale en mg/L.

$C$  : concentration à l'instant  $t$  en mg/L.

### 3.2.1. Dispositif et procédure expérimentale du procédé d'électrocoagulation/électroflottation( EC/EF)

Les essais ont été effectués dans une cellule électrolytique à un seul compartiment. La cellule a été conçue et construite selon la figure 3.1. Le réacteur électrochimique est fabriqué en verre (23 cm x 19,5 cm x 7,5 cm). Deux plaques parallèles (24 cm x 5,5cm) en aluminium et à une distance de 10 cm, sont placées verticalement au milieu du réacteur et sont utilisées comme anodes. La surface effective de chaque plaque est de 75 cm<sup>2</sup>. Une plaque (19 cm x 7cm) en acier inoxydable est placée horizontalement en dessous des anodes dans le bas de la cellule. La distance séparant anode et cathode est de 3,5cm. Cette configuration a été choisie pour fournir une distribution optimale des bulles qui favorise leurs collisions avec les floccs, attachement et leur flottation vers le haut de la cellule et de là éviter leur accumulation dans le fond de la cellule. Elle assure aussi leur mélange par la turbulence des bulles en absence d'agitation mécanique. Les

électrodes sont reliées à un générateur de courant (Metrix AX502, 0–2,5 A et 0–30 V). Un ampèremètre (Chauvin-Arnoux C.A 401) est utilisé pour le suivi de l'intensité de courant durant l'électrolyse. Le volume de la solution à traiter est de 2,5 L. Afin d'atteindre la meilleure clarification, des essais ont d'abord été faits pour comparer le système EC/EF avec d'autres cellules. Dans la cellule 2, deux électrodes horizontales et parallèles sont utilisées; une cathode en acier inoxydable en bas et en dessus est placée une anode perforée en aluminium afin de permettre aux bulles de gaz générés de traverser le liquide et d'éviter leur accumulation entre les électrodes. L'anode a les mêmes dimensions que la cathode et elle est dotée de perforations de 0,7 cm de diamètre chacune, et distribuées d'une façon homogène. La distance entre les deux électrodes est de 2 cm. La cellule 3 est la même que la cellule 1, mais la cathode est en aluminium au lieu de l'acier inoxydable.

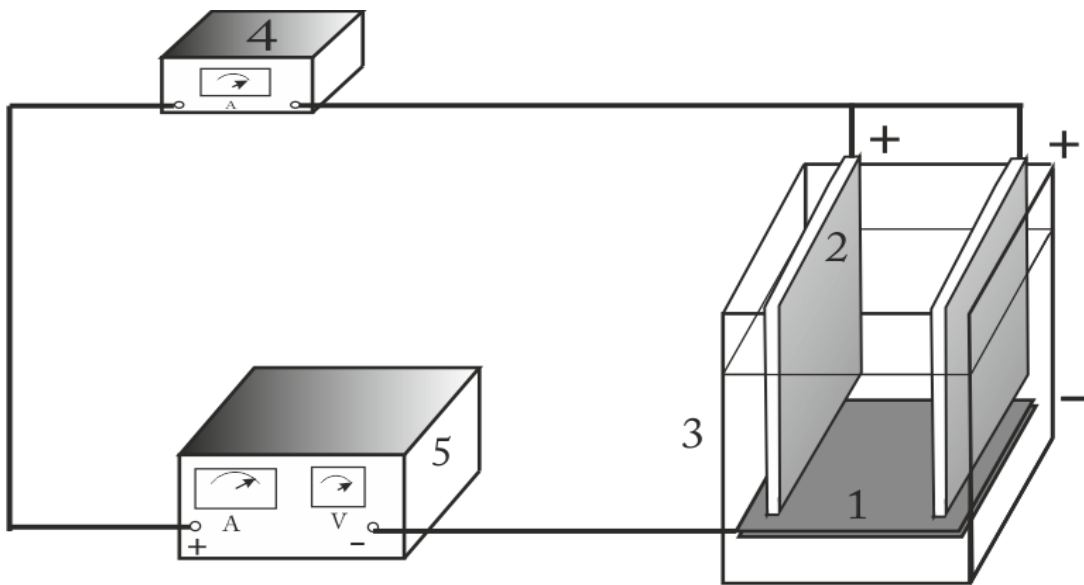


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental du procédé EC/EF (1: cathode en acier inoxydable; 2: anodes en aluminium; 3: cellule électrolytique; 4 : ampèremètre; 5: alimentation).

Dans le but de simuler d'effluent HF après précipitation à la chaux, différentes solutions de compositions bien déterminées ont été préparées, par dilution d'une solution mère HF (1N) dans de l'eau distillée, et ensuite réagies à la chaux. Après une agitation rapide de 400 tr/min. pendant 1 min., le pH est ajusté à

la valeur désirée et une agitation modérée de 200 tr/min. est alors imposée pendant 30 min. Les conditions de précipitations ont été définies dans une étude à part et maintenues durant tous les essais. La solution obtenue est caractérisée par sa concentration en fluorures et sa turbidité, due à la présence des précipités de  $\text{CaF}_2$ . Les solutions ainsi préparées, sont immédiatement introduites dans la cellule EC/EF pour un traitement d'affinage. Les essais ont été menés en mode galvanostatique. Le chlorure de sodium a été utilisé comme électrolyte support sauf dans les cas des essais de l'étude de l'effet des anions, où des quantités de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  ou  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ont été ajoutés à la solution. Les tests préliminaires effectués pour  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , montrent que le procédé EC/EF s'arrête au bout de quelques minutes car le voltage augmente jusqu'à la limite du générateur (30 V). Des quantités de NaCl de 29,25 mg/L sont alors ajoutées pour surmonter la passivation des anodes. Les échantillons étaient extraits périodiquement et immédiatement filtrés sur un filtre seringue 0,22  $\mu\text{m}$  afin de mesurer la concentration des fluorures. L'évolution de la turbidité en fonction du temps a été réalisée sur des échantillons non filtrés dans le but de suivre la clarification par flottation. Tous les essais ont eu lieu à la température de 20 °C.

### 3.2.2. Dispositif et procédure expérimentale du procédé combiné d'électrocoagulation-électroflottation (EC-EF)

Le dispositif expérimental EC-EF est composé de deux cellules distinctes : une cellule d'électrocoagulation et une cellule d'électroflottation, opérant en mode discontinu (figure.3.2).

#### ➤ Cellule d'électrocoagulation

La cellule EC est illustrée schématiquement par la figure 3.2.a. Le réacteur électrochimique est fabriqué en verre avec les dimensions (15 cm x 13 cm x 12 cm). L'ensemble des électrodes consiste en cinq cathodes en acier inoxydables intercalées par quatre anodes en aluminium et/ou en fer. L'ensemble des électrodes sont placées verticalement et plongées dans la solution aqueuse de 1800 mL. La distance entre les électrodes est de 1 cm. Chaque électrode a les dimensions suivantes (10 cm x 15 cm). La surface immergée de chaque électrode

est de  $100 \text{ cm}^2$ . Les conditions sont choisies de façon à ce que la réaction anodique est la seule source de coagulants.

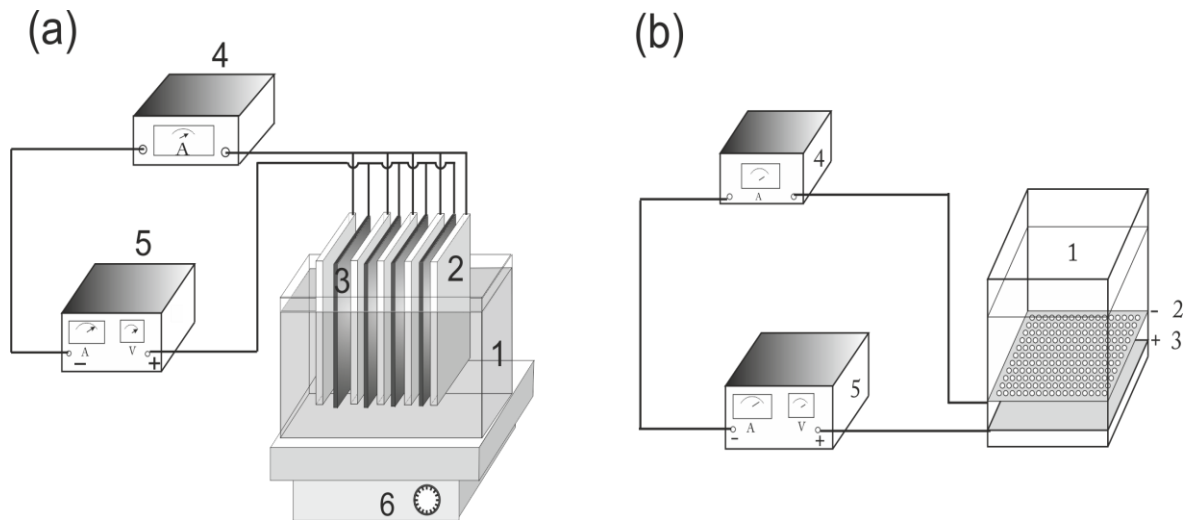


Figure 3.2 : Schéma du dispositif expérimental du procédé EC-EF (a) cellule d'électrocoagulation (1: cellule électrolytique; 2: cathode; 3: anode; 4: ampèremètre; 5: générateur de courant 6: agitateur magnétique ) (b) et cellule d'électroflottation (1: cellule électrolytique; 2: cathode; 3: anode; 4: ampèremètre; 5: générateur de courant).

A cette fin, l'acier inoxydable est utilisé comme cathode. L'acier inoxydable est en effet, électrochimiquement inerte et ne se prête pas à la corrosion dans les conditions considérées. En outre, l'emploi de l'acier inoxydable dans l'étape EC, assure une certaine flottation primaire et a été prouvé meilleur, à cet effet, que le fer et l'aluminium [58]. Les électrodes sont connectées, en mode monopolaire, à une alimentation électrique. Le suivi du courant est assuré par un ampèremètre. L'homogénéisation de la solution est effectuée à l'aide d'un agitateur magnétique.

#### ➤ Cellule d'électroflottation

La cellule EF est illustrée schématiquement par la figure 3.2.b. Elle est constituée des éléments suivants : un bac en plexiglas ( $14\text{cm} \times 8\text{cm} \times 42\text{cm}$ ) et deux électrodes ( $5\text{cm} \times 13\text{cm}$ ), placées horizontalement en bas de la cellule. La cathode est une plaque en acier inoxydable perforée (65 perforations, de 5 mm de



diamètre chacune). Ces perforations permettent le passage des bulles de gaz émanant de l'anode. Le choix est porté sur l'acier inoxydable comme matériau cathodique, pour son prix de revient relativement faible, sa stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiels et sa stabilité chimique en présence d'une grande variété de réactifs. L'anode DSA est en titane ruthénié; Ti/RuO<sub>2</sub> (substrat en titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium,). Elle est dotée d'une stabilité et d'une activité électrocatalytique remarquables. Les anodes DSA ont été appliquées avec beaucoup de succès dans l'électrochimie environnementale en particulier dans l'électroflottation et l'électrochloration [12]. L'anode est placée horizontalement en bas, à 1 cm du fond de la cellule, tandis que la cathode est placée parallèlement au dessus, distante de 1cm. Un tel arrangement permettrait une dispersion plus ou moins uniforme des bulles au sein de la solution. Le point de prélèvement des échantillons est situé dans une position intermédiaire entre les électrodes et la surface supérieure de la solution à traiter (soit 5 cm en-dessus des électrodes).

Deux effluents synthétiques ont été considérés. Effluents fluorés contenant du chrome (VI) et effluents fluorés contenant un tensioactif (SDS) et de l'ammonium.

Dans le but de simuler l'effluent HF/acide chromique après précipitation à la chaux, différentes solutions ont été d'abord préparées, par dilution d'une solution mère HF (1N) dans de l'eau distillée, et ensuite réagies à la chaux. Des quantités bien déterminées en bichromate de potassium ont été aussi ajoutées. Après une agitation rapide de 400 tr/min. pendant 1 min., le pH est ajusté à la valeur désirée, une agitation modérée de 200 tr/min. est maintenue pendant 30 min. La solution obtenue est caractérisée par des concentrations en fluorures, en Cr(VI) et une turbidité due aux précipités de CaF<sub>2</sub>. Les solutions ainsi préparées, sont immédiatement introduites dans la cellule EC pour un traitement d'affinage. Les essais de l'étape EC ont été menés en mode galvanostatique. Après un traitement EC de 90 min. la solution traitée est immédiatement transvasée à la cellule EF. Pour les essais de l'étape EF, la valeur de l'intensité de courant était maintenue constante pendant tous les essais. L'évolution de la turbidité en fonction du temps a été mesurée sur des échantillons non filtrés et sans aucune décantation ultérieure. Les échantillons de boue produite ont été filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 105°C pendant 24h.

De façon similaire, pour traiter les effluents fluorés contenant le tensioactif (SDS) et l'ammonium par le procédé EC-EF, la même procédure expérimentale a été adoptée en remplaçant l'addition de bichromate de potassium par l'addition de quantités bien déterminées de SDS et de sulfate d'ammonium.

### 3.3. Méthodes analytiques

#### 3.3.1. Mesure du pH et de la conductivité

La conductivité et le pH de la solution ont été mesurés en utilisant un conductimètre EC 215 (HANNA Instruments) et un pH mètre (une sonde HI 1131 et un ion-mètre HI 4222 HANNA) respectivement. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions étalons de pH 4,00; 7,00 et 10,00.

#### 3.3.2. Mesure de fluorures

La concentration des ions fluorures libres en solution est déterminée par la méthode ionométrique standard [114] en utilisant une électrode sélective des ions fluorures (une sonde combiné HI 4110 et un ion-mètre HI 4222 HANNA). Pour éviter toute interférence avec d'autres ions tels que ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ...) pendant la mesure, une solution tampon (Tafic) a été rajoutée aux échantillons et aux étalons avant la détermination de la concentration des ions fluorures. (La préparation du tampon Tafic est donnée en annexe).

#### 3.3.3. Mesure de la DCO

La DCO peut être utilisée comme un indicateur pour mesurer la concentration des tensioactifs tels que le SDS. La DCO est la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation par voie chimique des matières organiques et minérales. Elle s'exprime en mg d' $\text{O}_2$  par litre de solution. Sa détermination se fait par la méthode de reflux en système fermé, en présence de bichromate de potassium suivie d'un dosage par colorimétrie [81] (Le protocole est donné en annexe). La colorimétrie a été réalisée grâce à un spectrophotomètre DR 2500 (Hach) à la longueur d'onde 420 nm. Afin de pallier aux interférences dues à la

présence des nitrites lors de l'utilisation des nitrates comme électrolyte support, des quantités d'acide sulfamique doivent être ajoutées aux échantillons.

#### 3.3.4. Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre (HI 98703) de marque HANNA Instruments. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions étalons de turbidités 0,1 UTN, 15 UTN, 100 UTN et 750 UTN.

#### 3.3.5. Analyse du chrome (VI)

Nous avons utilisé la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide [114]. La colorimétrie a été réalisée grâce à un spectrophotomètre DR 2500 (Hach) à la longueur d'onde  $\lambda = 540$  nm.

#### 3.3.6. Analyse de l'ammonium

La concentration des ions ammonium en solution est déterminée par la méthode ionométrique standard [114] en utilisant une électrode sélective des ions ammonium (une sonde HI 4101 et un ion-mètre HI 4222 HANNA).

### 3.4. Caractérisation des boues

#### 3.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse de spectroscopie infrarouge a été faite sur un spectromètre JASCO FT/IR-4100 et en utilisant des pastilles en KBr (échantillon: KBr = 1:50). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$ . Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel WinFIRST.

### 3.4.2. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire

La microscopie électronique à balayage MEB environnementale (équipement de type JEOL 6360) combiné à l'EDX a été utilisé. Les photos du MEB sont prises à 20 kV à différentes magnitudes.

### 3.4.3. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un réfractomètre de type Bruker AXS D4 Endeavor opérant avec une source de radiation à Cu K $\alpha$  et filtré à un monochromateur graphique ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

## CHAPITRE 4

### TRAITEMENT DES EFFLUENTS FLUORÉS PAR UN PROCÉDÉ INTÉGRÉ D'ÉLECTROCOAGULATION/ÉLECTROFLOTTATION

Un montage EC conventionnel comprend deux unités distinctes : l'une pour l'électrocoagulation et l'autre pour la séparation [14]. Dans la pratique, l'électrocoagulation suivie de la sédimentation est l'option la plus utilisée [8]. Le séparateur par décantation peut nécessiter une étape de filtration [8]. Ceci peut augmenter les coûts, l'espace et le temps du traitement. En raison des avantages de l'électroflottation par rapport à la sédimentation [97,116], l'électrocoagulation combinée à l'électroflottation (EC-EF) a été proposée comme alternative à l'EC-sédimentation [60,56].

L'objectif de cette partie est la mise au point d'un procédé électrocoagulation/flottation (EC/EF), opérant en une seule étape, comme alternative aux post-traitements conventionnels. Nous avons choisi une configuration spéciale de la cellule EC qui permet d'associer l'électroflottation (EF) pour pallier aux insuffisances de séparation solide/liquide. Cette combinaison est réalisée en changeant la position des électrodes. L'étude s'est faite sur des solutions synthétiques. Deux indicateurs de pollution sont suivis : fluorures et turbidité.

#### 4.1. Effet de la nature des électrodes et de leur arrangement sur la clarification

Il a été rapporté que le design du réacteur EC affecte certains paramètres tels que la formation des floccs, le taux d'élimination et les caractéristiques de flottation/sédimentation [58,117]. La majorité des études concernant le procédé EC étaient effectuées moyennant les classiques plaques verticales et équipé d'un système d'agitation [8], alors que l'électroflottation est réalisée en utilisant des électrodes horizontales [97,115,116]. Par ailleurs, certains chercheurs considèrent le procédé électrocoagulation comme un procédé électrocoagulation/électroflottation (EC/EF) car ils prennent en compte l'efficacité de la flottation inhérente au procédé EC [56,115]. Toutefois, seulement 60% du total des floccs peut être éliminé par flottation par les bulles d'hydrogène [112]. Afin de tirer un

profit maximum de l'hydrogène formé pour une flottation plus efficace, deux facteurs doivent être considérés. D'abord, l'emploi d'un matériau adéquat tel que l'acier inoxydable. En second lieu, un arrangement approprié des électrodes incluant une position horizontale de la cathode et une position verticale des anodes. Il est prévu qu'un tel design intégré améliore considérablement l'attachement des bulles/flocs et leur montée vers la surface. Dans le but d'identifier l'arrangement des électrodes le plus approprié pour la clarification lors de l'application du procédé EC/EF, trois configurations ont été testées : cellule1, cellule2 et cellule3. La cellule1 est représentée dans la (figure 3.1). La cellule2 est une cellule EF (figure 3.2.b) munie d'une cathode en acier inoxydable en bas et une anode perforée en aluminium en haut. La cellule3 a la même configuration que la cellule1 sauf que la cathode en acier inoxydable est remplacée par une cathode en aluminium. Le tableau 5.1 indique clairement que la meilleure clarification est réalisée par cellule1 avec 85% d'élimination de turbidité, ce qui correspond à une turbidité finale de 3,09 UTN, alors qu'avec la cellule 2, le taux d'élimination de turbidité est seulement de 60% correspondant à une turbidité finale de 8,08 UTN qui est supérieure à la limite de décharge (5 UTN) [14].

Tableau 4.1 : Effet de la configuration des différentes cellules sur l'élimination des fluorures, la clarification et le pH final. [NaCl]=2g/L; I=640 mA.

Design du réacteur	Concentration en Fluorures (mg/L)		Turbidité (UTN)		pH	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
<b>Cellule 1</b>	42	4,61	20,4	3,09	7	9,41
<b>Cellule 2</b>	42	6,12	20,3	8,08	7	9,53
<b>Cellule 3</b>	42	5,32	21,05	125	7	9,68

Avec la cellule 3, aucune clarification n'est obtenue et la turbidité finale est beaucoup plus élevée que la valeur initiale. Il est bien établi que l'efficacité de clarification est fortement dépendante de la taille des bulles formées. Une flottation efficace est obtenue par des bulles fines. Ceci est dû au fait que les bulles les plus

fines donnent des aires de surface plus importantes pour l'attachement des particules. Par ailleurs, la taille des bulles d'hydrogène est influencée par les conditions de surface de la cathode [11]. La surface polie de la plaque d'acier inoxydable de la cellule1 donne des bulles plus fines ce qui entraîne une élimination de turbidité plus élevée. Tandis que, la détérioration de la clarification de la cellule3 est due à la surface rugueuse de la cathode en aluminium qui conduit à une augmentation significative dans la taille des bulles d'hydrogène [95,96,118]. Par conséquent, toutes les expériences ultérieures seront réalisées avec la cellule1.

#### 4.2. Effet du temps de traitement par EC/EF

La figure 4.1 montre la cinétique de l'abattement des fluorures et de la turbidité dans la même cellule EC/EF. Après 60 min. de traitement, la concentration en fluorures est de 12,61 mg/L. Cette concentration est ramenée à 4,61 mg/l après 90 min. d'électrolyse.

Les résultats obtenus montrent une élimination suffisante de la turbidité qui baisse jusqu'à 3,09 UTN après 90 min de traitement. Cette valeur de turbidité finale est au-dessous des normes environnementales (5 UTN) [119,120]. Une clarification importante est alors atteinte. Par conséquent, aucun post-traitement de séparation tel que la filtration n'est nécessaire pour la solution traitée. La turbidité de la solution initiale est due à la présence de fines particules colloïdales de  $\text{CaF}_2$ . Les coagulants formés déstabilisent les colloïdes ce qui provoque la formation de floccs. Les floccs ainsi formés sont alors soulevés vers la surface par les bulles d'hydrogène formées selon la réaction (Éq.2.10), ce qui entraîne une clarification de la solution. L'augmentation de pH a été aussi observée. En effet, le pH passe de la valeur 7 à 9,41 à la fin du traitement. Cette augmentation du pH est due à la formation à la cathode d'ions hydroxydes provenant de la réaction de réduction des molécules d'eau (Éq.2.10).

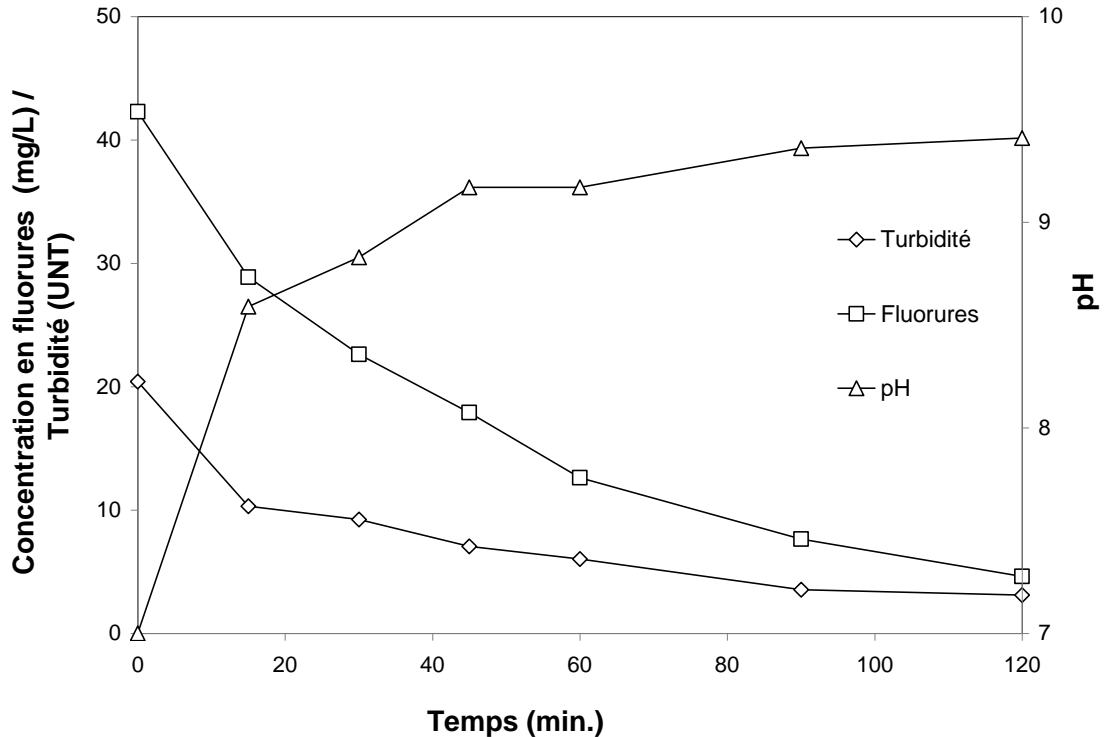


Figure 4.1 : Évolution des fluorures, de la turbidité et du pH en fonction du temps.  $pH_0=7$ ;  $[NaCl]=2g/L$ ;  $I=640\text{ mA}$ ;  $[F^-]_0=42\text{ mg/L}$ ; turbidité initiale= $20\pm 2\text{ UTN}$

#### 4.3. Effet de l'intensité de courant

Afin d'évaluer l'effet de l'intensité de courant sur le procédé EC/EF, des tests ont été effectués en appliquant les intensités suivantes : 320, 480, 640 et 800 mA. Les résultats sont montrés dans les figures 4.2.a et 4.2.b.

Les résultats de la figure 4.2.a indiquent que l'augmentation de l'intensité de courant conduit à une augmentation de la vitesse d'élimination ainsi qu'à une baisse de la concentration finale des fluorures. En appliquant une intensité de 320 mA, la concentration finale des fluorures est de 12,35 mg/L alors qu'elle est de 1,75 mg/L pour une intensité de 800 mA. Dans tous les cas, près de 60 min de traitement sont suffisantes pour ramener la concentration des fluorures en dessous de la norme. Une intensité de courant plus élevée génère des quantités de coagulants importantes, ce qui améliore l'élimination des polluants. A l'opposée des fluorures, aucun effet de l'intensité de courant sur la variation de la turbidité,



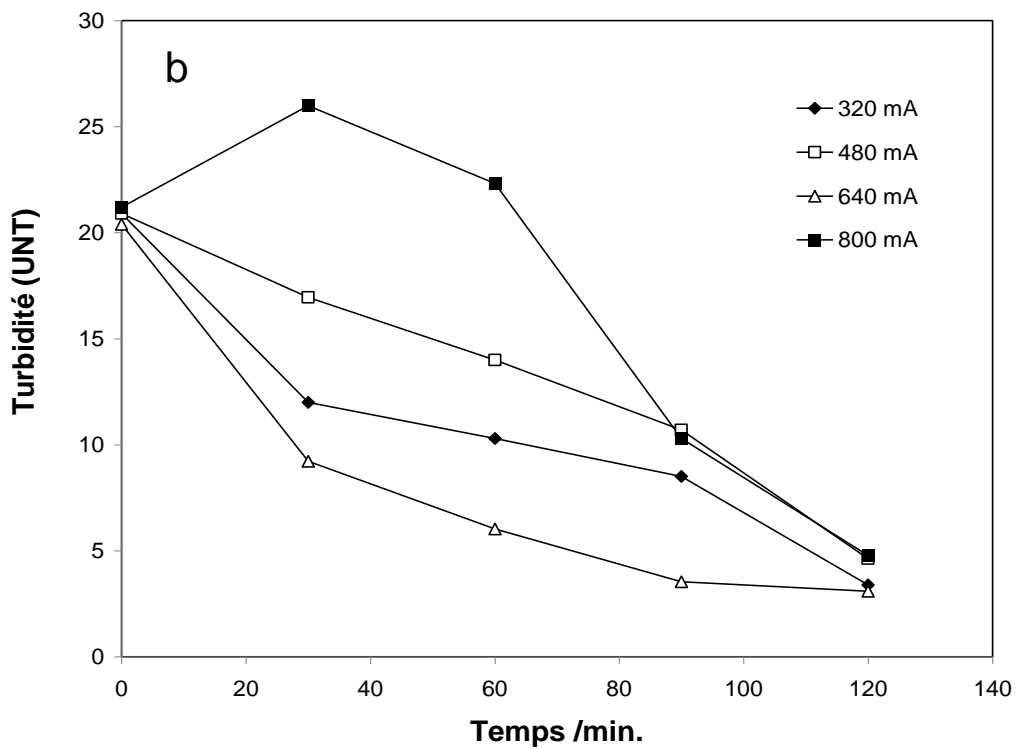
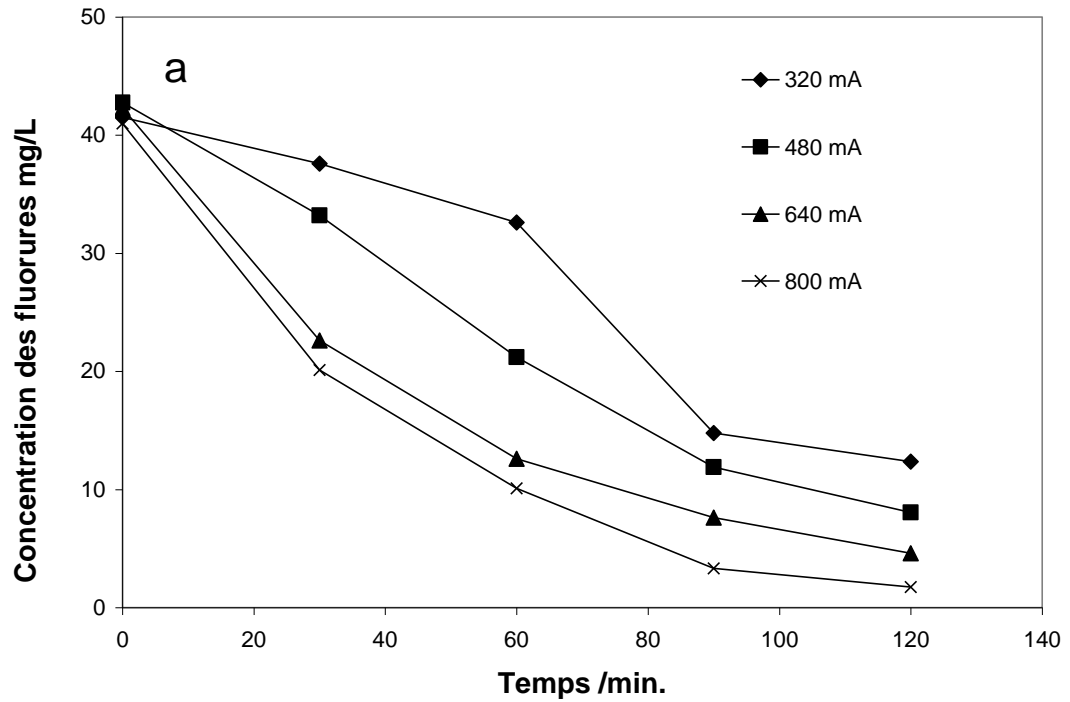


Figure 4.2 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures (a) et de la turbidité (b).  $pH_0=7$ ;  $[NaCl]=2g/L$ ;  $[F^-]_0=42 mg/L$ ; turbidité initiale=  $20 \pm 2$  UNTN.

n'a été observé. Cependant, on peut observer (figure 4.2.b) que la turbidité finale reste inférieure à la valeur 5 UTN sur toute la gamme des courants étudiés.

La figure 4.2.b montre que, pour la valeur 800 mA, on remarque une augmentation de la turbidité avant qu'elle chute vers des valeurs plus basses. Ce phénomène peut être expliqué par une turbidité, additionnelle à celle de  $\text{CaF}_2$ , plus importante due à la production supplémentaire de floccs  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à la valeur d'intensité indiquée.

#### 4.4. Effet du pH initial

L'effet du pH initial a été étudié dans la gamme de 3 à 11. Les résultats sont illustrés dans les figures 4.3.a et 4.3.b. De la figure 4.3.a, on peut observer que le pH initial a un effet significatif sur l'élimination des fluorures. En effet, la concentration finale en fluorures augmente quand le pH initial augmente. Il convient de signaler que pour toutes les valeurs de pH étudiées, les concentrations finales en fluorures sont au-dessous des limites de décharge. Les valeurs des concentrations résiduelles les plus élevées sont enregistrées pour les pH basiques 9 et 11. Ceci est dû à la formation d'espèces anioniques solubles telles que  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  qui n'est pas favorable à l'élimination des fluorures [84]. Les meilleurs résultats sont notés pour les pH acides notamment le pH initial 3. La concentration finale correspondante est de 2,74 mg/L. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par des travaux précédents. Ainsi, Shen *et al.* [60] et Zuo *et al.* [112] ont trouvé un optimum de pH initial égal à 3. Cependant, Mameri *et al.* [86] et Bennajah [84] suggèrent une valeur située autour de 5 comme pH optimal. Une explication de l'effet positif du milieu acide est donnée par Zuo *et al.* [112], selon laquelle, l'élimination des fluorures peut être considérée comme un échange ionique de  $\text{F}^-$  avec  $\text{OH}^-$  sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Éq.2.24). Quand la concentration des  $\text{OH}^-$  diminue, l'équilibre de cet échange se déplace vers la droite.

Dans la pratique, la défluoruration des eaux potables n'est pas recommandée en milieu acide car elle exige un ajustement de pH et donc un prétraitement supplémentaire [84]. En revanche, cela peut être bénéfique pour les effluents acides riches en fluorures car la limitation de l'ajout de la chaux durant la neutralisation à pH 3 entraîne une réduction des coûts avec une meilleure

efficacité. En raison de l'augmentation du pH dans le système EC/EF, aucun ajout excessif de la chaux n'est nécessaire pour l'ajustement du pH de neutralisation.

Comme le montre la figure 4.3.b, l'effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité ne semble pas avoir une tendance claire. Cependant, on peut noter, pour des valeurs basiques, que la cinétique d'élimination de la turbidité est plus lente et les turbidités initiales sont d'autant plus élevées que le pH est élevé. Toutes les valeurs de pH conduisent à la clarification de la solution, avec des turbidités finales en dessous des normes de décharge.

#### 4.5. Effet de la nature des anions

Dans le but d'étudier l'effet des anions sur l'efficacité du procédé EC/EF, des expériences ont été effectuées avec NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à la même concentration de 0,05mol/L. La figure 4.4.a montre que la concentration finale des fluorures est liée au type de l'anion. Il apparaît que l'élimination des fluorures est réduite quand un anion autre que les chlorures est utilisé. Les valeurs des concentrations finales des fluorures sont 4,39 ; 7,16 ; 12,86 et 20,8 mg/L pour Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> respectivement. La présence des nitrates donne une moindre efficacité, alors que la présence des sulfates ou des dihydrogénophosphates affecte négativement l'élimination des fluorures.

De la figure 4.4.b, on peut noter que, pour tous les anions, les turbidités convergent vers des valeurs inférieures à la limite de décharge, à l'exception de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> où la turbidité finale est de 12 UTN. Hu *et al.* [14] ont trouvé que l'anion H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> affecte défavorablement l'élimination des fluorures et de CaF<sub>2</sub> dans le procédé EC-EF.

#### 4.6. Effet de la concentration des chlorures

L'effet de la concentration de NaCl sur l'efficacité du procédé EC/EF a été étudié pour plusieurs concentrations. De la figure 4.5.a, on peut distinguer l'effet relativement faible de la concentration en chlorures sur l'élimination des fluorures en dépit de la large gamme de concentrations de NaCl étudiée. En effet, les concentrations finales en fluorure sont de 5,31; 5,03; 4,39 et 5,79 mg/L pour les solutions 0,005; 0,01; 0,05 et 0,1 mol/L en chlorures respectivement. Toutefois, le

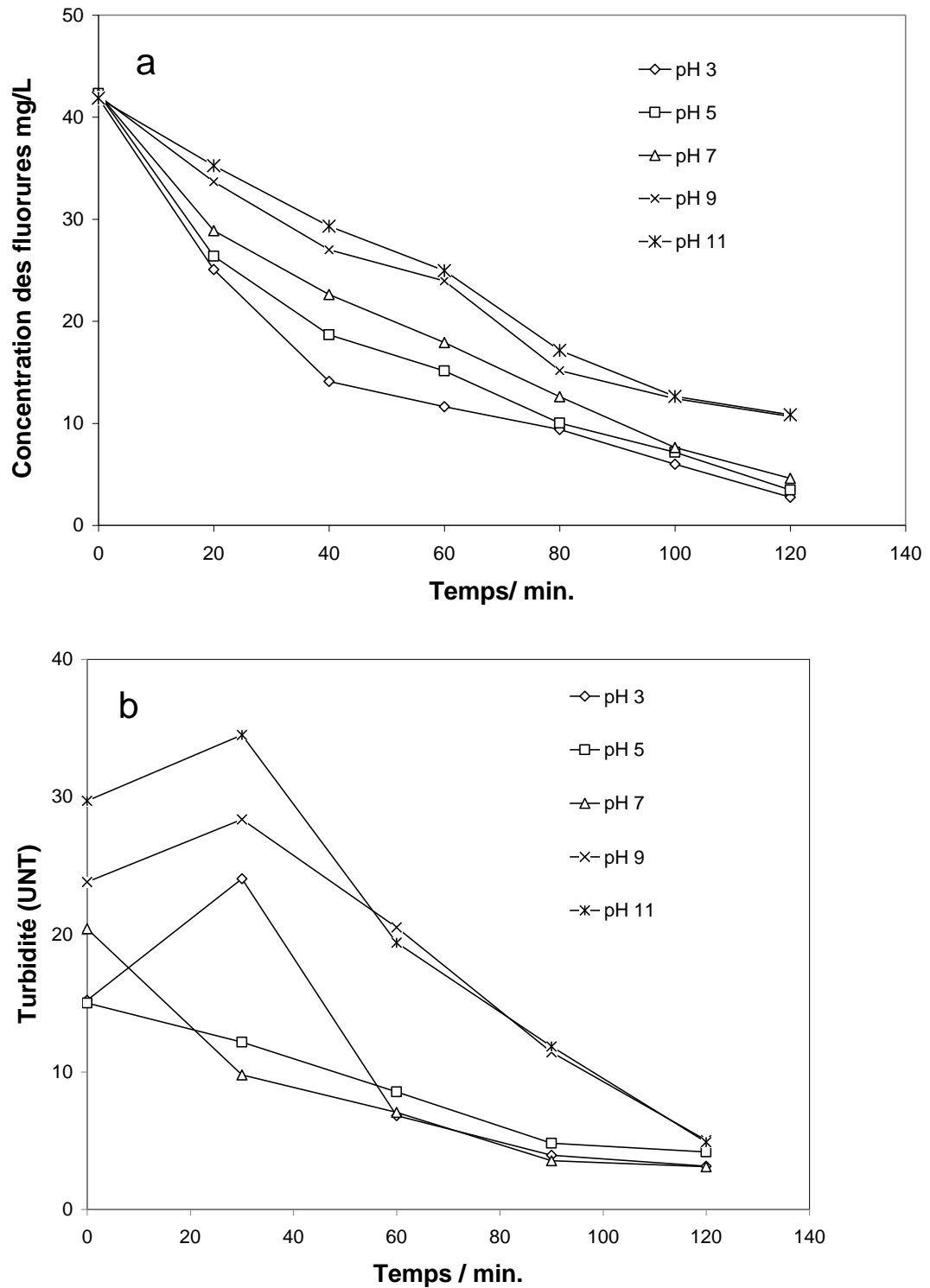


Figure 4.3 : Effet du pH initial sur l'élimination des fluorures (a) et de la turbidité (b).  $I=640$  mA;  $[\text{NaCl}]=2\text{g/L}$ ;  $[\text{F}^-]_0=42$  mg/L;

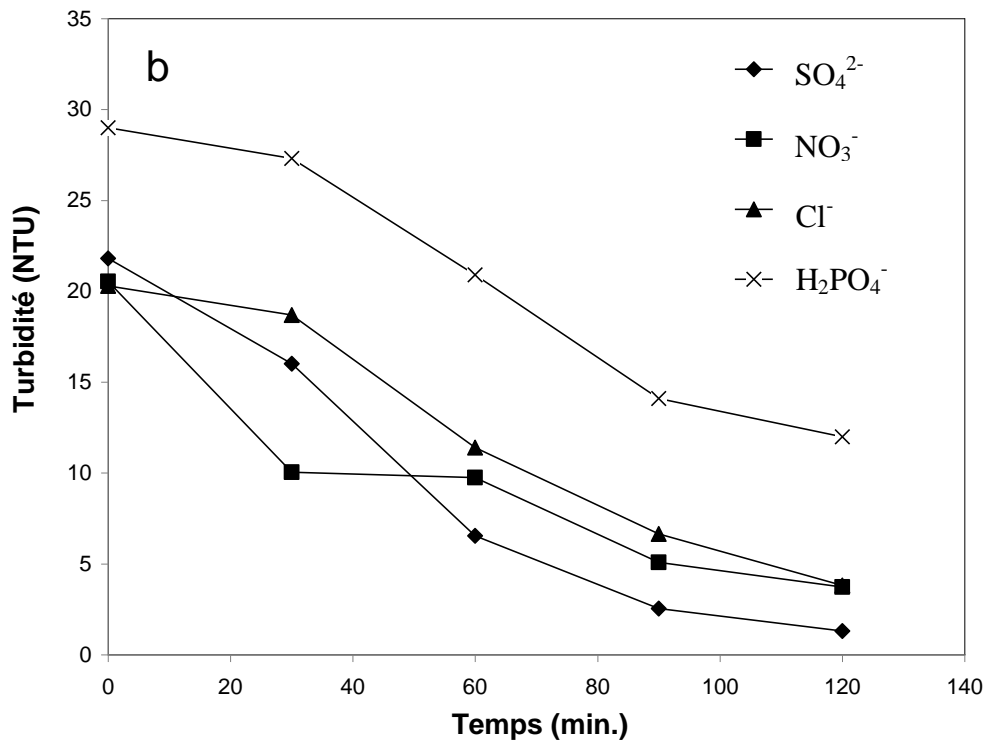
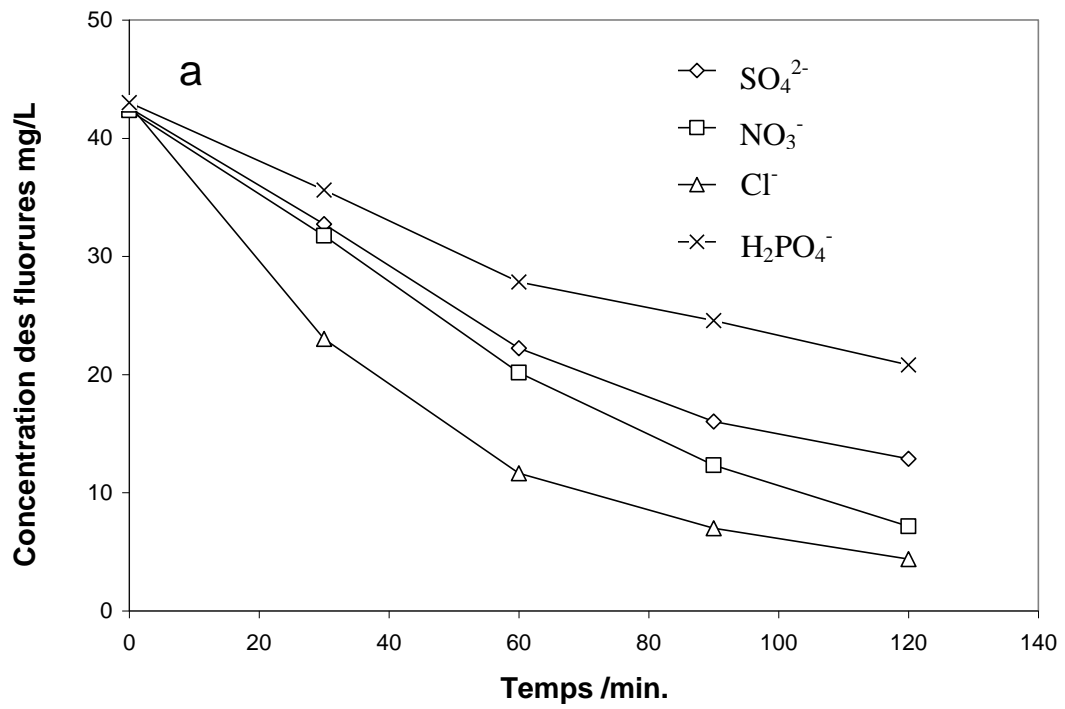


Figure 4.4 : Effet de la nature de l'anion sur l'élimination des fluorures (a) et de la turbidité (b).  $[\text{F}^-]_0 = 42 \text{ mg/L}$ ;  $I = 640 \text{ mA}$ ;  $[\text{anion}] = 0,05 \text{ M}$ ;  $\text{pH}_0 = 7$ .

meilleur résultat est obtenu pour la valeur de 0,05 mol/L. Une tendance identique est trouvée par plusieurs travaux sur l'électrocoagulation utilisant des électrodes en aluminium [119].

La figure 4.5.b illustre la variation de la turbidité en fonction du temps en présence de diverses concentrations molaires de NaCl. Les différents niveaux de sel ne semblent pas exercer un effet clair sur la turbidité. Cependant, et pour toutes les valeurs considérées, des turbidités finales basses ont été obtenues.

#### 4.7. Effet de la concentration initiale des fluorures et de la turbidité initiale

Une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations et les turbidités initiales. La figure 4.6.a montre la variation de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) des fluorures en fonction du temps pour diverses concentrations initiales. Les résultats montrent que la diminution de la concentration initiale en fluorures entraîne des concentrations réduites plus faibles. En effet, lorsque les concentrations initiales en fluorures sont 55,06; 46,79; 42,29 et 25,72 mg/L, les concentrations réduites sont 0,38; 0,27; 0,11 et 0,09 respectivement. Les essais ont eu lieu à la même intensité et delà, la même quantité de coagulant est générée. La chute en élimination de fluorures est dûe à la quantité insuffisante d'hydroxyde d'aluminium nécessaire à la coagulation de l'excès des polluants aux concentrations les plus élevées.

La figure 4.6.b représente la variation de la turbidité réduite ( $T/T_0$ ) en fonction du temps pour différentes turbidités initiales. Les résultats montrent que la diminution de la turbidité initiale entraîne des turbidités réduites plus basses. Les turbidités initiales 65,5; 39, 30,1 et 20,4 UTN donnent respectivement des turbidités réduites de 0,39; 0,17; 0,17 et 0,136. Il est clair que l'efficacité de clarification devient moins importante pour les solutions les plus troubles.

Dans cette partie, le procédé EC/EF a été testé comme alternative aux techniques de traitement d'affinage classiques des effluents fluorés après la précipitation. Un arrangement adéquat des électrodes permet de mettre en œuvre électrocoagulation et électroflottation en une seule étape. La réduction simultanée de fluorures et de turbidité est ainsi réalisée.

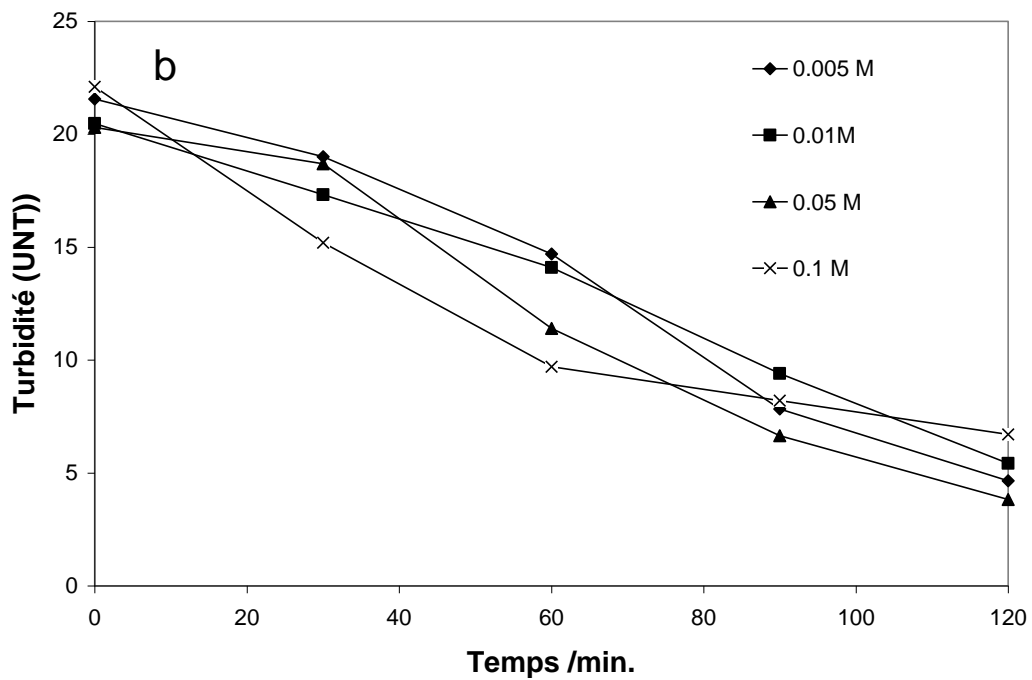
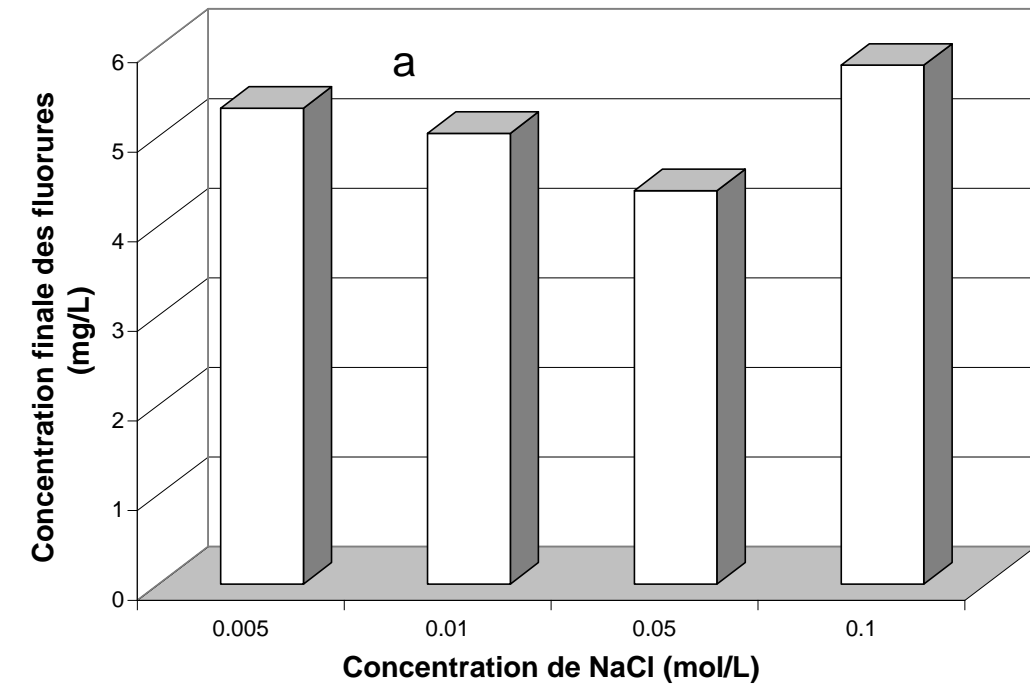


Figure 4.5 : Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination des fluorures (a) et de la turbidité (b).  $I=640$  mA;  $pH_0=7$ ;  $[F^-]_0=42$  mg/L; Turbidité initiale=  $20 \pm 2$  UNTN.

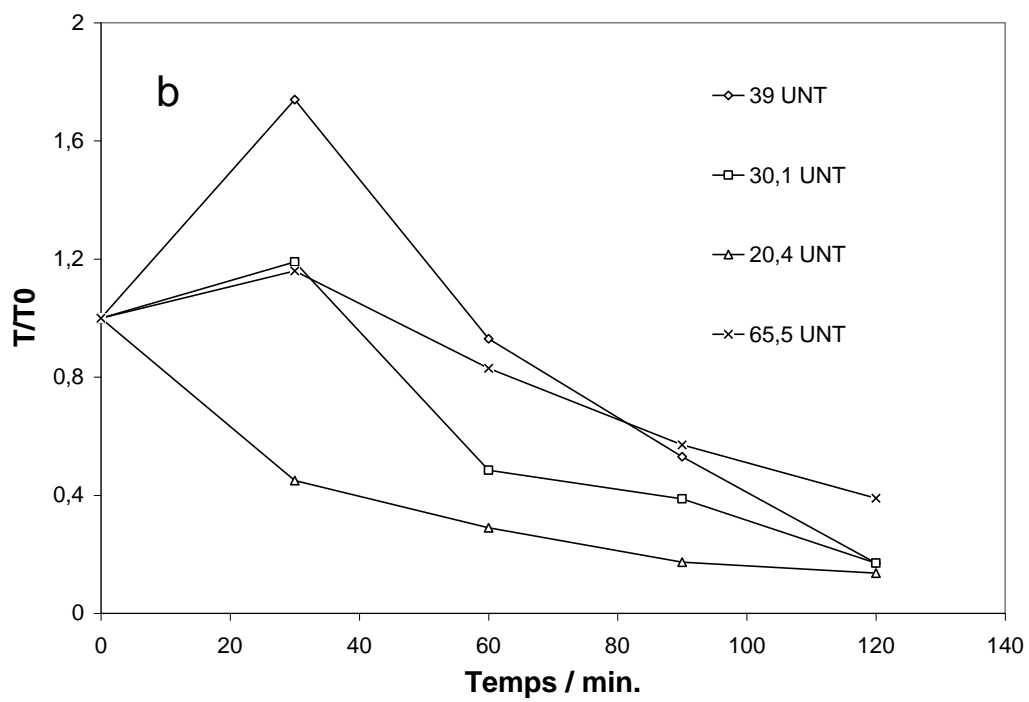
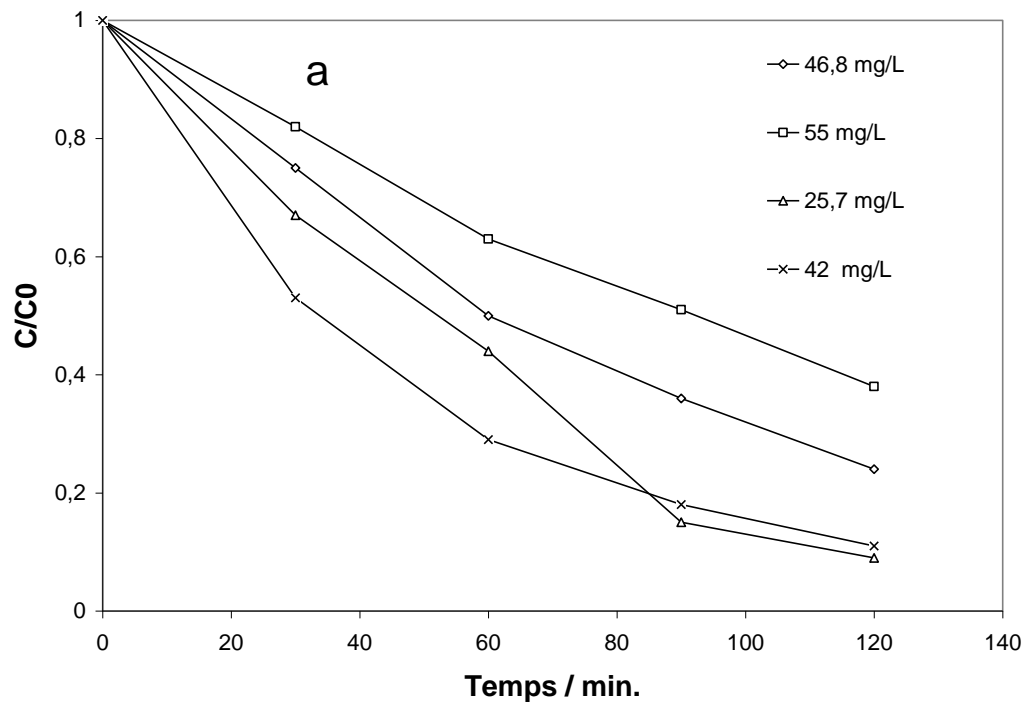


Figure 4.6 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures (a) et de la turbidité (b).  $I=640$  mA;  $[NaCl]=2$  g/L;  $pH_0=7$



Le procédé a été effectué sans agitation mécanique, sans recours aux tensioactifs collecteurs et peut fonctionner sans injection d'air. En plus, aucune décantation ultérieure ou filtration ne sont nécessaires pour ramener l'effluent aux normes environnementales. A partir de l'étude des paramètres, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Une clarification insuffisante est obtenue avec des configurations utilisant une anode horizontale ou une cathode en aluminium respectivement.
- L'augmentation du courant entraîne une augmentation de la vitesse d'élimination des fluorures et la diminution de la concentration finale mais aucun effet clair du courant n'a été noté sur la turbidité.
- La défluoruration est fortement dépendante du pH. Augmenter le pH de 3 à 11 entraîne une augmentation de la concentration résiduelle en fluorures. Les pH acides s'avèrent appropriés pour l'élimination des fluorures. Travailler à pH 3 permet une meilleure élimination des fluorures et de turbidité avec un ajout moindre de la chaux. Aucune tendance n'a été relevée pour l'effet du pH initial sur la turbidité.
- Une meilleure élimination est obtenue avec les chlorures. Les nitrates ont un moindre effet, tandis que les sulfates et les dihydrogénophosphates sont désavantageux pour l'élimination des fluorures. En plus, à l'exception des dihydrogénophosphates, tous les anions donnent des turbidités finales acceptables.
- L'effet de la concentration de chlorures sur la défluoruration s'avère relativement faible. Un optimum est obtenu à 0,05 mol/L. Par ailleurs, la variation de la turbidité semble in affectée par la concentration en NaCl.
- Plus basses sont les valeurs de la concentration en fluorures et la turbidité, meilleures sont leurs efficacités d'élimination respectives.

## CHAPITRE 5

### ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES ET DU CHROME (VI) PAR ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION

Dans le cas du process de décapage des wafers par la méthode de Secco et Yang, des formulations à base d'HF/acide chromique sont utilisées [121-123]. L'effluent issu de ce process est assez chargé d'ions toxiques tels que les fluorures et surtout le chrome hexavalant [16]. Après le prétraitement des rejets fluorés acides par précipitation, les concentrations de ces polluants dans l'effluent restent en dessus des normes. Un traitement ultérieur est alors requis. Généralement, la coagulation par des sels d'aluminium et de fer est associée comme traitement d'affinage. Les sels d'aluminium sont capables, à la fois, de réduire l'excès de fluorure résiduel et de déstabiliser les particules colloïdales de  $\text{CaF}_2$ . Tandis que les ions ferreux agissent en réducteurs pour convertir le  $\text{Cr(VI)}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  espèce moins toxique et moins soluble. Par la suite, ce dernier est précipité sous forme de  $\text{Cr(OH)}_3$  [124]. La consommation d'une grande quantité de réactifs et le grand volume des boues obtenues constituent des contraintes pour le procédé de coagulation [42]. L'électrocoagulation (EC) a été utilisée avec succès comme alternative à la coagulation chimique pour le traitement d'une grande variété d'eaux résiduaires [14-16]. Le traitement par EC des fluorures et du  $\text{Cr(VI)}$ , de manière séparée, a été abondamment examiné [14-16,125,126]. Cependant, aucune étude n'a exploré leur élimination simultanée par EC moyennant les anodes Al, Fe ou encore une anode hybride Fe-Al. En outre, la plupart des études ultérieures ayant trait aux électrodes hybrides font appel à l'aluminium ou le fer comme cathodes. Toutefois, l'attaque par l'alcalinité du milieu entraîne une dissolution additionnelle de la cathode Al ou Fe [119]. En conséquence, l'emploi des électrodes inertes telles que l'acier inoxydable se montre comme un bon choix [58, 127].

Dans cette partie, l'efficacité d'une anode hybride, composée de plaques d'aluminium et de fer, dans un procédé combiné EC-EF est examinée pour le traitement d'effluent acide synthétique prétraité. Ces solutions sont chargées en fluorures et en  $\text{Cr(VI)}$  et caractérisées par une certaine turbidité.

### 5.1. Effet du temps de traitement par EC-EF

La figure 5.1 montre la variation des fluorures, du Cr(VI) et de la turbidité ainsi que le pH de la solution durant le traitement combiné EC-EF. Ainsi, une nette diminution du Cr(VI) est enregistrée durant l'étape EC qui passe de 50 à 0,039 mg/L pour un traitement de 90 min. La concentration du Cr(VI) reste pratiquement la même durant le traitement EF. En effet, la concentration passe de 0,039 à 0,029 mg/L sur une période de 90 min. Parallèlement, la concentration des fluorures décroît de 42 à 8,9 mg/L durant l'étape EC. Tandis qu'une légère baisse est notée pendant l'étape EF.

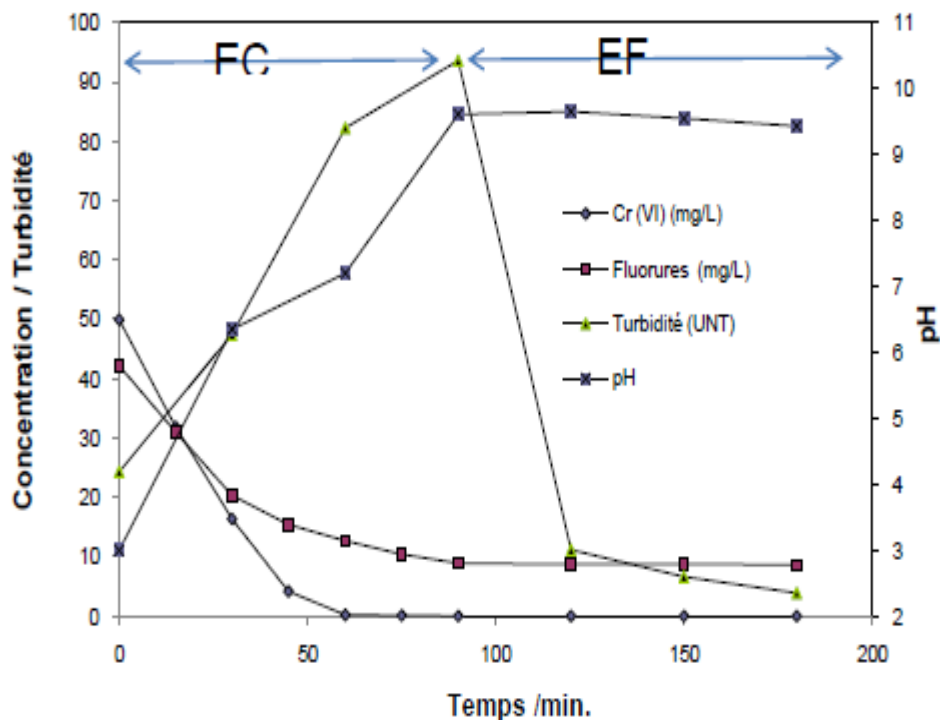


Figure 5.1 : Évolution du Cr (VI) et des fluorures, de la turbidité et du pH en fonction du temps au cours du traitement EC-EF.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{F}^-]_0 = 42 \text{ mg/L}$ ; turbidité initiale =  $25 \pm 2 \text{ UNT}$ ;  $\text{pH}_0 = 3$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,025 \text{ M}$ ;  $I_{\text{EC}} = 500 \text{ mA}$ ,  $t_{\text{EC}} = 90 \text{ min}$ ;  $I_{\text{EF}} = 150 \text{ mA}$ ;  $t_{\text{EF}} = 90 \text{ min}$ ; anode, 2Al-2Fe.

La figure 5.1 montre aussi une augmentation nette de la turbidité durant l'étape EC. Ceci est dû à la formation de floccs de coagulants. La turbidité augmente de la valeur initiale de 25 UNT vers une valeur finale de 93,2 UNT. Alors que dans l'étape EF, la turbidité chute vers une valeur basse de 3,89 UNT provoquant une clarification de la solution traitée. Par le biais des fines bulles de

gaz dégagés au niveau de la cellule EF, la boue formée dans la cellule EC est soulevée à la surface, d'où sa séparation nette de la solution traitée. Cette valeur est en-dessous du seuil environnemental de décharge (5 UTN) [119]. Par ailleurs, on peut aussi observer une augmentation du pH de la valeur initiale de 3 vers 9,61.

## 5.2. Effet de la nature du matériau anodique

Pour étudier l'effet de la nature du matériau anodique, différentes configurations ont été envisagées, en variant le nombre des plaques Al ou Fe du réacteur EC : deux configurations d'anodes pures : 4Al, 4Fe et trois configurations d'anodes hybrides, 3Al-1Fe, 2Al-2Fe, 3Fe-1Al, alors que les cinq plaques d'acier inoxydable composant la cathode ne changent pas.

Tableau 5.1 : Comparaison entre les différents matériaux anodiques dans le procédé EC-EF.  $[F^-]_0=42$  mg/L;  $[Cr(VI)]_0=50$ mg/L; turbidité initiale= $25\pm 2$ UTN;  $pH_0=3$ ,  $[NaCl]=0,025$ M,  $I_{EC}=500$ mA,  $t_{EC}=90$ min;  $I_{EF}=150$ mA;  $t_{EF}=90$  min

Anode	Étape EC				Étape EF			
	$[F^-]$ finale (mg/L)	$[Cr^{6+}]$ finale (mg/L)	$pH_f$	$T_{EC}$ finale (UTN)	$[F^-]$ finale (mg/L)	$[Cr^{6+}]$ finale (mg/L)	$pH_f$	$T_{EF}$ finale (UTN)
<b>4Al</b>	5,46	31,4	8,13	43,5	5,12	31,66	8,25	2,87
<b>3Al-1Fe</b>	7,49	3,65	8,9	93,2	7,02	3,46	8,83	3,67
<b>2Fe-2Al</b>	8,9	0,039	9,61	93,6	8,66	0,029	9,43	3,89
<b>3Fe-1Al</b>	13,64	0,027	9,58	81,9	13,58	0,008	9,43	4,35
<b>4Fe</b>	18,17	0,008	10,5	79,1	18,13	0,0036	10,2	8,77

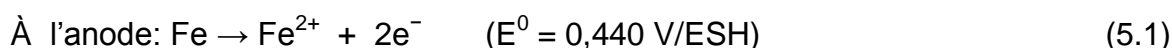
Les résultats des tests EC-EF sont portés sur le tableau.5.1. On peut noter que l'efficacité du traitement dépend grandement de la nature de plaques constituant les anodes. En utilisant des plaques Al seules (4Al), les fluorures finaux sont seulement de 5,46 mg/L. La substitution par une, deux ou trois plaques

de fer conduit à une hausse de la concentration finale des fluorures. Les valeurs correspondantes sont : 7,49; 8,9 et 13,64 mg/L respectivement. Tandis que l'emploi des plaques entièrement en fer donne la valeur la plus élevée de 18,17 mg/L. Par conséquent, plus forte est la présence des composés d'aluminium, plus élevée est l'élimination des fluorures. De nombreuses études ont montré que l'aluminium donne une efficacité de défluoruration supérieure à celle du fer [16].

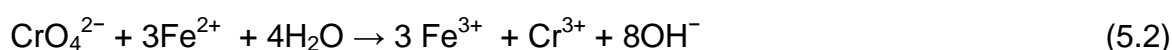
L'effet de la nature de l'anode est plus marquant dans le cas de l'élimination du Cr(VI). En utilisant seules les plaques de fer comme anode (4Fe), on obtient une élimination quasi complète de Cr(VI) et la valeur du Cr(VI) résiduel est seulement de 0,008mg/L. La substitution par une, deux ou trois plaques d'aluminium donne lieu à une augmentation du Cr(VI) résiduel et les valeurs correspondantes sont 0,027; 0,039 et 3,65 mg/L respectivement. Tandis qu'avec des plaques l'aluminium seules, la valeur la plus haute de 31,4 mg/L est obtenue. En plus, en augmentant le nombre de plaques de fer la cinétique d'abattement de Cr(VI) devient plus rapide. Par conséquent, plus forte est la présence des composés de fer plus élevée est l'élimination de Cr(VI). Ces résultats sont en bonne adéquation avec ceux obtenus par Mouedhen *et al.* [126] et Aber *et al.* [128] qui rapportent que le fer est très efficace pour l'élimination de Cr(VI) par EC, alors qu'avec l'aluminium, des résultats moins satisfaisants sont obtenus.

En dépit de la littérature abondante relative à l'efficacité du traitement de Cr(VI) par EC, les mécanismes détaillés du procédé ne sont pas entièrement éclaircis [126,132]. Dans le cas de l'élimination du Cr(VI) par EC, quatre principaux mécanismes peuvent être considérés:

(i) Réduction chimique au sein de la solution par les  $Fe^{2+}$  électrochimiquement générés [130]. Les principales réactions sont :



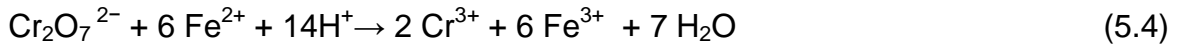
L'ion ferreux  $Fe^{2+}$  généré par électrodissolution de l'anode de fer peut réduire Cr(VI) en Cr(III) dans les conditions alcalines. L'ion lui même est oxydé en ( $Fe^{3+}$ ), selon les réactions:



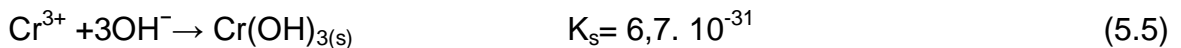
Ou



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ions peuvent aussi réduire  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dans les conditions acides selon la réaction suivante:

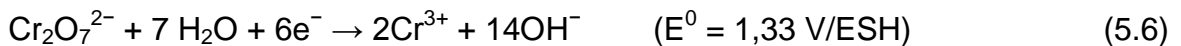


Les cations Cr(III) issus des (Éqs.5.2-5.4) sont par la suite précipités en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  par les ions  $\text{OH}^-$  formés à la cathode (Éq.2.10).



(ii) Adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium (et éventuellement  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) par voie physique [117]. Les ions chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), négativement chargés, peuvent s'adsorber sur les précipités d'hydroxyde métallique positivement chargés [126].

(iii) Réduction directe sur la surface de la cathode [42], la réaction correspondante est:



Cette réaction est limitée par la réduction des molécules de l'eau. Le potentiel rédox correspondant à cette dernière (Éq.2.10) est estimé de ( $E^0 = -0,828 \text{ V/ESH}$ ). Par conséquent, la réaction cathodique concomitante est thermodynamiquement plus favorable.

(iv) Réduction de Cr(VI) sur la surface de l'anode par le fer zéro-valant ( $\text{Fe}^0$ ) qui a lieu comme suit:



Il s'agit d'une réaction chimique indépendante du courant électrique dans la cellule. En outre, sa cinétique est limitée par différents processus, principalement;

adsorption de Cr(VI) sur la surface du métal, transfert d'électron et transport de masse [130].

Il s'en suit, et d'après les résultats du tableau.5.1, que l'élimination du Cr(VI) par l'anode hybride est la synergie des quatre mécanismes susmentionnés. Cependant, la grande dépendance de l'abattement du nombre de plaques de fer laisse suggérer que les mécanismes prédominants sont le premier et le quatrième c.à.d. par les  $Fe^{2+}$  électrochimiquement générés ou par réduction par le fer zéro-valant respectivement. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par Heidman *et al.* [129].

Par ailleurs, on peut aussi observer qu'avec les plaques 4Al, une augmentation du pH de la valeur initiale de 3 vers 8,13 a lieu. On peut aisément remarquer que le pH final augmente avec le nombre de plaques de fer dans l'anode. Le pH final atteint la valeur de 10,54 avec l'anode 4Fe. En effet, d'après les travaux précédents, l'augmentation du pH est plus importante dans le cas de l'EC-Fe que dans le cas de l'EC-Al [131]. Il nous est encore possible de constater que les concentrations finales des fluorures et du Cr(VI) n'enregistrent qu'un léger changement durant l'étape EF. L'élimination la plus importante est, donc, réalisée dans l'étape EC. Par conséquent, l'étude qui va suivre concernant l'élimination des fluorures et du Cr(VI) est uniquement focalisée sur l'étape EC.

Le tableau.5.1 montre aussi que la clarification est aussi tributaire du matériau anodique. Elle est d'autant plus importante que les plaques d'aluminium sont nombreuses. Pour l'anode 4 Al, la turbidité résiduelle est de 2,87 UTN, alors que les anodes 2, 3, 4 enregistrent des valeurs de 3,67; 3,89 et 4,35 UTN respectivement. Toutes ces valeurs sont en-dessous du seuil environnemental de décharge (5 UTN) [119,132]. Avec l'anode en fer (4 Fe), on note, en revanche, une turbidité finale de 8,77 UTN. De nombreuses études ont montré que EC-Al donne une meilleure clarification que EC-Fe. Chen *et al.* [132] ont trouvé que l'effluent traité par des électrodes en aluminium est très clair et stable, alors que celui traité avec des électrodes en fer devient trouble en raison de la présence des espèces de fer. Gao *et al.* [125] ont trouvé que l'introduction de plaques d'aluminium dans une cellule EC-Fe améliore la flottabilité dans la cellule EF combinée. Selon ces auteurs, une séparation insuffisante avec le procédé EC-EF a été observée quand les anodes fer ont été utilisées, dûe à la présence des oxy/hydroxydes de fer. En raison de leur densité plus élevée et leur affinité

relativement faible envers les bulles de gaz, les floccs d'oxy/hydroxyde de fer sont plus difficiles à flotter et à séparer. En somme, et sur la base des résultats obtenus, on peut dire que l'anode hybride 2Al-2Fe donne les meilleurs résultats. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, le choix a été fait sur cette anode pour l'étude des effets des paramètres opératoires.

### 5.3. Caractérisation de la boue produite

La boue produite à partir de l'anode hybride a été caractérisée ainsi que celles des anodes conventionnelles à un seul matériau (aluminium et fer). Les boues produites par le procédé EC-EF étaient analysées en absence (test à blanc) et en présence des polluants pour identifier les changements après interaction des polluants avec les coagulants produits.

#### 5.3.1. Caractérisation par spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF révèlent des changements significatifs suite à l'interaction des coagulants avec les contaminants. Ils montrent aussi la formation de nouvelles espèces sur la surface des coagulants. La figure 5.2.a montre le spectre IRTF de la boue correspondant à l'anode de l'aluminium (4Al) en absence (1) et en présence (2) de polluants. À partir de la courbe (2), l'apparition du pic à  $541,89 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la flexion Cr-O qui est caractéristique de la bande de la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [133]. Il a été rapporté par plusieurs auteurs que Cr(VI) est réduit en chrome trivalent qui peut être soit sous la forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$  ou la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  [134]. La présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut aussi provenir de la déshydratation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  pendant le chauffage des échantillons. La décomposition thermique peut être décrite comme suit:





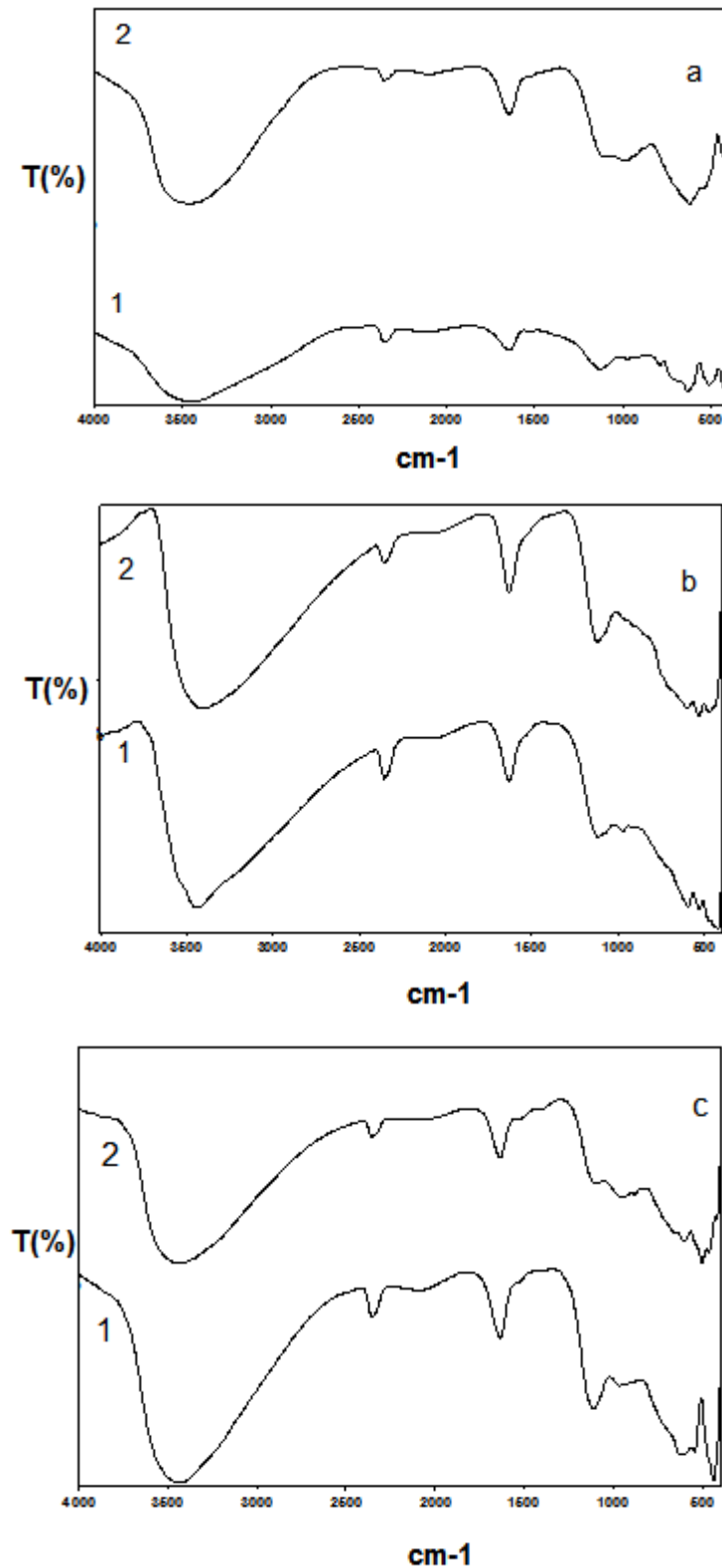


Figure 5.2: Spectres IRTF des boues formées dans EC-EF, (1) en absence de polluants, (2) en présence de polluants, pour (a) 4Al, (b) 4Fe et (c) 2Al-2Fe.

En outre, la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  indique qu'avec les anodes en aluminium, la réduction électrochimique sur la cathode ainsi que l'adsorption des espèces de  $\text{Cr(VI)}$  sur les floccs de  $\text{Al(OH)}_3$  sont tous deux les mécanismes responsables de l'élimination  $\text{Cr(VI)}$ . Cependant, la contribution de chaque mécanisme n'a pu être quantifiée. La disparition des pics à  $788,74$  et  $678,82 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux modes de l'élongation et de la flexion de  $\text{Al-O}$ , indiquent qu'ils sont affectés par l'interaction du fluorure avec le coagulant d'aluminium. En plus, la disparition de la bande de  $\text{Al-OH}$  à  $1129,11 \text{ cm}^{-1}$  est due à l'adsorption de fluorure. Il a été déduit que le groupement hydroxyle de  $\text{Al-OH}$  avec la vibration de flexion à  $1129,11 \text{ cm}^{-1}$  a réagi avec les ions fluorures dans le processus d'adsorption [135]. La disparition du pic à  $1526,4 \text{ cm}^{-1}$  a été aussi observée [136]. Ce pic correspond aussi aux modes d'allongement et de flexion de  $\text{Al-O}$ . Après l'adsorption du fluorure, cette bande disparaît. Ceci peut être dû à la substitution par les fluorures des groupements hydroxyle sur les précipités  $\text{Al(OH)}_3$  [137].

La figure 5.2.b montre le spectre IRTF de la boue correspondant à l'anode du fer (4Fe) en absence (1) et en présence (2) de polluants. À partir de la courbe (2), on peut noter l'apparition d'un pic à  $535,14 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la flexion de  $\text{Cr-O}$ , ce qui indique la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [138]. Alors que l'apparition du pic à  $897,70 \text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'anion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), indique que l'adsorption des espèces  $\text{Cr(VI)}$  sur le coagulant a lieu.

La figure 5.2.c montre le spectre IRTF de la boue correspondant à l'anode hybride 2Al-2Fe en absence (1) et en présence (2) de polluants. À partir de la courbe (2), la bande à  $831,16 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation  $\text{Al-Fe-OH}$ , due à la présence des coagulants du fer et de l'aluminium à la fois [138]. En plus, la disparition de la bande à  $544,79 \text{ cm}^{-1}$  indique que les modes de flexion et d'allongement de  $\text{M-O}$  sont affectés par l'adsorption du fluorure [139]. L'apparition du pic à  $573,31 \text{ cm}^{-1}$  suggère que des interactions ont eu lieu dans le processus d'adsorption du fluorure par les coagulants [140]. Le pic avec le nombre d'onde  $607,46 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la flexion de liaison  $\text{Al-F}$  [141], ce qui confirme que le fluorure est lié avec les complexes d'hydroxyde d'aluminium [136,141]. Le déplacement observé avec une baisse d'intensité à  $1112,72 \text{ cm}^{-1}$  révèle une implication du groupement hydroxyle dans la vibration de flexion lors de l'interaction avec le fluorure due à l'adsorption du fluorure [142]. Par ailleurs, l'apparition du pic à  $537,31 \text{ cm}^{-1}$  qui est imputée à la flexion  $\text{Cr-O}$  indique la

formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la surface de coagulant [133]. En outre, deux nouveaux pics qui émergent à  $656,28 \text{ cm}^{-1}$  et  $636,08 \text{ cm}^{-1}$  sont des bandes caractéristiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , alors que, l'apparition du pic à  $1095,36 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de Cr-OH [143]. L'apparition du pic à  $883,23 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'anion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), ce qui montre l'adsorption des espèces de Cr(VI) sur la surface du coagulant. On note aussi l'apparition du pic à  $1522,52 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'espèce mixte  $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ . Le composé  $(\text{Cr, Fe})(\text{OH})_3$  est considéré comme un produit de la co-précipitation de Cr(III) et Fe(III) [130, 143].

### 5.3.2. Caractérisation DRX

Afin de déceler les changements minéralogiques dans la boue produite suite au traitement EC-EF, l'analyse DRX a été faite en absence et en présence des polluants. Les résultats DRX révèlent des changements significatifs suite à l'interaction des coagulants avec les polluants et montrent aussi la formation de nouveaux composés.

La figure 5.3.a montre les spectres DRX des boues formées correspondant à l'anode d'aluminium (4Al) en absence (1) et en présence (2) des polluants. À partir de la courbe (2), on peut noter l'apparition de quatre pics intenses à  $2\theta = 28^\circ$ ,  $47,56^\circ$  et  $69^\circ$  correspondent à  $\text{CaF}_2$  (JCPDS N°.: 65-0535) ce qui démontre l'effet coagulant des ions  $\text{Al}^{3+}$  électrochimiquement générés envers la matière colloïdale et en suspension dans la solution initiale. Un autre nouveau pic a été observé à  $2\theta = 54,9^\circ$  qui est attribué à la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ ) (JCPDS N°.: 03-1124). Ce dernier provient, fort probablement, de la réduction cathodique des espèces Cr(VI). Ceci corrobore les résultats obtenus par la caractérisation IRTF (Paragraphe 5.3.1). D'autres pics correspondant aux complexes de fluorure d'aluminium sont aussi détectés à  $2\theta = 15,5^\circ$ ;  $30^\circ$ ;  $31,5^\circ$  et  $48^\circ$ . Ces pics sont identifiés comme appartenant à l'hydroxyde de fluorure d'aluminium [144].

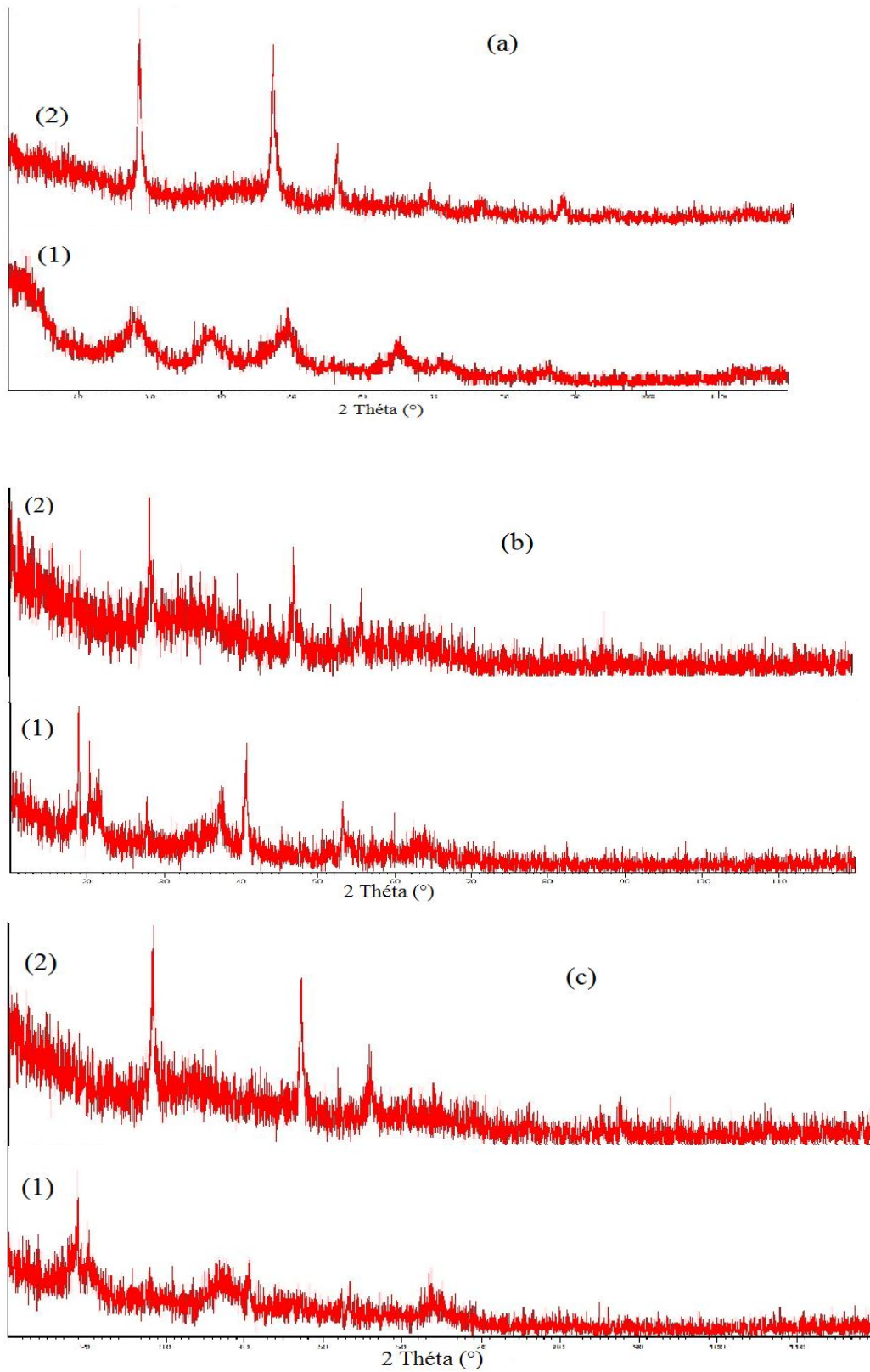
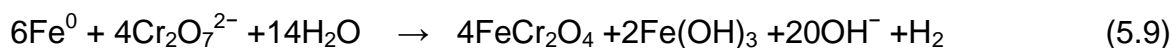


Figure 5.3 : Spectres DRX des boues formées dans EC-EF, en absence (1), en présence (2) des polluants, pour (a) 4Al, (b) 4Fe et (c) 2Al-2Fe.

La figure 5.3.b montre les spectres DRX des boues formées correspondant à l'anode de fer (4Fe) en absence (1) et en présence (2) of polluants. À partir de la courbe (2) et de manière identique aux spectres de l'anode (4Al), les pics intenses à  $2\theta = 28^\circ, 47^\circ, 56^\circ$  et  $69^\circ$  correspondant à  $\text{CaF}_2$  sont aussi présents, ce qui indique que les précipités  $\text{CaF}_2$  sont éliminés par les espèces des  $\text{Fe}^{3+}$ . Le pic caractéristique de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$  est aussi observé à  $2\theta = 54,9^\circ$ . Cela suppose que  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$  est un produit de réduction de Cr(VI). Par ailleurs, les pics à  $2\theta = 15^\circ, 17,5^\circ; 21^\circ$  et  $39^\circ$  peuvent être attribués à  $\text{FeF}_3$  (JCPDS N°.: 02-0327). Le  $\text{FeF}_3$  provient probablement de l'adsorption des fluorures par échange ionique de  $\text{F}^-$  avec  $\text{OH}^-$  sur  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Un autre pic émerge à  $2\theta = 36,7^\circ$  qui peut être imputé à  $\text{CrF}_3$  (JCPDS N°.: 01-072-1535). La formation du précipité  $\text{CrF}_3$  est probablement dûe à la réaction entre le Cr(III) formé et les ions fluorures. En plus, les pics caractéristiques de la chromite (JCPDS 34-0140) émergent à  $2\theta = 30^\circ, 35,5^\circ; 37^\circ; 42^\circ; 52^\circ$  et  $73^\circ$ . Il a été établi que la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) peut être un produit de réduction de Cr(VI) par les anodes de fer selon la réaction suivante [131]:

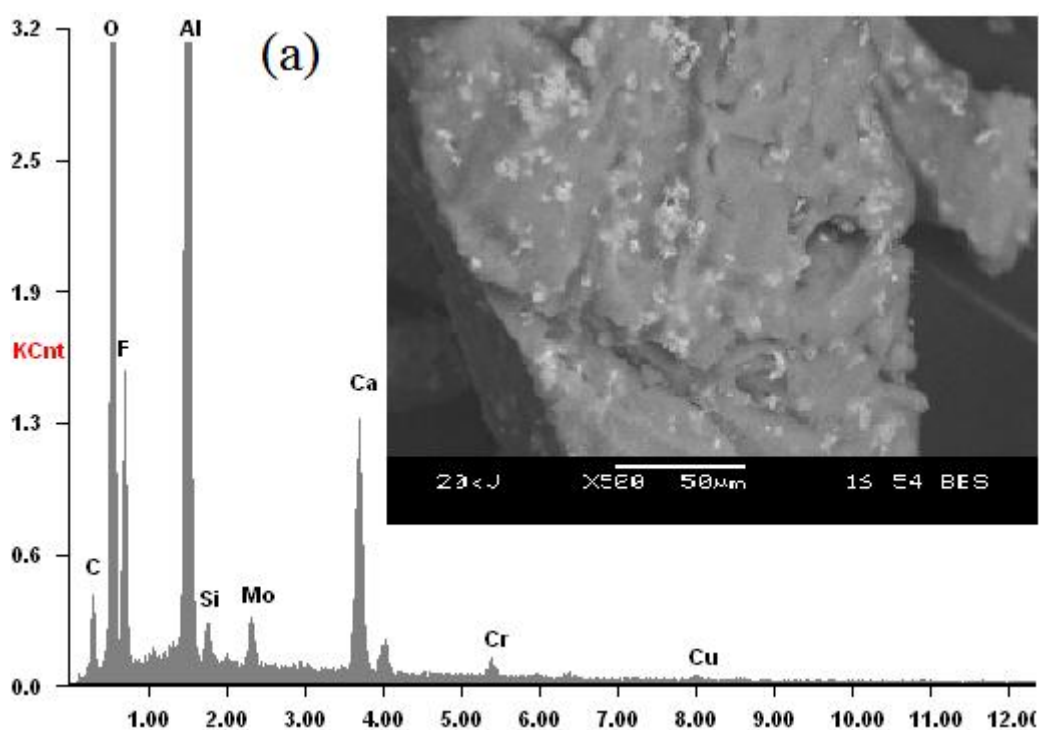


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est d'abord réduit en  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  qui réagit avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  libérés par l'anode pour former ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).

La figure 5.3.c montre les spectres DRX des boues formées correspondant à l'anode hybride (2Al-2Fe) en absence (1) et en présence (2) of polluants. À partir de la courbe (2) et de façon similaire aux spectres de l'aluminium et du fer, on note des pics intenses à  $2\theta = 28^\circ; 47^\circ; 56^\circ$  et  $69^\circ$  correspondant au  $\text{CaF}_2$ , ce qui démontre que les précipités  $\text{CaF}_2$  sont éliminés grâce à l'effet coagulant des ions  $\text{Al}^{3+}$  ainsi que celui des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Le pic caractéristique de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ , dû à la réduction de Cr(VI), est aussi observé à  $2\theta = 54,9^\circ$ . Des pics additionnels correspondant aux complexes de fluorure d'aluminium sont aussi détectés à  $2\theta = 15,5^\circ; 30^\circ; 31,5^\circ$  et  $48^\circ$ . Ces pics appartiennent à l'hydroxyde de fluorure d'aluminium. Les pics à  $2\theta = 15^\circ; 17,5^\circ; 20^\circ; 21^\circ; 25,5$  et  $39^\circ$  sont attribués à  $\text{FeF}_3$ . Les pics propres à la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  sont aussi observés à  $2\theta = 30^\circ, 35,5^\circ; 37^\circ; 42^\circ; 52^\circ$  et  $73^\circ$ . Le nouveau pic émergeant à  $2\theta = 36,7^\circ$  peut être dû à la présence de  $\text{CrF}_3$ .

### 5.3.3. Caractérisation MEB-EDX

Les figures 5.4.a, b et c illustrent les images MEB ainsi que les spectres EDX des particules des oxy/hydroxydes contaminées formant les boues produites par le traitement EC-EF pour 4Al, 4Fe et 2Al-2Fe respectivement. Les résultats de la MEB montrent que la surface de ces oxy/hydroxydes est couverte d'une couche de polluants, fort probablement, des espèces Cr, F et Ca. L'analyse élémentaire par EDX confirme la présence de polluants issus de la solution traitée. Il s'agit des espèces de Cr et F qui sont attribuées aux complexes de chrome et de fluorure. Elle révèle aussi la présence de pic Ca qui est principalement lié à la présence de  $\text{CaF}_2$ .



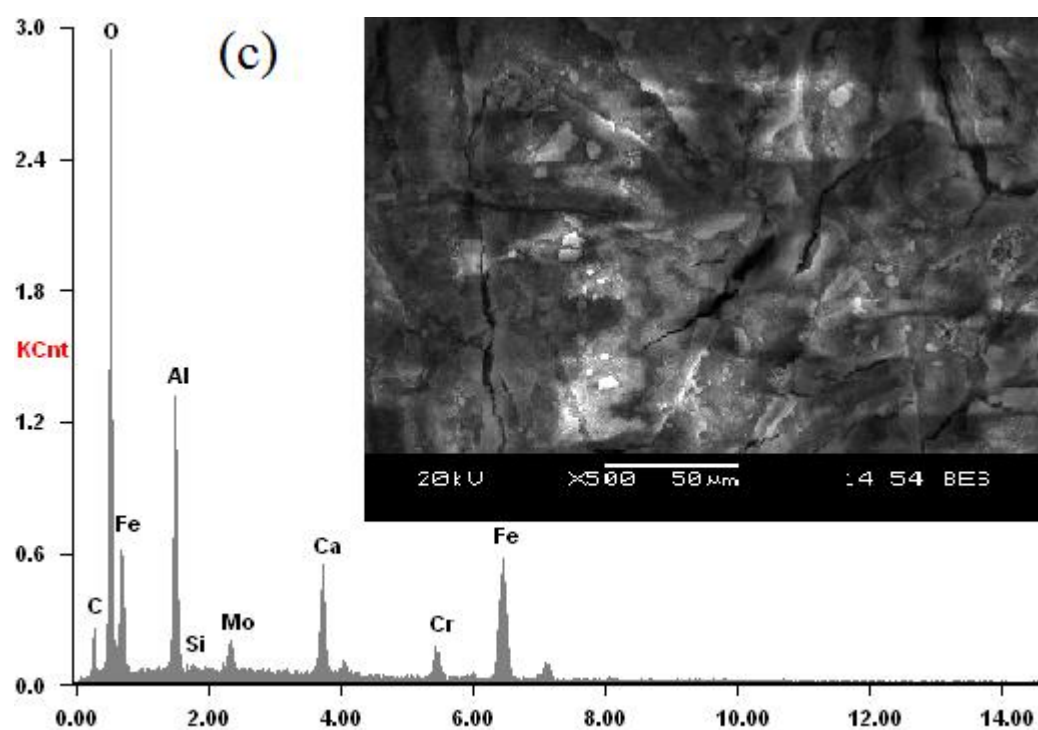
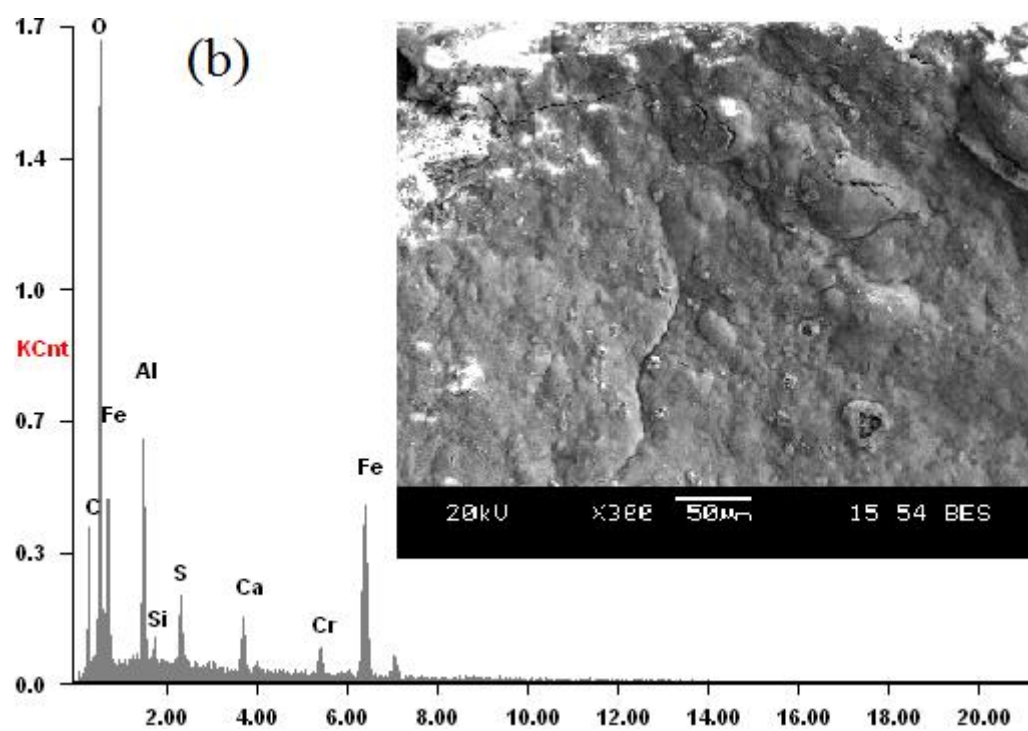


Figure 5.4 : Spectres EDX et images MEB des boues formées dans EC-EF, pour (a) 4Al, (b) 4Fe et (c) 2Al-2 Fe.

D'autres éléments détectés sur les floccs (O,C,S) proviennent de l'adsorption de l'électrolyte support, des réactifs utilisés dans les essais et des impuretés des alliages dissous (Si, Mo, Cu) provenant des électrodes Al et Fe .

#### 5.4. Effet du pH initial

Dans cette partie, le pH initial a été étudié dans la gamme 2,5 à 11 pour déterminer son effet sur l'élimination de Cr(VI) et des fluorures. Les résultats correspondants sont montrés dans les figures 5.5.a et 5.5.b respectivement.

À partir de la figure 5.5.a, on peut observer que le pH initial a un effet marquant sur la vitesse d'élimination de Cr(VI). En effet, la vitesse d'élimination de Cr(VI) augmente quand le pH initial diminue. Une élimination quasi complète peut être réalisée pendant 90 min au pH initial 2,5. La concentration finale de Cr(VI) est de 0,99 mg/L au pH initial 11. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Gao *et al.* [125] et Golder *et al.* [42] qui démontrent que les pH acides favorisent la réduction de Cr(VI) en Cr(III) par les ions ferreux. Un excès de production d'ions ferreux dans le milieu acide (Éq.5.10) peut être enregistré suite à la dissolution chimique qui a lieu simultanément avec l'électrodissolution.



D'autre part, il a été prouvé que la vitesse d'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène dissous est plus rapide en milieu basique. Il est, alors, prévu une diminution plus au moins importante des ions ferreux aux pH basiques.

De la figure 5.5.b, on peut observer que le pH initial a un effet significatif sur l'élimination des fluorures. A l'exception du pH 2,5 où une haute concentration finale en fluorures est obtenue, la baisse du pH initial entraîne des concentrations finales en fluorures plus basses. Pour une durée de 90 min, lorsque la valeur du pH initial est de 2,5, la concentration finale des fluorures est de 23,75 mg/L. Dans un milieu de pH 2,5, l'aluminium se trouve majoritairement à l'état dissous ( $\text{Al}^{3+}$ ) au détriment de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Figure 2.5). Quand les valeurs de pH initial sont 3, 5, 7 et 9, les concentrations finales des fluorures sont 8,9; 11,18; 12,64; 14,93 et 16,61 mg/L respectivement.



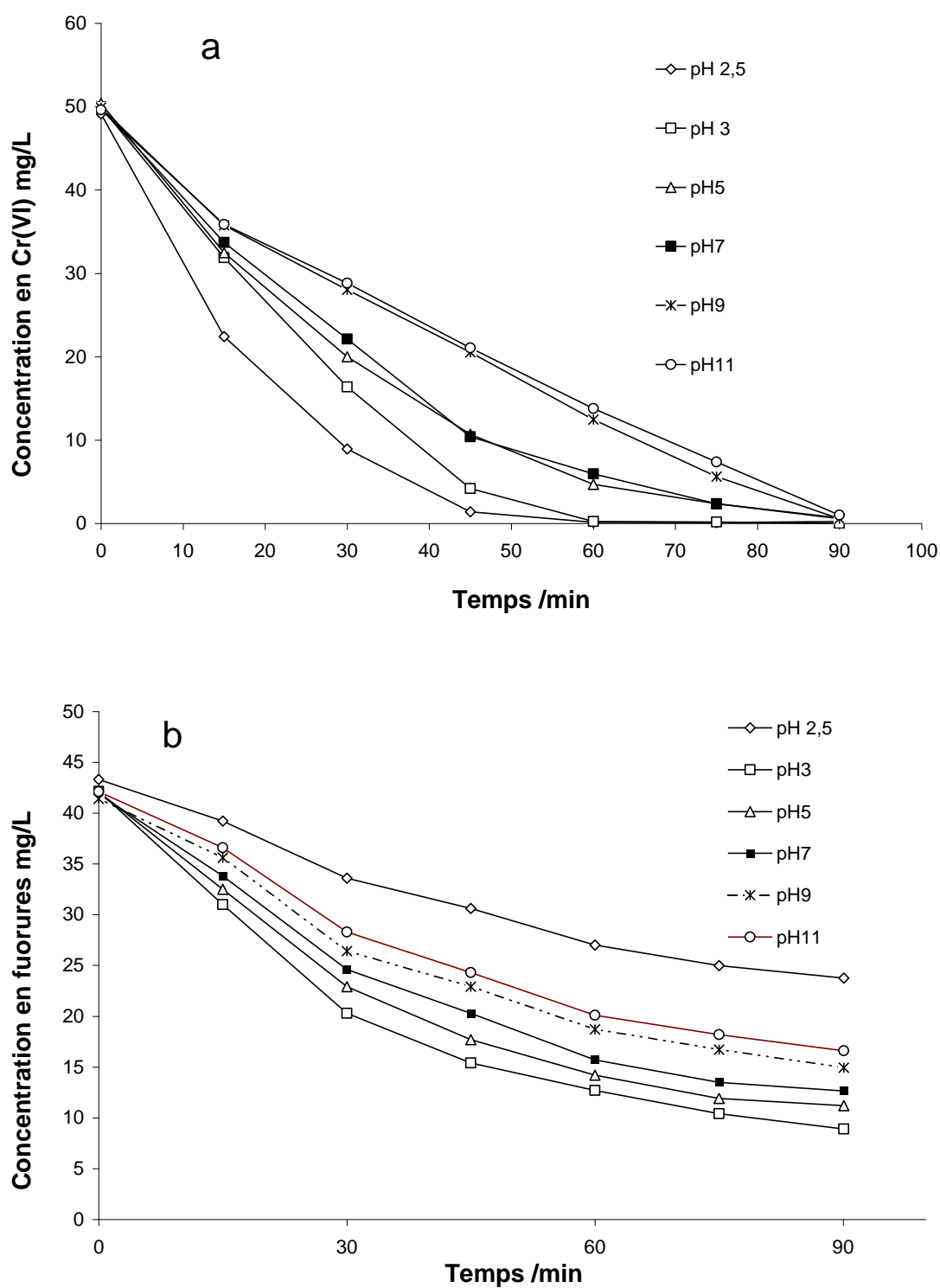


Figure 5.5 : Effet du pH initial sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.  $[F^-]_0 = 42$  mg/L  $[Cr(VI)]_0 = 50$  mg/L;  $[NaCl] = 0,025$  M,  $I_{EC} = 500$  mA.

Les meilleurs résultats sont évidemment notés pour le pH initial 3. Ce résultat est en parfait accord avec ceux trouvés par des travaux précédents [16,60,127].

### 5.5. Effet de l'intensité de courant

Afin d'évaluer l'effet de l'intensité de courant sur le procédé en présence de l'anode hybride, des essais ont été exécutés, en appliquant les intensités suivantes: 300, 400, 500 et 600 mA.

Les résultats de la figure 5.6.a révèlent que la vitesse de l'abattement de Cr(VI) est très sensible à ce paramètre. L'élimination est plus rapide quand les intensités de courants sont plus élevées. Une élimination quasi entière est réalisée dans moins de 60 min à 600 mA. Les concentrations finales de Cr(VI) sont 0,23; 3,22 et 7,12 mg/L à 500, 400 et 300 mA respectivement. Augmenter le courant conduit à une accélération de la vitesse de dissolution de l'anode et par voie de conséquence, la formation de quantités importantes des ions  $Fe^{2+}$  qui améliorent l'élimination de Cr(VI).

Par ailleurs, il a été conclu dans le paragraphe 5.2 que les mécanismes dominants pour l'élimination de Cr(VI) par l'anode hybride sont la réduction chimique par les  $Fe^{2+}$  électrochimiquement générés et la réduction directe par le fer zéro-valent. Cependant, la forte dépendance de l'efficacité de traitement de l'intensité de courant prouve que le mécanisme dominant est la réduction chimique par les  $Fe^{2+}$  électrochimiquement générés, le second mécanisme étant indépendant du courant.

Comme on peut le constater dans la figure 5.6.b et d'une façon similaire pour l'élimination de Cr(VI), la cinétique de l'élimination pour les fluorures est d'autant plus élevée que le courant est plus élevé. Quand les valeurs de l'intensité de courant sont de 300, 400, 500 et 600 mA, les concentrations finales en fluorure sont de 15,69; 12,93; 8,9 et 4,14 mg/L respectivement. Il est clair que les intensités de courant les plus élevées entraînent des quantités plus élevées de coagulants formés à partir de l'anode et par là, une augmentation de l'élimination des fluorures.

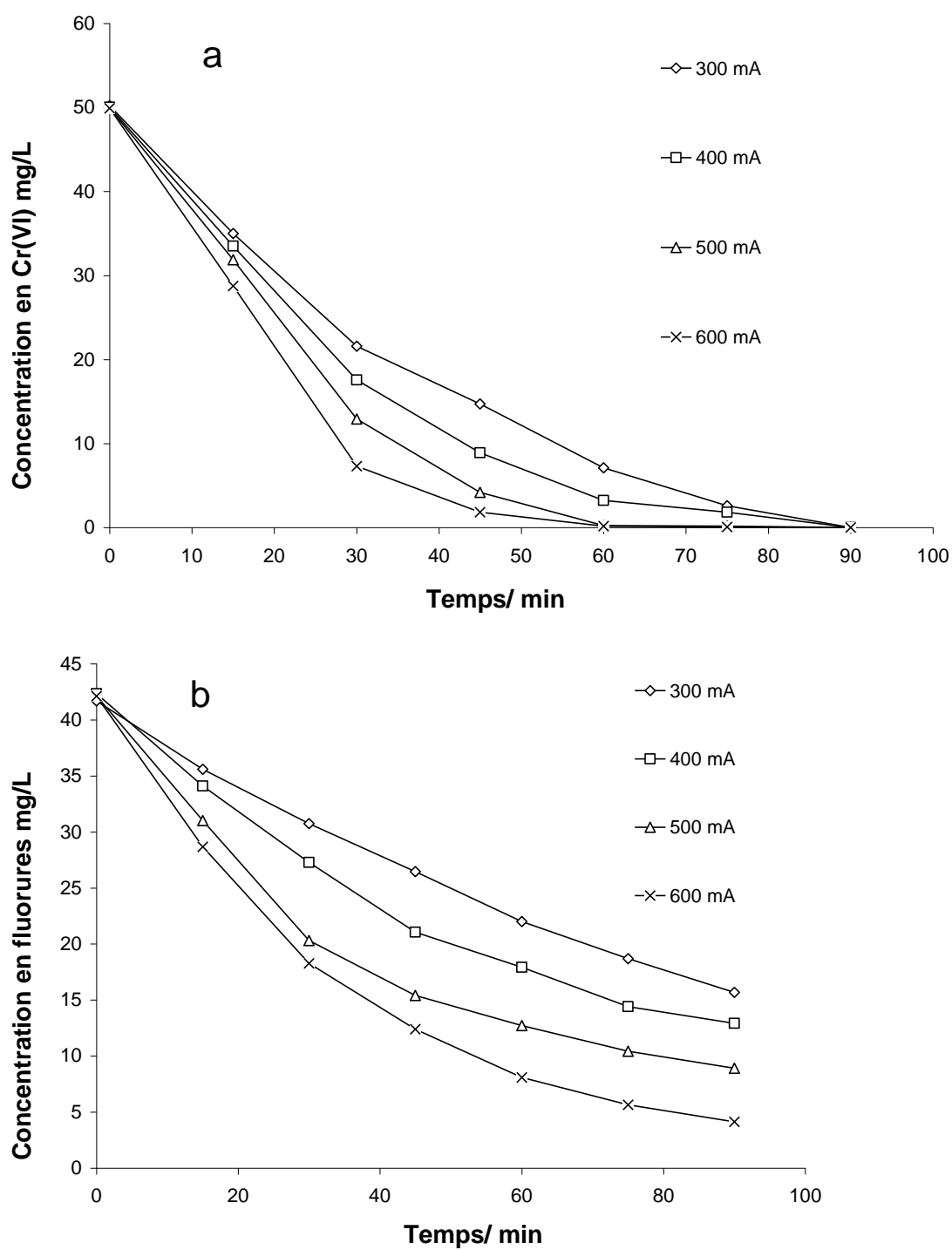


Figure 5.6 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.  $[F^-]_0=42$  mg/L  $[Cr(VI)]_0=50$ mg/L;  $[NaCl]=0,025$ M; pH initial=3.

### 5.6. Effet de la nature de l'anion

Dans le but d'évaluer l'effet des anions, quatre types de sels ayant le même cation  $\text{Na}^+$  :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ont été examinés.

Les essais ont été effectués avec la même concentration de 0.05 mol/L d'anions. La figure 5.7.a montre les cinétiques d'abattement de Cr(VI) pour les différents anions. La meilleure efficacité est réalisée en présence des ions chlorures. Tandis que les nitrates exhibent un moindre effet. En effet, les ions  $\text{Cl}^-$  sont capables de vaincre la passivation des anodes par la destruction du film d'oxyde formé sur l'anode ce qui rehausse sa dissolution [145]. On peut voir aussi que la vitesse de réduction de Cr(VI) est plus faible quand les anions sulfates et dihydrogénophosphates sont présents. Il a été établi que les sulfates et les dihydrogénophosphates peuvent retarder l'électrodissolution du fer et conséquemment, diminuer la production des  $\text{Fe}^{2+}$  responsables de la réduction [42,126]. Il est aussi possible de remarquer à la figure 5.7.b que la concentration finale des fluorures est fortement liée à la nature de l'anion. L'élimination des fluorures est clairement réduite quand des anions autres que les chlorures sont présents. Les concentrations des fluorures sont 8,9; 10,17; 17,8 et 19,34 mg/L pour  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  respectivement. Les nitrates donnent une efficacité relativement faible par rapport à celle des chlorures, alors que, la présence des sulfates et des dihydrogénophosphates réduit sensiblement l'élimination des fluorures. Cet effet des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  peut être attribué à la passivation de l'anode [24,42,126]. En outre, et étant donné que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a une affinité relativement forte envers  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [146], la diminution excessive de l'élimination des fluorures en présence de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  peut être liée à l'adsorption compétitive sur  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entre cet anion et le  $\text{F}^-$  [127].

### 5.7. Effet de la concentration en chlorures

L'élimination de Cr (VI) et des fluorures a été testée sous différentes concentrations de chlorures (0,005; 0,025; 0,05 et 0,1 mol/L). La figure 5.8.a montre que l'augmentation de la concentration des chlorures accélère l'élimination de Cr(VI).

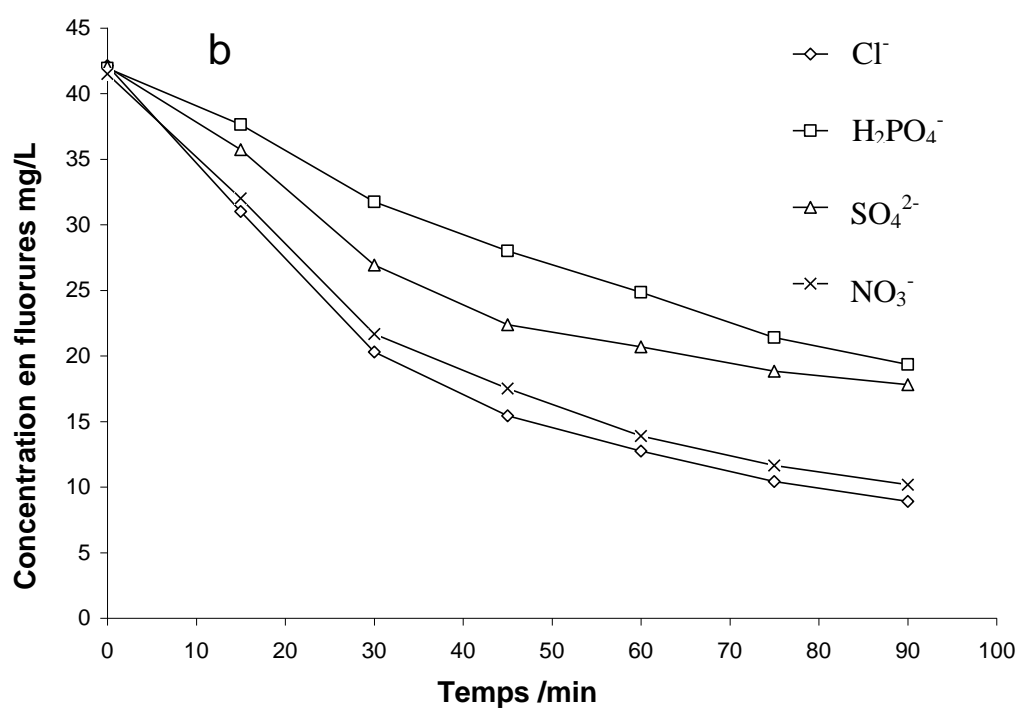
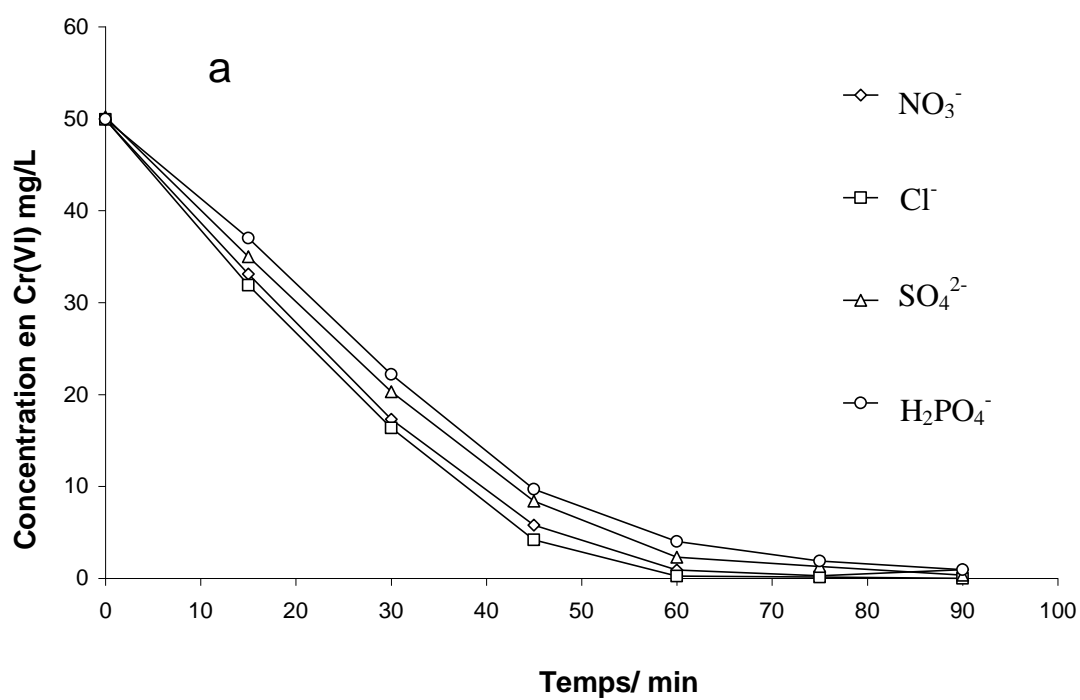


Figure 5.7 : Effet de la nature des anions sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.  $[\text{F}^-]_0=42$  mg/L  $[\text{Cr(VI)}]_0=50$ mg/L;  $[\text{anion}]=0,05\text{M}$ ; pH initial=3;  $I_{\text{EC}}=500\text{mA}$ .

La figure 5.8.b montre l'effet de la concentration de NaCl sur l'élimination des fluorures. Les résultats obtenus révèlent qu'à des concentrations relativement basses de chlorures, l'élimination des fluorures augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Cependant, cette évolution diminue au-delà d'une certaine valeur de concentration en NaCl (0,05 mol/L) qui donne le meilleur résultat parmi les valeurs étudiées. Une tendance similaire a été prouvée par des études antérieures [119,127,145]. En effet, il a été observé dans le travail de Bensadok *et al.* [119] que lorsque la concentration en NaCl augmente jusqu'à une certaine valeur, l'efficacité d'élimination des polluants par EC augmente. Toutefois, une augmentation supplémentaire de NaCl conduit à la baisse de l'élimination.

### 5.8. Effet de la concentration initiale

L'industrie des semi-conducteurs déverse des effluents à différents niveaux de contamination, en fonction du process de fabrication des wafers [127]. Par conséquent, la qualité de l'effluent fluctue continuellement. Des essais ont été réalisés en variant la concentration initiale des fluorures et de Cr(VI).

La figure 5.9.a montre que l'augmentation de la concentration initiale en Cr(VI) entraîne une baisse de la vitesse d'abattement. La figure 5.9.b montre que la diminution de la concentration initiale des fluorures donne lieu à une amélioration à la fois du taux et de la vitesse d'élimination des fluorures.

Cette partie décrit l'utilisation pour la première fois d'une anode hybride Fe-Al dans un réacteur EC qui permet une élimination simultanée de Cr(VI) et des fluorures accompagnée d'une clarification par EF de la solution traitée. L'introduction de l'anode hybride vise à éviter une autre étape EC qui requiert un investissement supplémentaire incluant installation, temps et énergie. L'étude préliminaire sur le matériau anodique indique que l'efficacité du traitement dépend fortement du rapport du nombre de plaques Al/Fe dans l'anode EC. Ce dernier doit être optimisé selon la composition de l'effluent. Plus élevé est le nombre de plaques de l'aluminium dans l'anode, plus élevée est l'élimination des fluorures et de la turbidité et plus élevé est le nombre de plaques du fer dans l'anode, plus élevée est l'élimination du chrome (VI).

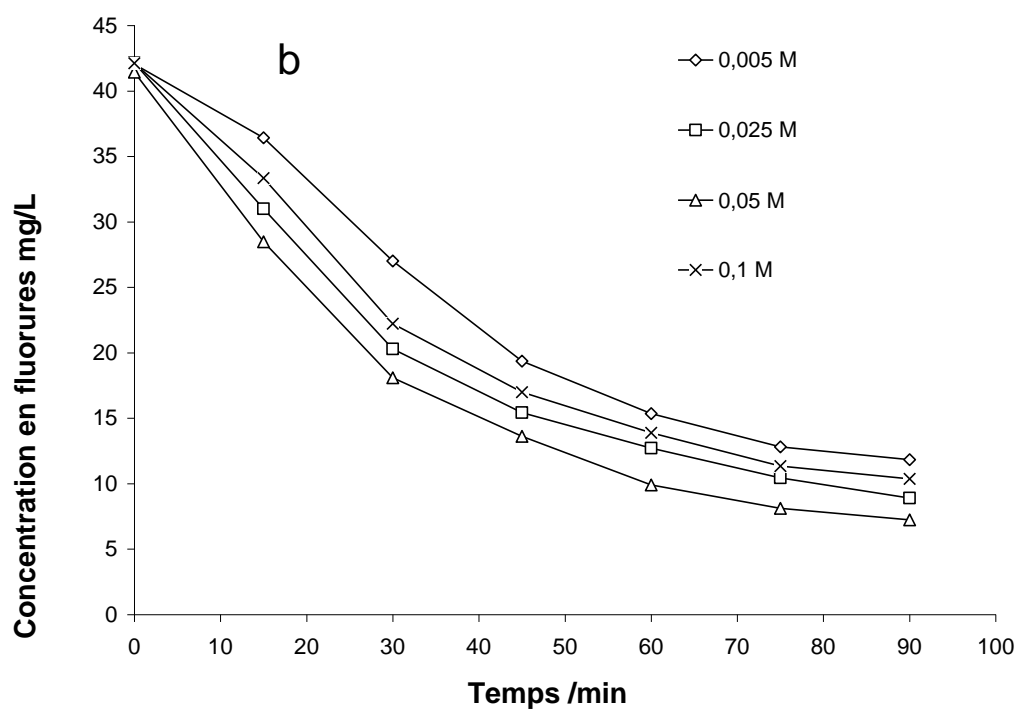
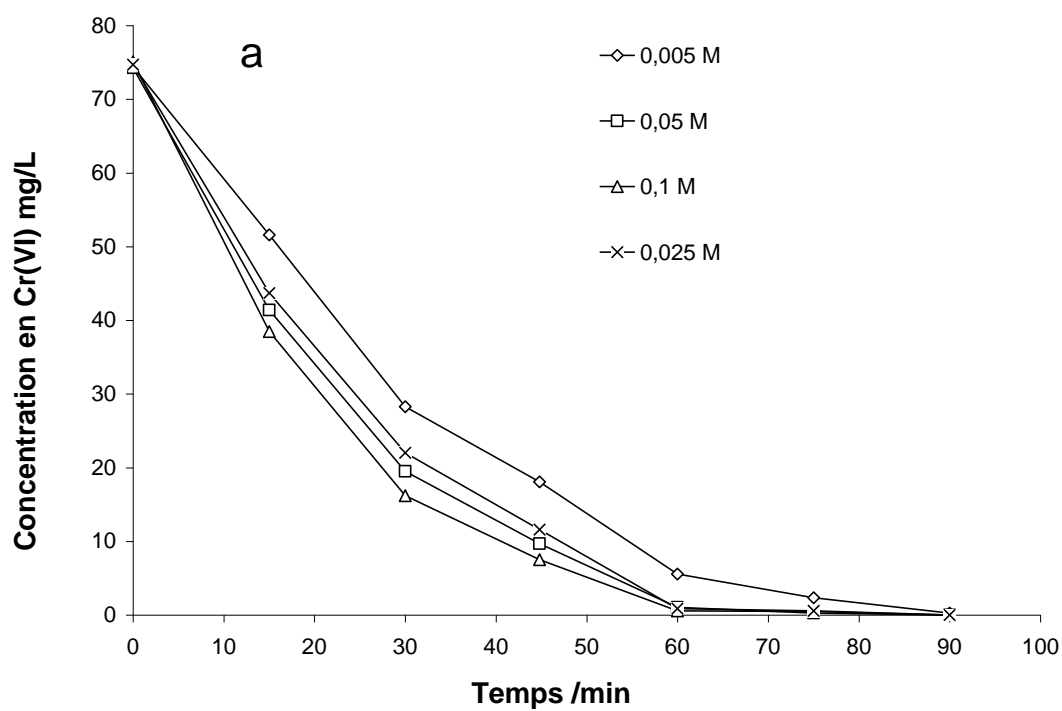


Figure 5.8 : Effet de la concentration en NaCl sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.  $[F^-]_0=42$  mg/L;  $[Cr(VI)]_0=75$ mg/L; pH initial=3;  $I_{EC}=500$ mA.

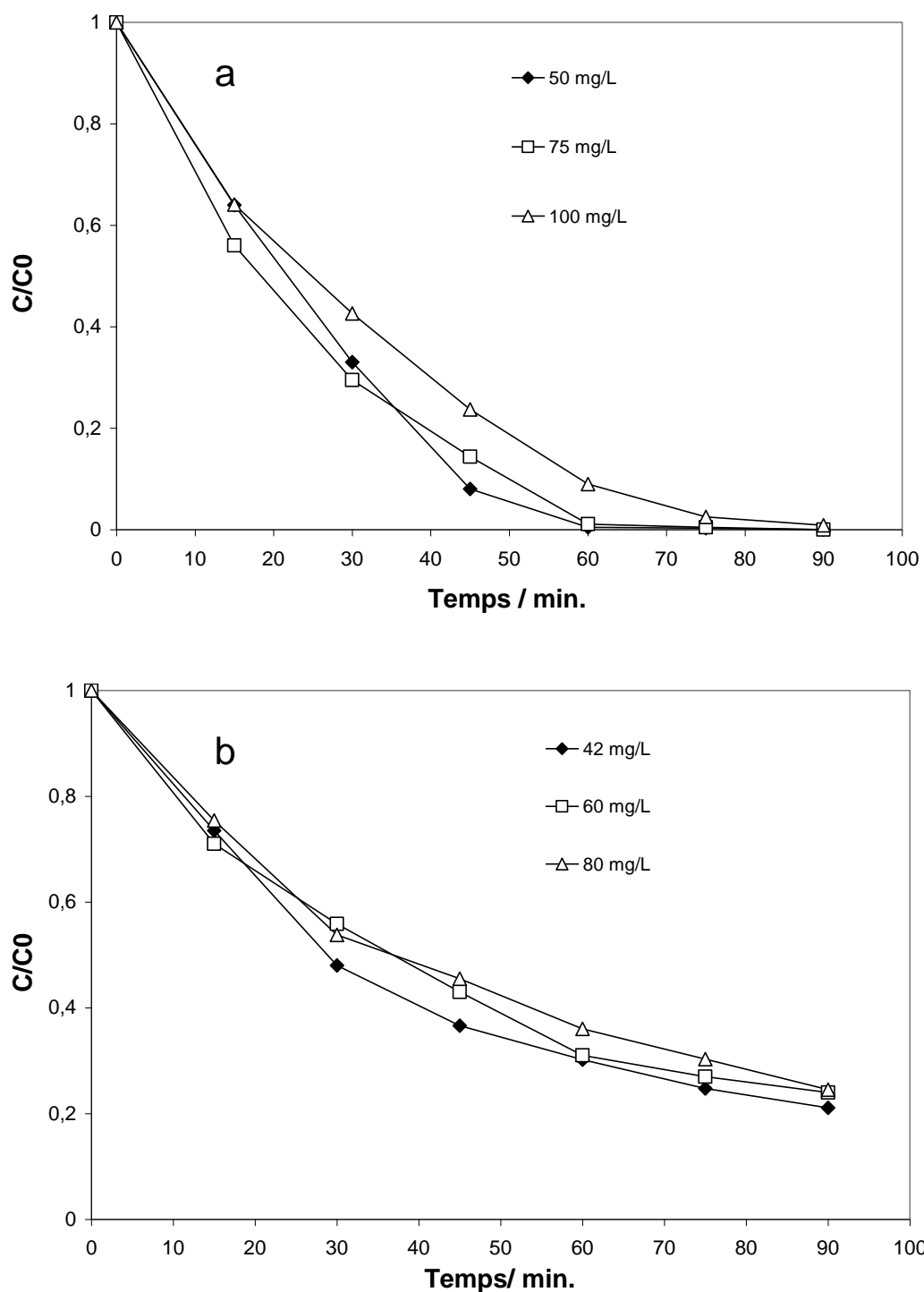


Figure 5.9 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de (a) Cr(VI) et (b) fluorures.  $I_{EC}=500\text{mA}$ ;  $[\text{NaCl}]=0,025\text{M}$ ;  $\text{pH initial}=3$ .



L'anode hybride Fe-Al présente de meilleurs résultats en comparaison avec les anodes classiques Fe ou Al en termes d'élimination simultanée de Cr(VI), fluorures et turbidité. Le mécanisme d'élimination de Cr(VI) par l'anode hybride a été trouvé la synergie de quatre voies possibles. La forte dépendance de l'élimination de Cr(VI) du nombre de plaques en fer et également de l'intensité de courant laisse suggérer que le mécanisme dominant est la réduction chimique par les ions ferreux électrochimiquement produits. Les données obtenues par les caractérisations IRTF, DRX et MEB/EDX fournissent des indices sur les espèces et les phénomènes impliqués. Elles confirment aussi certains aspects des mécanismes proposés. Les résultats de l'étude des paramètres montrent que le pH initial joue un rôle primordial. En effet, diminuer le pH revient à augmenter la vitesse d'élimination de Cr (VI). Pour les fluorures, cette baisse est accompagnée d'une amélioration de la vitesse d'élimination, à l'exception du pH 2,5 où l'élimination est relativement faible. La valeur de pH 3 semble être la meilleure pour l'élimination des fluorures et de Cr(VI). Augmenter l'intensité de courant entraîne des vitesses d'élimination plus importantes pour les deux polluants et des concentrations résiduelles plus basses. Des éliminations plus appréciables de Cr (VI) et de fluorures sont obtenus en présence de chlorures. Les nitrates donnent une moindre efficacité, alors que pour les sulfates et les dihydrogénophosphates, l'élimination n'est pas satisfaisante. Augmenter la concentration en NaCl accélère l'élimination de Cr (VI). Alors qu'elle a un léger effet sur la défluoruration. Cependant, il faut noter qu'un optimum de défluoruration est obtenu à 0,05 mol/L de chlorures. Plus basses sont les concentrations du Cr(VI) et des fluorures, plus élevées sont leurs vitesses d'élimination.

## CHAPITRE 6

### ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES, DU SDS ET DE L'AMMONIAQUE PAR ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION

Dans l'industrie des semi-conducteurs, il est courant d'utiliser des solutions tamponnées BHF dans le process de gravure et de nettoyage des wafers de silicium. Ces solutions sont préparées par mélange d'HF et de  $\text{NH}_4\text{F}$  à différentes proportions [147]. L'utilisation du BHF permet de rendre l'HF un peu moins réactif, et donc d'avoir un meilleur contrôle sur la réaction. En outre, des tensioactifs tels que le SDS sont ajoutés aux solutions acides pour minimiser l'adhésion des particules sur la surface du wafer [148]. Par conséquent, ce type de process engendre des eaux résiduaires riches en substances toxiques mixtes. En effet, des ions de fluorures, d'ammonium et de SDS y sont rencontrés à des taux assez importants. En plus, si ces eaux résiduaires subissent une précipitation à la chaux, le rejet final serait caractérisé par une turbidité importante ce qui constituerait une difficulté supplémentaire. Des concentrations variant de 40 à 250 mg/L en ammonium peuvent être relevées dans les rejets des semi-conducteurs [149]. Les méthodes de traitement de l'ammonium incluent la nitrification-dénitrification biologique, le dégazage à flux d'air, la chloration et l'échange d'ions. Cependant ces méthodes ont des limitations et des inconvénients relatifs aux coûts, usage de produits chimiques toxiques, etc. [150]. L'ozonation, la photocatalyse et le traitement biologique sont couramment utilisés pour le traitement du SDS. L'ozonation et la photocatalyse sont des méthodes relativement coûteuses. Le traitement biologique requiert un temps de traitement prolongé, et de plus, il n'est pas considéré comme un procédé efficace [151].

Dans le traitement des effluents industriels, les méthodes électrochimiques les plus utilisées incluent électrocoagulation (EC), électro-oxydation (EO) et électroflottation (EF). L'électrocoagulation s'est avérée efficace pour l'élimination du SDS en présence d'électrodes en fer [151,152]. En plus, l'élimination de l'ammonium des effluents peut être réalisée grâce au procédé d'électro-oxydation [153]. Par ailleurs, le procédé combiné électrocoagulation-électroflottation (EC-EF) semble être une technologie prometteuse pour le traitement et la clarification des effluents HF [154]. Ainsi, la littérature présente des études ayant trait aux

traitements électrolytiques de ces polluants individuellement. A ce contexte, il semble intéressant de développer un procédé électrochimique combiné (EC-EF) capable d'éliminer simultanément fluorures, ammonium, SDS et turbidité. En outre, l'introduction de l'anode hybride Fe-Al apparaît comme une solution potentielle.

### 6.1. Effet du temps de traitement par EC-EF

La figure 6.1 montre l'évolution des paramètres de pollution; fluorures, SDS, ammoniacque et turbidité ainsi que le pH de la solution durant le traitement combiné EC-EF. L'évolution dépend aussi bien du paramètre considéré que du procédé électrochimique employé. Ainsi, on remarque que le SDS enregistre une nette diminution durant l'étape EC passant de 60 à 6,42 mg/L pendant 90 min. d'électrolyse. L'abattement du SDS est relativement faible durant l'étape EF puisque la concentration passe de 6,42 à 2,01 mg/L sur une période de 270 min. De façon similaire, la concentration des fluorures décroît de 42 à 5,65 mg/L durant l'étape EC. Tandis qu'une légère baisse est notée pendant l'étape EF où la concentration diminue de 5,65 à 5,38 mg/L. Un comportement différent est relevé pour le cas de l'ammoniacque où le décroissement n'est pas conséquent durant le traitement EC. En effet, la concentration en  $\text{NH}_4^+$  passe de 50 à 42,51 mg/L soit un abattement de 15 %. Divers travaux dans la littérature ont montré que l'électrocoagulation donne des éliminations insuffisantes pour l'ammonium. Ilhan *et al.* [155] ont obtenu un maximum de 14 % d'élimination d'ion ammonium par électrocoagulation durant 30 min. pour une densité de courant de 631 A/m<sup>2</sup>. La diminution de l'ammonium dans l'étape EC pourrait être attribuée à un dégazage de l'ammoniacque causé par l'augmentation du pH vers les valeurs alcalines ainsi que l'augmentation de la température durant l'électrocoagulation sous l'effet Joule. Le dégazage de l'ammoniacque a lieu selon l'équation (1.1). La figure 6.1 montre clairement l'augmentation du pH de la solution de la valeur initiale de 7 à une valeur de 9,64 au bout de 90 min de traitement EC, ce qui favorise l'élimination de  $\text{NH}_4^+$ . Certains auteurs ont discuté le problème de volatilisation de l'ammoniacque comme processus de perte durant l'électrolyse [156,157]. Ils ont montré que ce phénomène est favorisé dans les conditions alcalines et que le dégagement de l'hydrogène au niveau de la cathode peut favoriser l'élimination par dégazage.

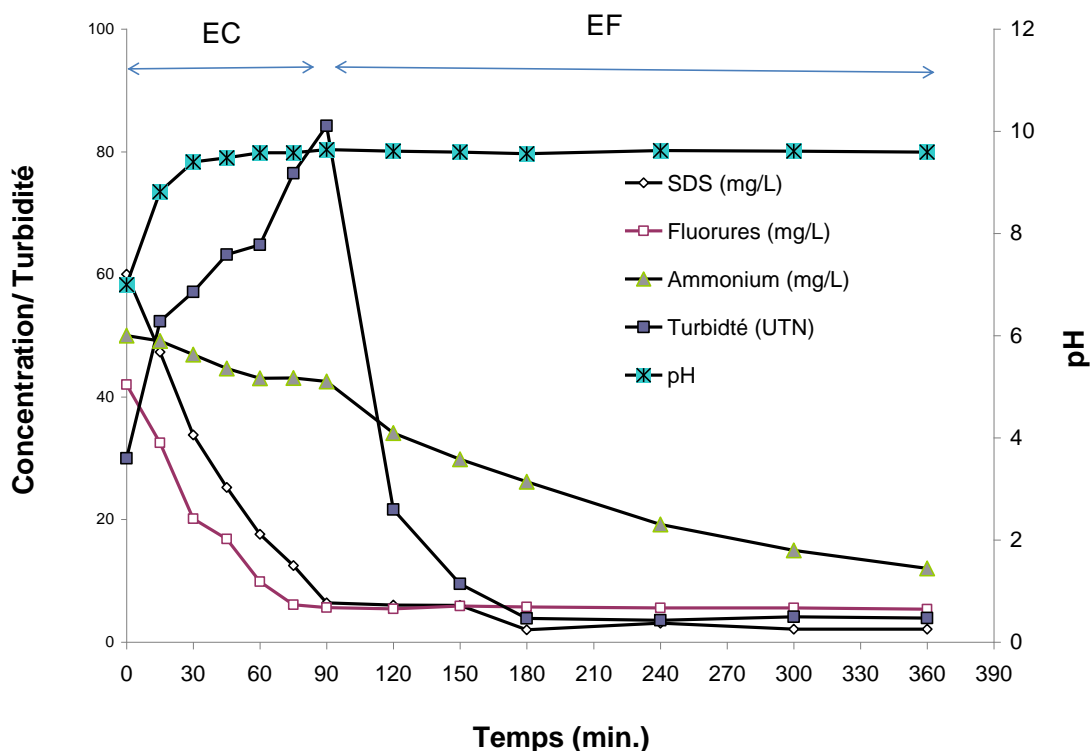
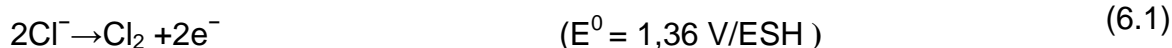


Figure 6.1 : Évolution du SDS, des fluorures, de l'ammonium, et de la turbidité et du pH en fonction du temps au cours du traitement EC-EF.  $[\text{SDS}]_0=60\text{mg/L}$ ;  $[\text{F}^-]_0=42\text{ mg/L}$ ;  $[\text{NH}_4^+]_0=50\text{mg/L}$ ; turbidité initiale=  $30 \pm 2$  UTN;  $\text{pH}_0=7$ ,  $[\text{NaCl}]=0,025\text{M}$ ,  $I_{\text{EC}}=500\text{mA}$ ,  $t_{\text{EC}}=90\text{min}$ ;  $I_{\text{EF}}=150\text{mA}$ ;  $t_{\text{EF}}=270\text{ min}$ ; anode, 2Al-2Fe

En revanche, une baisse notable de l'ammonium est enregistrée au cours de l'étape EF. En effet, la concentration en ammonium passe de 42,51 à 12,03 mg/L. Cette baisse est attribuée au dégazage par les bulles d'oxygène et d'hydrogène provenant de l'anode et la cathode respectivement (Éqs.2.27 et 2.28) mais aussi à l'oxydation indirecte causée par de la présence des chlorures. En effet, la cellule EF peut être le siège d'électroflottation en plus de l'électrochloration. Khelifa *et al.* [12] ont montré que la présence des chlorures dans une cellule EF à base d'anode DSA ( $\text{Ti/RuO}_2$ ) permet la dégradation de l'EDTA, l'élimination des métaux lourds simultanément avec une clarification de la solution traitée.

En raison de l'omniprésence des chlorures dans les rejets industriels, la production du chlore est inévitable dans une cellule EF ce qui représente un moyen efficace pour oxyder l'ammonium. L'oxydation de l'ammonium a lieu selon les réactions suivantes:

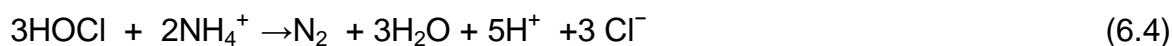
A l'anode a lieu l'oxydation du chlorure pour la formation du chlore:



Le chlore moléculaire généré est hydrolysé pour former l'acide hypochloreux (Éq.6.2) ou l'ion hypochlorite (Éq.6.3) en fonction du pH.



L'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite ont un potentiel oxydant élevé et sont capables d'oxyder l'ammonium en azote gazeux ou en nitrate.



Les potentiels standards ( $E^0$ ) des couples rédox intervenant dans l'électro-oxydation de l'ammonium sont donnés par le tableau 6.1.

L'électrochloration a été étudiée comme méthode d'élimination d'ammoniaque. Liu *et al.* [158] ont montré qu'en plus de son efficacité et de sa simplicité, l'intérêt de ce procédé est que le produit de l'oxydation électrolytique de l'ammonium est, en grande partie, l'azote qui est inoffensif et ne requiert aucun traitement ultérieur. Dans leur étude, Vanlangendonck *et al.* [159] ont mis en évidence que l'azote est le principal produit stable du moment où aucune trace de

Tableau 6.1 : Potentiels standards ( $E^0$ ) des couples rédox intervenant dans l'électro-oxydation de l'ammonium.

Couple rédox	Équation rédox	Potentiel standard $E^0$ en V/ESH
$\text{NH}_4^+ / \text{N}_2$	$2 \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-0,28
$\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$	0,875
$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	$\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,89

nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) n'a été détectée. Cependant, selon eux, l'oxydation de l'ammonium peut aussi entraîner la formation de nitrates, espèce beaucoup moins toxique, comme un produit stable.

La figure 6.1 montre aussi une augmentation importante de la turbidité durant l'étape EC. Ceci est dû à la formation de floccs de coagulants en suspension. La turbidité augmente de la valeur initiale de 30 UTN vers une valeur finale de 84,2 UTN. Cependant, dans l'étape EF, la turbidité chute vers une valeur plus basse de 3,91 UTN conduisant à une clarification importante de la solution traitée.

## 6.2. Effet de la nature du matériau anodique

Dans cette étude, différentes configurations d'anodes ont été envisagées pour réaliser les tests EC-EF, en variant le nombre des plaques Al ou Fe du réacteur EC : deux configurations d'anodes pures : 4Al, 4Fe et trois configurations d'anodes hybrides, 3Al-1Fe, 2Al-2Fe, 3Fe-1Al, alors que les cinq plaques d'acier inoxydable composant la cathode ne varient pas.

Les résultats des essais EC-EF sur l'effet du matériau anodique sont portés sur la figure 6.2. Il est clair que l'efficacité du traitement est fortement dépendante du nombre de plaques Al et Fe constituant l'anode. En utilisant des plaques Al seules (4Al), la concentration finale des fluorures est seulement de 2,61 mg/L. Par remplacement d'une, de deux ou de trois plaques de fer, une hausse de la concentration finale des fluorures est constatée. Les valeurs correspondantes sont: 2,93; 5,37 et 8,75 mg/L respectivement. Tandis que l'emploi des plaques entièrement en fer donne la valeur la plus élevée de 12,2 mg/L.

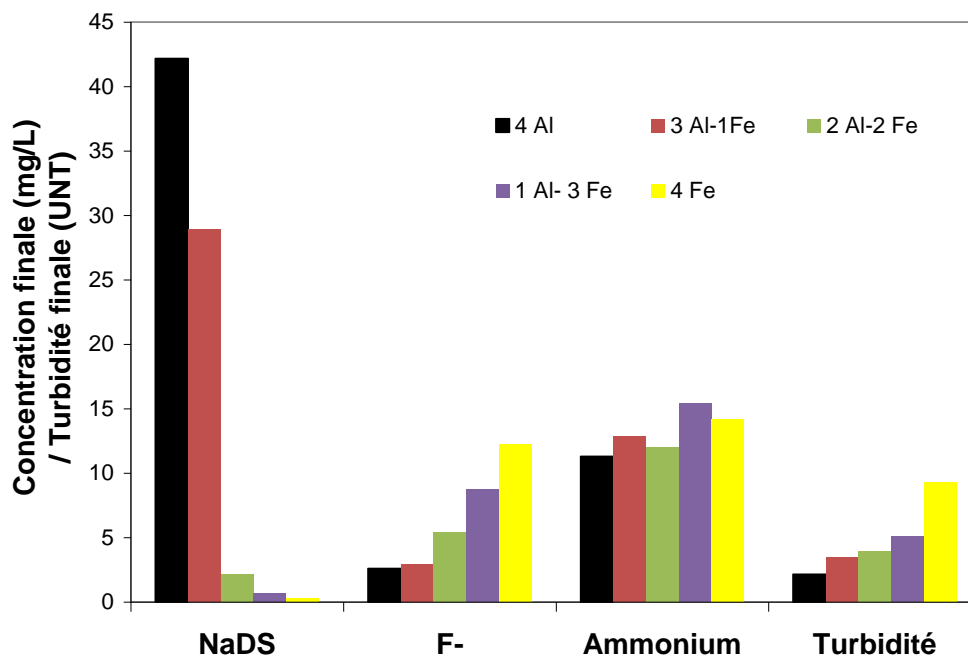


Figure 6.2 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la nature de l'anode.  $[SDS]_0=60\text{mg/L}$ ;  $[F^-]_0=42\text{ mg/L}$ ;  $[NH_4^+]_0=50\text{mg/L}$ ; turbidité initiale= $30\pm 2\text{ UTN}$ ;  $pH_0=7$ ;  $[NaCl]=0,025\text{M}$ ;  $I_{EC}=500\text{mA}$ ;  $t_{EC}=90\text{min}$ ;  $I_{EF}=150\text{mA}$ ;  $t_{EF}=270\text{ min}$

Par conséquent, plus forte est la présence des composés d'aluminium plus élevée est l'élimination des fluorures. Ceci est en parfait accord avec les résultats d'études précédentes [16,160]. Selon elles, l'aluminium donne une meilleure efficacité de défluoruration par rapport à celle du fer. Ceci est dû à l'affinité plus forte des coagulants à base d'aluminium envers les fluorures comparativement à celle du fer. L'effet de l'anode est beaucoup plus marquant dans le cas du SDS. En effet, en utilisant seules les plaques de fer comme anode (4Fe), on obtient une élimination très importante du SDS et la concentration finale de SDS est seulement de 0,25 mg/L. Le remplacement par une, deux ou trois plaques d'aluminium donne lieu à une augmentation de la concentration finale du SDS. Les valeurs correspondantes sont 0,67; 2,01 et 28,9 mg/L respectivement. Tandis qu'avec des plaques l'aluminium seules, la valeur la plus haute de 42,18 mg/L est obtenue. En plus, en augmentant le nombre de plaques de fer, la cinétique d'abattement de SDS devient plus rapide. Par conséquent, plus forte est la présence des composés de fer plus élevée est l'élimination du SDS. Ces résultats

sont en bon accord avec ceux obtenus par Mahmoud *et al.* [161] qui rapportent une élimination très importante du SDS par EC avec des électrodes en fer. Pour le cas de l'aluminium, des résultats moins satisfaisants sont obtenus par Filissa *et al.* [152] où un maximum de 20 % a été noté. La différence de l'affinité du fer et de l'aluminium envers le SDS peut être expliquée par la distribution électronique des deux atomes Fe et Al. En effet, le fer est un métal de transition qui appartient au troisième bloc. Il dispose d'une orbitale "d" vacante capable de se lier avec un doublet non-liant tel que l'on trouve dans les atomes d'oxygène (O) et de soufre (S) (le SDS contient un atome S et quatre atomes O). Par conséquent, il peut agir en ligand complexant. Par contre, l'aluminium est un métal appartenant au bloc P et manque d'orbitales "d" vacantes nécessaires pour faire des composés de coordination [162].

L'évolution de l'ion ammonium en fonction de la nature de l'anode n'a pas de tendance claire. Il semble que le matériau anodique n'a pas d'effet sur l'élimination de l'ammonium dans l'étape EC. Les données obtenues par Feng *et al.* [156] indiquent que sous les mêmes conditions opératoires d'EC, les électrodes de fer et d'aluminium fournissent la même efficacité d'élimination d'ammoniaque soit 30 %. La figure 6.2 montre que la clarification est aussi tributaire du matériau anodique. Elle est d'autant plus importante que les plaques d'aluminium sont nombreuses. Pour l'anode 4Al, la turbidité finale est de 2,16 UTN, alors que les anodes 3Al-1Fe, 2Al-2Fe, 3Fe-1Al enregistrent des valeurs de 3,42; 3,91 et 5,11 UTN respectivement. Avec l'anode en fer (4 Fe), on note, en revanche, une turbidité finale de 9,31 UTN. De nombreuses études telles que celle de Gao *et al.* [125] ont montré que EC-Al donne une meilleure clarification par rapport à EC-Fe.

Les résultats de ce paragraphe ont montré que l'anode hybride 2Al-2Fe présente un compromis pour l'élimination des différents polluants. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, le choix a été fait sur cette anode pour l'étude des autres paramètres.

### 6.3. Effet du pH initial

Le pH initial a été étudié pour des valeurs allant de 3 à 11 pour déterminer son effet sur l'élimination des ions fluorures, des ions ammonium, du SDS et de la turbidité. Les résultats sont montrés dans la figure 6.3. On peut observer que le



pH initial a une influence significative sur l'élimination des fluorures. La baisse du pH initial entraîne des concentrations finales en fluorures plus basses. Quand les valeurs de pH initial sont 3, 5, 7, 9 et 11, les concentrations finales en fluorure sont 3,8; 4,75; 5,37; 8,62 et 12,33 mg/L respectivement. Il en découle que les pH relativement acides sont favorables pour l'élimination des fluorures. Ce résultat est en parfait accord avec ceux trouvés par les travaux précédents [16,154]. L'effet du pH initial sur l'élimination du SDS est beaucoup plus notable. L'augmentation du pH initial favorise l'élimination du SDS. De très faibles concentrations finales sont enregistrées pour les valeurs les plus basiques. En effet, quand les valeurs de pH initial sont 3, 5, 7, 9 et 11, les concentrations finales en SDS sont 15,68; 10,45; 2,01; 0,45 et 0,19 mg/L respectivement. Aboulhassan *et al.* [163] ont étudié l'élimination d'un tensioactif anionique par coagulation au  $\text{FeCl}_3$ . Leur étude a montré que l'efficacité optimale est obtenue pour des valeurs du pH allant de 7 à 11. Contrairement aux fluorures et au SDS, la variation du pH initial n'a pas un effet remarquable sur l'élimination de l'ion ammonium. Pour interpréter cet effet négligeable, il a été postulé que l'élimination de  $\text{NH}_4^+$  durant l'étape EC est imputable à l'augmentation du pH. Par ailleurs, il a été noté, en suivant l'évolution des différents pH initiaux, que tous les pH tendent vers des valeurs finales proches (entre 9 et 9,6) en fin de l'EC. En outre, de nombreux travaux ont montré que le pH n'a pas d'effet sur l'oxydation de l'ammonium [109,159]. Aucune tendance claire n'a été détectée pour l'effet du pH sur la turbidité dans ces conditions.

#### 6.4. Effet de l'intensité de courant

Afin d'évaluer l'effet de l'intensité de courant sur l'efficacité du procédé EC-EF en présence de l'anode hybride, des essais ont été effectués, en appliquant différentes intensités d'électrocoagulation: 400, 500 et 600 mA. Il faut signaler que l'intensité de l'étape d'électroflottation, quant à elle, est maintenue constante à 150 mA. Ceci est dans le but d'assurer une meilleure clarification. La figure 6.4 montre que l'augmentation du courant entraîne une baisse des concentrations finales du SDS. En effet, quand le courant passe de 400 à 600 mA, la concentration finale en SDS passe de 6,09 à 1,55 mg/L. Également pour les fluorures, l'augmentation du courant entraîne des concentrations résiduelles plus

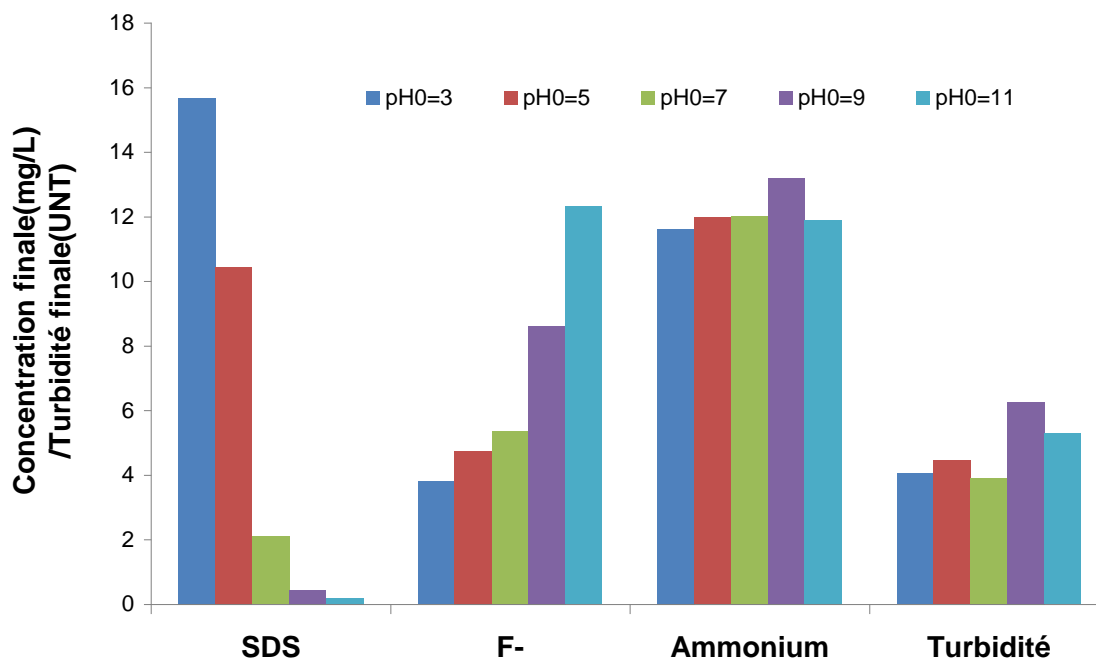


Figure 6.3 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium et turbidité finale en fonction du pH initial.  $[SDS]_0=60\text{mg/L}$ ;  $[F^-]_0=42\text{ mg/L}$ ;  $[NH_4^+]_0=50\text{mg/L}$ ; turbidité initiale=  $30\pm 2\text{ UTN}$ ;  $[NaCl]=0,025\text{M}$ ;  $I_{EC}=500\text{mA}$ ;  $t_{EC}=90\text{min}$ ;  $I_{EF}=150\text{mA}$ ;  $t_{EF}=270\text{ min}$ ; anode=2Al-2Fe

faibles en fluorures. En effet, quand le courant passe de 400 à 600 mA, la concentration finale passe de 7,76 à 3,75 mg/L. Plus élevée est l'intensité de courant plus importante est la dissolution métallique. Il en résulte une production plus importante de coagulants et par conséquent une meilleure élimination. Contrairement au fluorure et au SDS, l'intensité de courant d'EC n'a pas d'effet clair sur l'élimination de l'ammonium et la turbidité.

### 6.5. Effet de la nature de l'anion

Pour étudier l'impact des anions sur l'efficacité du procédé EC-EF, quatre types de sels : NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sont examinés. La figure 6.5 montre l'effet des différents anions sur les concentrations finales des polluants.

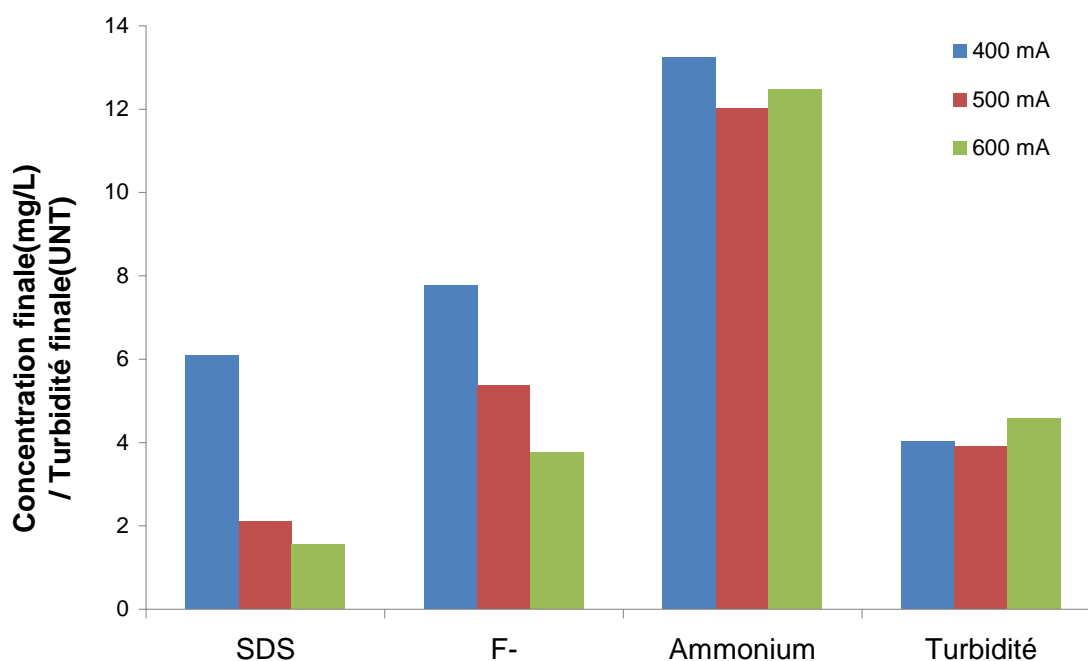


Figure 6.4 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium et turbidité finale en fonction de l'intensité de courant.  $[\text{SDS}]_0=60$  mg/L;  $[\text{F}^-]_0=42$  mg/L;  $[\text{NH}_4^+]_0=50$  mg/L; turbidité initiale=  $30 \pm 2$  UNT;  $\text{pH}_0=7$ ;  $[\text{NaCl}]=0,025\text{M}$ ;  $t_{\text{EC}}=90$  min;  $I_{\text{EF}}=150$  mA;  $t_{\text{EF}}=270$  min; anode= 2Al-2Fe

Pour l'élimination du SDS, les concentrations les plus faibles sont enregistrées avec les chlorures et les nitrates avec 1,55 et 5,28 mg/L respectivement. Pour les cas des sulfates et des dihydrogénophosphates, les valeurs sont 18,39 et 19,05 mg/l respectivement. Une allure presque identique est observée pour l'élimination des fluorures où les concentrations les plus faibles sont observées pour les chlorures et les nitrates avec 4,89 et 5,48 mg/L respectivement. Pour les cas des sulfates et des dihydrogénophosphates, les valeurs sont 12,17 et 14,01 mg/l respectivement.

Pour l'élimination de l'ammonium, il est clair que l'abattement est principalement tributaire de la formation de  $\text{Cl}_2$ . La concentration la plus faible est, en effet, observée pour les chlorures avec une concentration finale de 4,2 mg/L. Dans le cas des sulfates et des dihydrogénophosphates on enregistre des concentrations résiduelles de 41,05 et 39 mg/L respectivement. Il faut noter que ces valeurs, en fin de l'étape EF, sont pratiquement les mêmes que celles de la fin de l'étape EC.

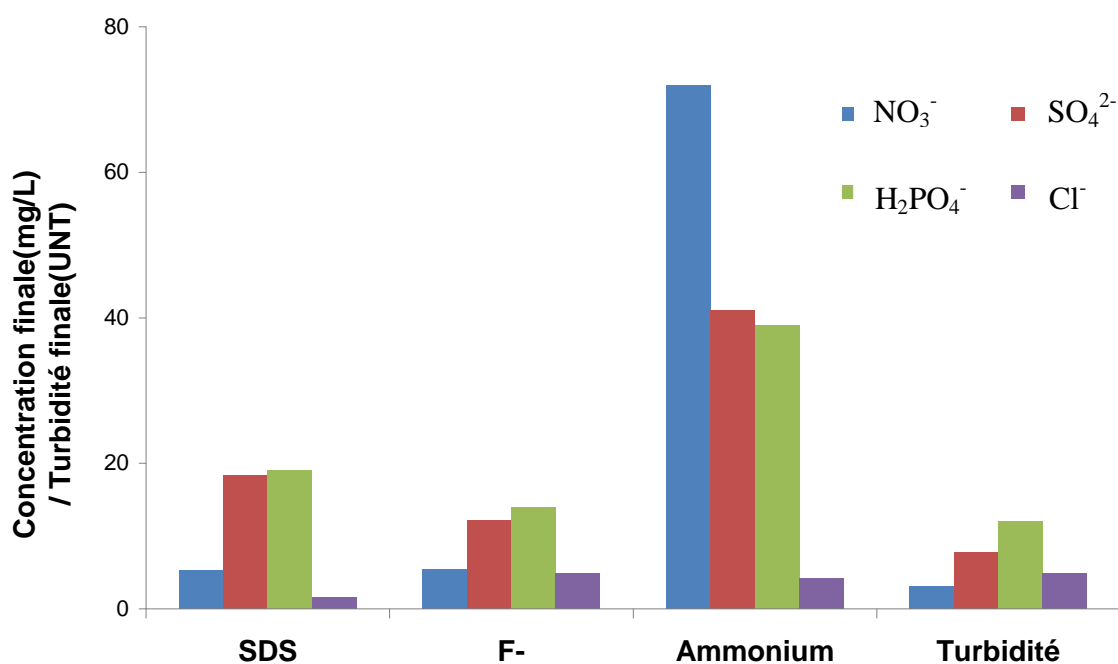
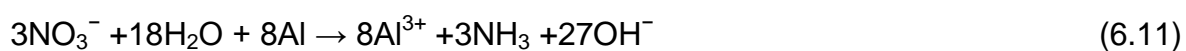
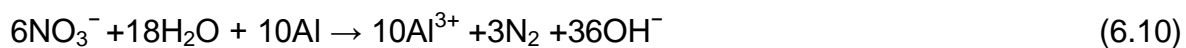


Figure 6.5 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la nature de l'anion. [SDS]<sub>0</sub>=60mg/L; [F-]<sub>0</sub>=42 mg/L; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>0</sub>=50mg/L; turbidité initiale= 30± 2 UNT; pH<sub>0</sub>=7; [anion]=0,05M; I<sub>EC</sub>=500mA; t<sub>EC</sub>,90min; I<sub>EF</sub>=150mA; t<sub>EF,2</sub>=70 min; anode=2Al-2Fe

Ce qui signifie qu'en présence de ces deux anions, aucun changement n'a lieu pour les ions ammonium dans l'étape EF.

En revanche, les nitrates ont un effet très négatif sur l'élimination de l'ammonium. En effet, la concentration finale après le traitement EC-EF est de 72 mg/L. Cette valeur est supérieure à la concentration initiale. L'excès en ammonium peut provenir de deux sources, chimique et électrochimique [164].

L'aluminium peut réduire les nitrates en nitrite, ensuite, le nitrite est converti en ammoniacque et/ou en azote selon les réactions suivantes :



À la cathode, les ions nitrates peuvent être aussi réduits en ammonium selon la réaction suivante :



La présence des anions a aussi un effet sur la turbidité finale et par conséquent la qualité de la clarification. En effet, les turbidités finales les plus faibles sont enregistrées pour les nitrates et les chlorures avec 3,13 et 4,89 UTN respectivement. Les sulfates et les dihydrogénophosphates entraînent une clarification de moins bonne qualité avec des turbidités résiduelles de 7,75 et 12,08 UTN respectivement. Cette baisse est dûe probablement à la formation de précipités de fine taille par interaction des anions avec les coagulants. Ceci rend leur élimination par EF difficile.

#### 6.6. Effet de la concentration des chlorures

L'élimination du SDS, des fluorures, d'ammonium et de la turbidité a été étudiée pour différentes concentrations en chlorures (0,005; 0,025; 0,05; 0,1 et 0,25 mol/L). La figure 6.6 montre que l'augmentation de la concentration de chlorures améliore sensiblement l'élimination du SDS. Il s'avère, donc, que l'augmentation des  $\text{Cl}^-$  favorise l'électrodissolution du fer et la formation des coagulants. Pour l'effet de la concentration de NaCl sur l'élimination des fluorures, les résultats obtenus révèlent que l'effet des chlorures n'est pas très significatif. Cependant, le meilleur résultat est obtenu pour la valeur de 0,05 mol/L de  $\text{Cl}^-$ . Plusieurs travaux dans la littérature corroborent ce résultat [16,154]. Par contre, l'effet de la concentration de NaCl sur l'élimination de l'ammonium est très marquant. En effet, l'emploi de teneurs en  $\text{Cl}^-$  de 0,005; 0,025; 0,05; 0,1 et 0,25 mol/L donnent des concentrations finales de 23,31; 12,03; 4,2; 0,34 et 0,22 mg/L. Une quantité de 0,05 mol/L de chlorures est suffisante pour ramener l'ion ammonium bien en dessous des normes en vigueur. Évidemment, ceci est expliqué par le taux de production de chlore actif qui augmente avec la concentration initiale en ion chlorure. Aucune tendance claire ne peut être observée pour l'effet de la concentration en chlorures sur la turbidité dans ces conditions.

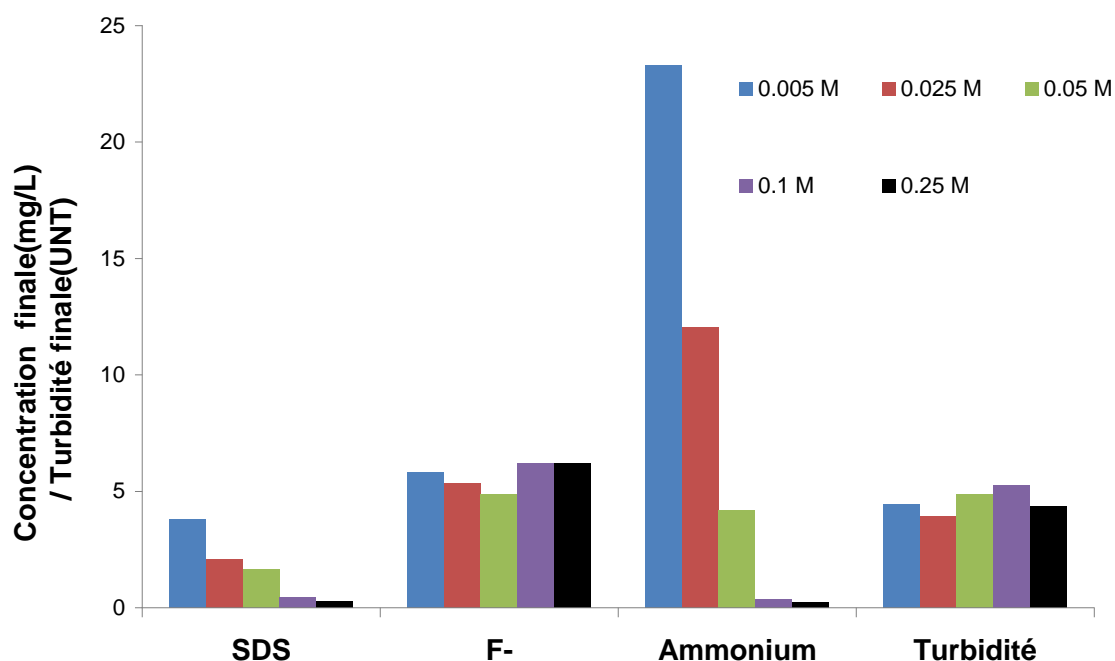


Figure 6.6 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de la concentration des chlorures.  $[SDS]_0=60\text{mg/L}$ ;  $[F^-]_0=42\text{ mg/L}$ ;  $[NH_4^+]_0=50\text{mg/L}$ ; turbidité initiale=  $30\pm 2\text{ UNT}$ ;  $pH_0=7$ ;  $I_{EC}=500\text{mA}$ ;  $t_{EC}=90\text{min}$ ;  $I_{EF}=150\text{mA}$ ;  $t_{EF}=270\text{ min}$ ; anode=2Al-2Fe

### 6.7. Effet de la concentration initiale

Des essais ont été réalisés en variant les concentrations initiales des polluants et en gardant constants tous les autres facteurs. La figure 6.7 montre que l'augmentation de la concentration initiale en SDS entraîne une augmentation de sa concentration finale. En passant d'une concentration de 30 à 120 mg/L de SDS, la concentration finale passe de 1,18 à 8,11 mg/L. Il est de même pour les fluorures, l'augmentation de la concentration initiale en fluorures entraîne une augmentation de sa concentration finale. En passant d'une concentration de 21 à 84 mg/L de fluorures, la concentration finale passe de 1,95 à 7,68 mg/L. D'une façon similaire, l'augmentation de la concentration initiale en ammonium entraîne une augmentation de sa concentration finale. En passant d'une concentration de 25 à 100 mg/L de d'ammonium, la concentration finale passe de 7,04 à 34,25 mg/L. En revanche, aucun effet n'a été remarqué sur l'évolution de la turbidité

finale en fonction de la turbidité initiale. Néanmoins, ces valeurs restent inférieures à 5 UNT.

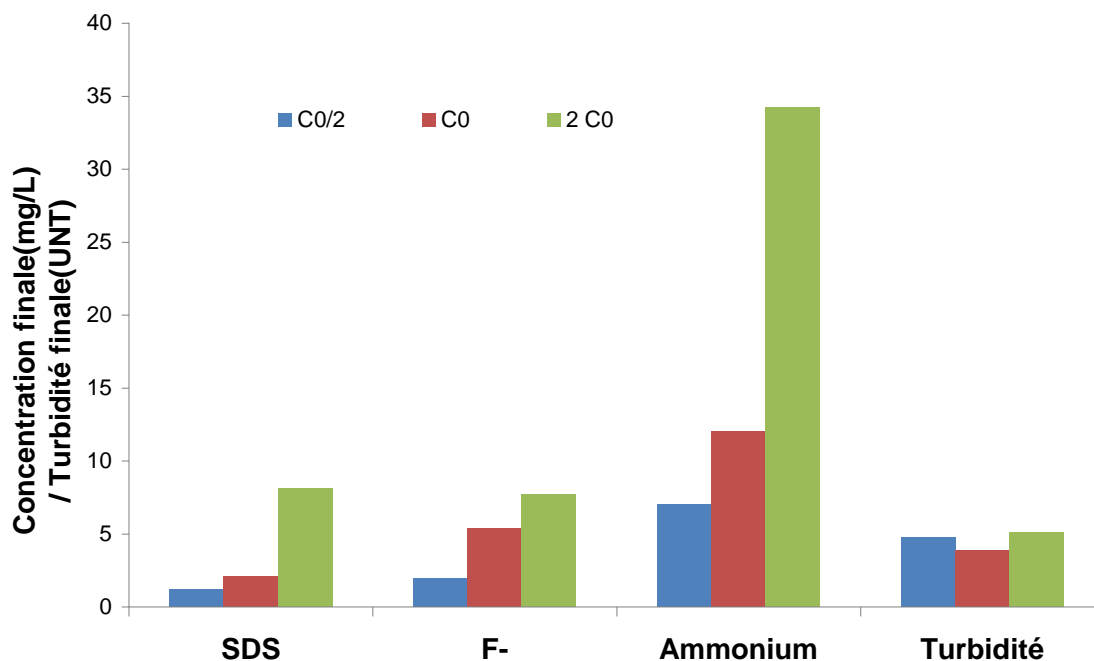


Figure 6.7 : Concentration finale du SDS, des fluorures et de l'ammonium, et turbidité finale en fonction de leurs concentrations initiales respectives.  $pH_0=7$ ;  $[NaCl]=0,025M$ ;  $I_{EC}=500mA$ ;  $t_{EC}=90min$ ;  $I_{EF}=150mA$ ;  $t_{EF}=270 min$ ; anode= 2Al-2Fe

Cette partie du travail a porté sur l'évaluation de l'efficacité d'épuration d'un procédé combiné EC-EF doté d'une anode hybride Fe-Al. Grâce à ce procédé, il est possible de traiter un rejet complexe contenant simultanément fluorures, SDS, ammonium et turbidité. L'introduction de l'anode hybride a permis d'éviter une étape supplémentaire EC. Par conséquent, ce procédé peut réduire la consommation globale d'énergie et des électrodes. L'étape EC consiste en un traitement simultané de SDS et de fluorure. Pendant l'étape EF, en plus de la clarification, une élimination de l'ammonium par oxydation est rendue possible par la présence des chlorures. L'étude de l'effet du matériau anodique indique que l'efficacité du traitement est grandement dépendante du rapport du nombre de plaques Al/Fe dans l'anode EC. L'élimination du SDS est d'autant plus importante que ce rapport Al/Fe est faible. L'élimination du fluorure et de la turbidité est d'autant plus importante que le rapport Al/Fe est élevé. Le matériau de l'anode EC

ne semble pas exercer un effet sur l'élimination de l'ammonium. L'anode hybride 2Fe-2Al représente un bon compromis en termes de dépollution et de clarification. L'augmentation du pH initial est très favorable pour l'élimination du SDS mais elle est défavorable pour l'élimination des fluorures. Le pH initial ne semble pas avoir un effet sur l'élimination de l'ammonium et la turbidité. Augmenter l'intensité de courant d'électrocoagulation entraîne une amélioration de l'élimination de SDS et des fluorures. Cependant, elle est sans effet sur l'ammonium et la turbidité. Comme électrolyte support, les chlorures donnent les meilleures éliminations de SDS, de fluorures et d'ammonium. Les nitrates sont légèrement moins efficaces que les chlorures pour l'élimination du SDS et des fluorures. Toutefois, les nitrates sont déconseillés pour l'élimination de l'ammonium vu l'enrichissement de l'effluent en ammonium par réduction des nitrates. La présence des sulfates et des dihydrogénophosphates est défavorable pour l'élimination de SDS, des fluorures, d'ammonium et de turbidité. Augmenter la concentration en NaCl est visiblement favorable pour l'élimination du tensioactif. Alors qu'elle a un effet relativement faible sur la défluoruration, un optimum est obtenu à 0,05 mol/L. La clarification ne semble pas être sensible à la concentration de NaCl. L'élimination de l'ammonium est grandement améliorée par ajout de NaCl. L'étude de l'effet des anions et l'effet de la concentration des chlorures permet de conclure que l'élimination de l'ammonium est principalement contrôlée par l'oxydation par le biais d'espèces chlorées électrochimiquement générées pendant l'étape EF. Plus basses sont les concentrations initiales du SDS, des fluorures et d'ammonium, plus faibles sont leurs concentrations finales respectives.



## CONCLUSION

Le caractère à la fois nuisible et variable des effluents fluorés et en particulier la présence des polluants mixtes font de la dépollution l'un des challenges que doit assumer l'industrie des semi-conducteurs.

Notre choix a porté sur les techniques électrolytiques vu leurs avantages et propriétés intéressantes. Plusieurs processus physiques et chimiques peuvent simultanément intervenir lors du traitement électrolytique d'un effluent (oxydation anodique, réduction cathodique, adsorption, flottation, etc.), lesquels contribuent dans la plupart des cas à une meilleure capacité épuratoire comparativement aux autres techniques.

Notre démarche a consisté à adapter et optimiser ces techniques électrolytiques pour faire face à différents effluents fluorés en tenant compte de la spécificité de chaque effluent. Les résultats obtenus sont très prometteurs. L'introduction d'une nouvelle anode, le choix du type et de l'arrangement des électrodes et encore la séquence des procédés choisis s'avèrent d'un grand apport. Les travaux réalisés ont mis en évidence l'intérêt de l'intégration ou le couplage des procédés (EC, EF) qui conduisent à une réduction significative de différents polluants inorganiques et organiques tels que rencontrés dans les effluents HF réels. Les conclusions qu'on peut tirer de ce travail sont :

Le procédé EC/EF a été testé comme alternative aux techniques de traitement d'affinage classiques des effluents fluorés après la précipitation à la chaux. Un arrangement adéquat des électrodes permet de mettre en œuvre électrocoagulation et électroflottation en une seule étape. La réduction simultanée de fluorures et de turbidité est ainsi réalisée. Le procédé a été effectué sans agitation mécanique, sans recours aux tensioactifs collecteurs et peut fonctionner sans injection d'air. En plus, aucune décantation ultérieure ou filtration ne sont nécessaires pour ramener l'effluent aux normes environnementales.

L'utilisation originale d'une anode hybride Fe-Al dans un système EC-EF a permis une élimination simultanée de Cr(VI) et des fluorures accompagnée d'une clarification de la solution traitée. L'introduction de l'anode hybride vise à éviter une autre étape EC qui requiert un investissement supplémentaire incluant installation, temps et énergie. Le mécanisme d'élimination de Cr(VI) par l'anode hybride a été trouvé la synergie de quatre voies possibles. A l'état actuel des

connaissances, il est impossible d'évaluer précisément la contribution de chaque mécanisme sur le processus global. Cependant, les résultats obtenus laissent suggérer que le mécanisme dominant est la réduction chimique par les ions ferreux électrochimiquement produits. Les données obtenues par les caractérisations IRTF, DRX et MEB/EDX fournissent des renseignements sur les espèces et les mécanismes impliqués qui corroborent ces hypothèses.

Grâce au procédé EC-EF doté d'une anode hybride Fe-Al, il est possible de traiter un rejet complexe contenant simultanément fluorures, SDS, ammonium et turbidité. L'introduction de l'anode hybride a permis d'éviter une étape supplémentaire EC. Par conséquent, ce procédé peut réduire la consommation globale d'énergie et des électrodes. L'étape EC consiste en un traitement simultané de SDS et de fluorure. Pendant l'étape EF, en plus de la clarification, une élimination de l'ammonium par oxydation est rendue possible par la présence des chlorures. L'étude de l'effet des anions et l'effet de la concentration des chlorures permet de conclure que l'élimination de l'ammonium est principalement contrôlée par l'oxydation par le biais d'espèces chlorées électrochimiquement générées pendant l'étape EF.

Afin d'améliorer les procédés proposés. Nous recommandons principalement dans le cadre des perspectives:

- Optimisation et modélisation des techniques EC/EF et EC-EF. La méthode des plans d'expérience paraît intéressante.

- Entreprendre les essais EC/EF et EC-EF en mode continu ce qui permettra par la suite la conception d'une unité pilote.

- Élargir le spectre d'application des EC/EF et EC-EF à d'autres effluents.

- Approfondir les connaissances concernant le comportement des électrodes d'aluminium et de fer en présence des différents anions par les courbes de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

## APPENDICES

### A1. Protocole d'analyse de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) est un des critères d'évaluation de la pollution d'une eau par des substances organiques avec comme référence la quantité d'oxygène nécessaire à les oxyder. La demande chimique en oxygène, exprimée en  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , représente tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène, c'est-à-dire principalement les sels minéraux oxydables et la majeure partie des composés organiques. La DCO a été mesurée en utilisant la méthode standard colorimétrique après le chauffage à reflux (dosage en retour des bichromates de potassium).

Solution de digestion : Dissoudre 10,2 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, dans environ 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$ . Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau.

Solution acide : Verser 23,4 g de  $\text{AgSO}_4$  dans 2,5 L d'acide sulfurique. Laisser reposer 1 à 2 jours afin que le  $\text{AgSO}_4$  soit complètement dissous. La solution doit être conservée à l'obscurité.

Solution d'acide sulfurique 9N : Diluer 250 mL d'acide sulfurique dans environ 500mL d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

### Protocole d'analyse

Le protocole de mesure de la DCO comprend les étapes suivantes :

1. Prélever 2,5 ml d'échantillon et l'introduire dans une éprouvette.
2. Ajout d'un volume 1,5 mL de la solution de digestion
3. Ajout d'un volume 3,5mL de la solution acide
4. Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de  $150 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  pendant une période de 2 heures.
5. Lecture de l'absorbance par spectrophotométrie.

L'étalonnage du DCO-mètre se fait avec une solution acide de phtalate de potassium (KHP). Ce dernier doit être préalablement séché à l'étuve à 103°C pendant 2 h. Plusieurs solutions de concentrations connues en DCO (10, 30, 70 et 100 mg.L<sup>-1</sup>) doivent être préparées.

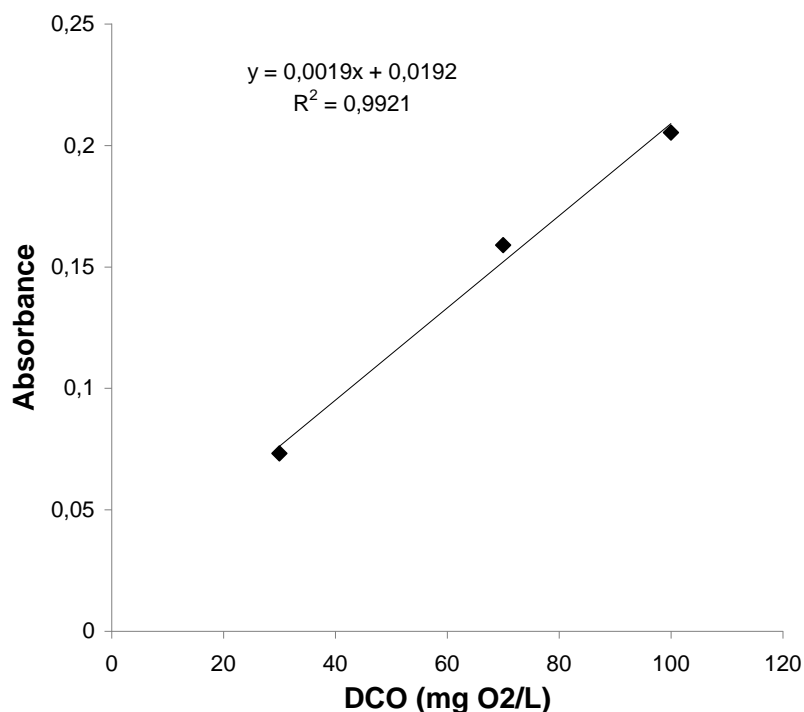


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la DCO sur Hach DR2500

La DCO a été utilisée comme un indicateur pour mesurer la concentration du SDS. Une approche similaire a été adoptée par de nombreux travaux pour la détermination de la concentration des tensioactifs [161,163,165,166]. La corrélation entre la concentration du SDS et la DCO est donnée par la figure A.2.

## A2. Méthode de mesure des fluorures libres en solution

La concentration des ions fluorures libres en solution est déterminée par la méthode de titrages potentiométriques en utilisant une électrode sélective des ions fluorures et une électrode de référence.

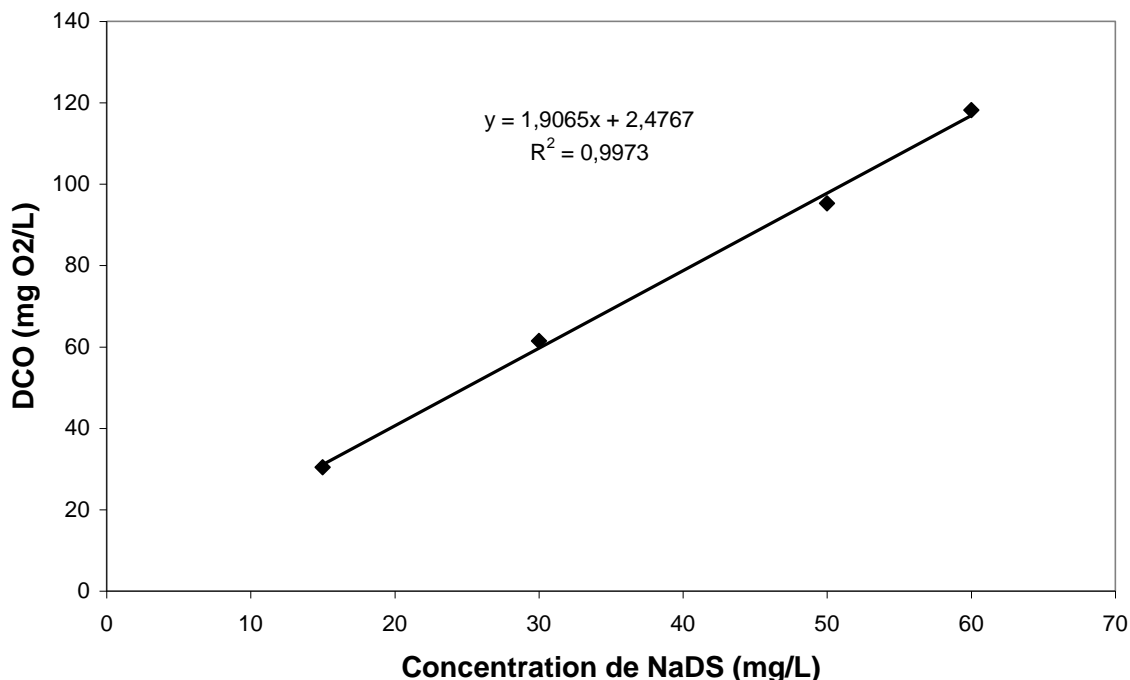


Figure A.2 : Corrélation entre DCO et concentration du SDS.

### A2.1. 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, et la face externe de la membrane qui est en contact avec la solution à analyser. Cette différence est mesurée par deux électrodes combinées : une électrode de référence et une électrode spécifique au fluorure.

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 ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ...) qui peuvent exister dans la solution à analyser, et ce par l'utilisation de la solution tampon (Tafic). L'électrode au fluorure est hautement sélective. Les autres ions sont exclus par leur taille, leur forme ou leur charge. 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 ainsi de 5 à 5,5.

En raison de sa réactivité, l'ion fluorure peut être complexé par plusieurs éléments tels que ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) qui sont susceptibles de fausser les résultats du dosage. Pour éviter l'interférence de ces ions, une solution tampon Tafic (tampon d'ajustement de la force ionique complète) est ajoutée à l'échantillon avant l'analyse. La solution tampon Tafic permet de :

- Fixer le pH entre 5 et 5,5 et éviter toute interférence de  $\text{OH}^-$ .
- Libérer le  $\text{F}^-$  complexé
- Maintenir une force ionique constante et élevée.

### A2.2. La préparation de tampon Tafic

Dans un bécher de 1000 ml placer près de 500 ml d'eau distillée, ajouter 57 ml d'acide acétique et 58 g de chlorure de sodium NaCl et 4 g de CDTA (acide 1,2- diaminocyclohexane tétra acétique). Agiter pour dissoudre et puis compléter jusque à peu près 950 mL et puis ajouter de la soude NaOH, (en mettant la sonde d'un pH-mètre dans le bécher), continuer d'ajouter la soude jusqu'à un pH entre 5,3-5,5 et puis compléter jusqu'à 1000 ml.

### A2.3. Préparation de la courbe d'étalonnage des fluorures

On effectue pour chaque solution étalon une mesure de potentiel. Toutes les lectures de potentiel sont faites après stabilisation des potentiels d'électrode. Il est à noter qu'il est préférable 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

### A3. Protocole d'analyse du Cr(VI)

En milieu fortement acide, le Cr(VI) réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine ( $\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ), pour former un complexe fortement coloré en violet. La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. La réaction est très spécifique au Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont connues

pour réagir avec la diphénylcarbazine, en l'occurrence le Cu(II), le Fe (III), l'Hg (II), le Mo (VI) et le V (V).

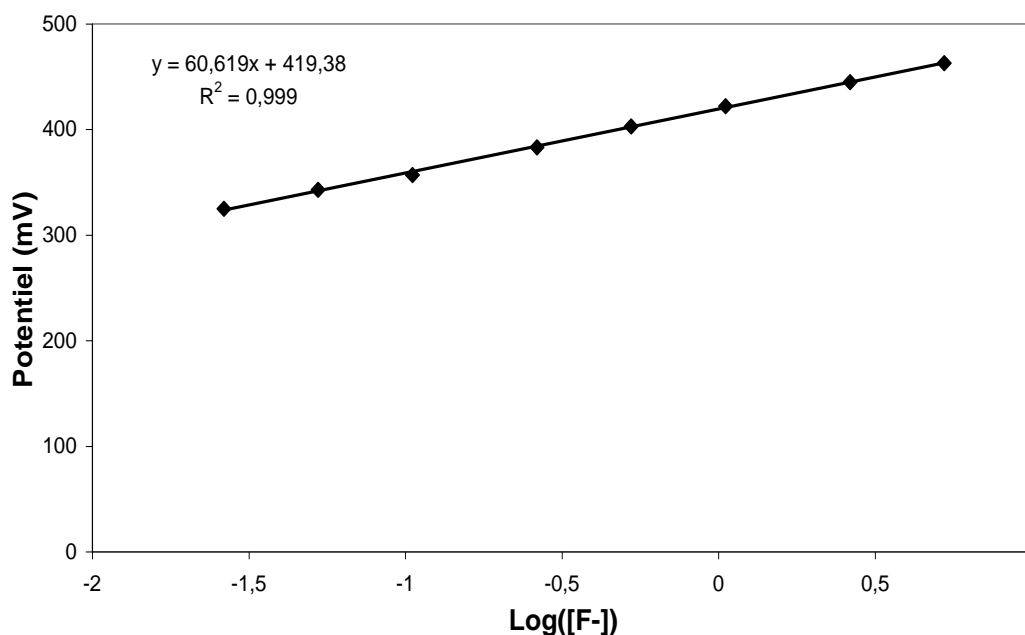


Figure A.3 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des fluorures

#### Préparation de la solution acide de diphénylcarbazine

On dissout 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazine pur dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, on rajoute 400 mL de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g/L. On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté. Cette solution reste stable pendant un mois environ.

#### Préparation de la solution mère étalon de chrome à 1000 mg/L

On dissout 2,829 g du dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) (préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures) dans 1000 mL d'eau distillée. Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions filles de 100 mL chacune sont préparées à partir d'une solution de 10 mg/L issue de la solution mère. Il s'agit de solutions de : 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1 mg/L.

## Dosage

On introduit successivement en agitant après chaque addition : 5 mL d'échantillon, 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,2 mL de la solution acide de diphénylcarbazine et 0,8 mL d'eau distillée. Notons que le témoin contient tous les réactifs sauf le diphénylcarbazine. Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 540 nm, on fait passer nos échantillons pour dosage.

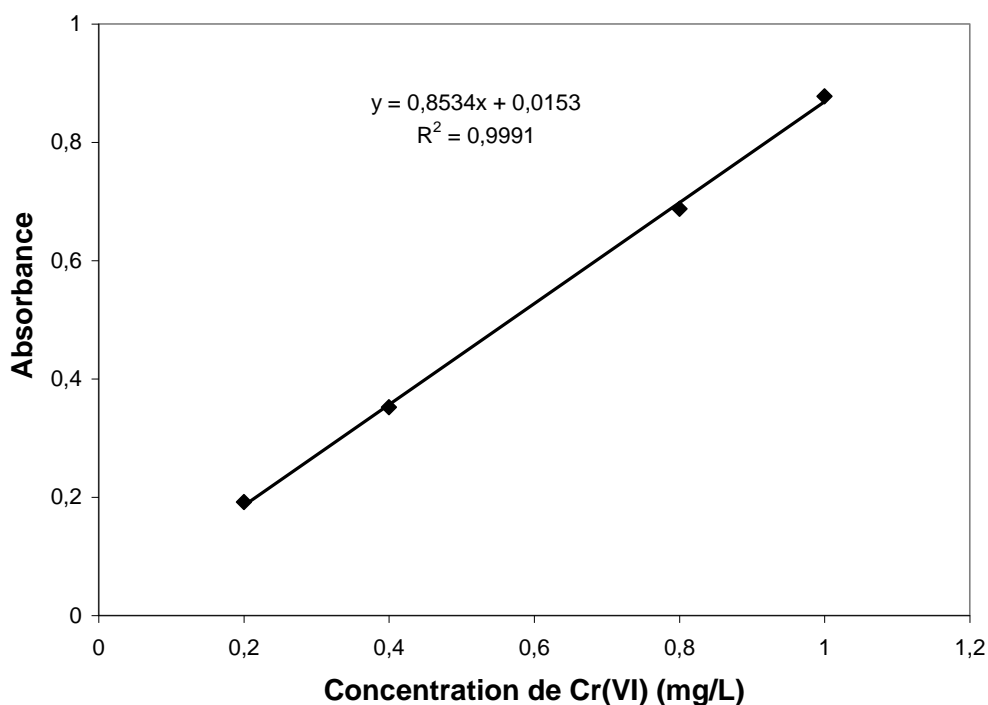


Figure A.4 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du chrome (VI)

### A.4. Protocole d'analyse de l'ammonium

Avant de relever le potentiel correspondant à l'échantillon, une quantité de NaOH (10 N) est ajoutée. (1 ml pour 100 ml d'échantillon). Le dosage doit se dérouler dans un récipient hermétique pour empêcher les  $\text{NH}_3$  de s'échapper. Le dosage doit aussi se dérouler à une température constante.



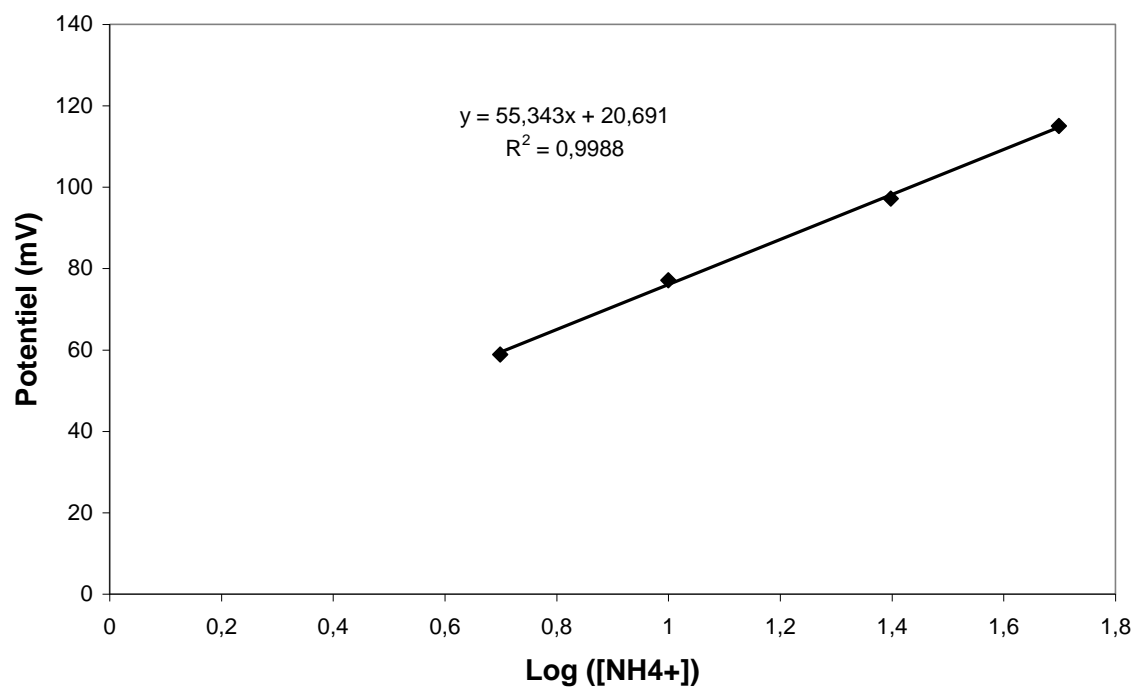


Figure A.5 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions ammonium

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

EC/EF	: électrocoagulation/électroflottation
EC-EF	: électrocoagulation-électroflottation
HF	: acide fluorhydrique
DC	: courant continu
DSA	: anode dimensionnellement stable
EDTA	: acide éthylènediamine tétracétique
CDTA	: acide 1,2–diaminocyclohexane tétra acétique
UTN	: unité de turbidité néphélométrique
DCO	: demande chimique en oxygène
OMS	: organisation mondiale de la santé
UE	: union européenne
DDB	: diamant dopé bore
EC-Fe	: électrocoagulation avec des anodes en fer
EC-Al	: électrocoagulation avec des anodes en aluminium
EO	: électro-oxydation
BHF	: HF tamponné
Tafic	: tampon d'ajustement de la force ionique complète
DBO	: demande biologique en oxygène
COT	: carbone organique total
MES	: matières en suspensions
V	: volt
ECS	: électrode au calomel saturé
SDS	: dodécylsulfate de sodium
$I_{EC}$	: intensité de courant d'électrocoagulation

$I_{EF}$	: intensité de courant d'électroflottation
$t_{EC}$	: temps d'électrocoagulation
$t_{EF}$	: temps d'électroflottation
$T_{EC}$	: turbidité relative à l'électrocoagulation
$T_{EF}$	: turbidité relative à l'électroflottation
$pH_f$	: pH final
$a_{F^-}$	: activité des fluorures
$K_s$	: constante de solubilité
IRTF	: infrarouge à transformée de Fourier
DRX	: diffraction des rayons X
MEB	: microscopie électronique à balayage
EDX	: énergie dispersive des rayons X
C	: concentration en mg/L
$C_0$	: concentration initiale en mg/L
SPX	: spectrométrie photoélectronique X
SMIS	: spectrométrie de masse à ionisation secondaire
CMC	: concentration micellaire critique en mol/L

### **Publications internationales dans le cadre du doctorat**

1. **S. Aoudj**, A. Khelifa , N. Drouiche , R. Belkada , D. Miroud, Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode, *Chemical Engineering Journal* 267 (2015) 153–162
2. **S.Aoudj**, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini (2014): Development of an integrated electrocoagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2014.926462
3. **S.Aoudj**, A.Khelifa, N. Drouiche, M.Hecini, HF wastewater remediation by electrocoagulation process, *Desalination and Water treatment*, 51(2013) 1596-1602
4. **S. Aoudj**, A. Khelifa , N. Drouiche , M.Hecini, Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation, *Desalination and Water treatment* (2015) (under review)

### **Communications nationales et internationales dans le cadre du doctorat**

1. **S.Aoudj**, A.Khelifa, N.Drouiche, M.Hecini, Post-traitement des effluents de la fabrication des cellules photovoltaïques par électrocoagulation, 1<sup>er</sup> Colloque international sur l'eau *CIE 2010, Annaba du 25 au 27 octobre 2010*.
2. **S.Aoudj**, A.Khelifa, N.Drouiche, M.Hecini, HF wastewater remediation by electrocoagulation process, *Desalination for the environment :Clean water and enrgy, Barcelone, Espagne du 22 au 26 avril 2012*
3. **S.Aoudj**, A.Khelifa, N.Drouiche, M.Hecini, Etude de l'élimination des fluorures et de la turbidité issus des effluents de l'industrie hotovoltaïque par coagulation-électroflottation, *JSTRE , Blida, 20 juin, 2012*

4. **S.Aoudj**, A.Khelifa, N.Drouiche, Y. Merrah, F. Daça, M.Hecini, B.Palaouane, Semiconductor wastewater treatment by electrochemical process, 1<sup>st</sup> *International Conference on Materials for Energy and Environmental Engineering, ICM3E'14, Alger, du 23 au 25 novembre 2014*

### **Publications internationales dans le domaine**

1. 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. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009)65-69
2. N. Drouiche, N. Ghaffour, **S. Aoudj**, M. Hecini, T.Ouslimane, Fluoride removal from photovoltaic wastewater by aluminium electrocoagulation and characteristics of products, *Chemical Engineering Transactions*, Volume 17, 2009
3. A. Khelifa, **S. Aoudj**, S. Moulay, M. Hecini, M. De Petris-Werry, Degradation of EDTA by in-situ electrogenerated active chlorine in electroflotation cell, *Desalination and Water Treatment*, 7 (2009) 119-123
4. **S. Aoudj**, A. Khelifa, Elimination Simultanée de Métaux Lourds (Cu, Ni) et de Complexants Organiques (EDTA) des Rejets Industriels par la Technique d'Electroflottation, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 98 (2009) 2-9
5. **S. Aoudj**, A. Khelifa, N Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, (2010) 1176-1182
6. N.Drouiche, **S.Aoudj**, H.Lounici, H.Mahmoudi, N.Ghaffour and M.F.A. Goosen, Development of an empirical model for fluoride removal from photovoltaic

wastewater by a bipolar electrocoagulation process, Desalination and Water Treatment Science and Engineering, (2011)

7. Drouiche N., **Aoudj S.**, Hecini M. and Ouslimane T., 2011, Experimental design for the elimination of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation, Chemical Engineering Transactions, 24, 1207-1212

8. **Salaheddine Aoudj**, Nadjib Drouiche, Mouna Hecini, Tarik Ouslimane, Baya Palaouane, Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater Procedia Engineering, 33(2012) 111-120

9. Nadjib Drouiche, **Salaheddine Aoudj**, Hakim Lounici, M. Drouiche, Tarik Ouslimane, Norredine Ghaffour, Fluoride Removal from pretreated Photovoltaic Wastewater by Electrocoagulation: An Investigation of The Effect of Operational Parameters, Procedia Engineering, 33(2012) 385-391

10. Hecini, M. Khelifa, A. , , Bouzid, B. , Drouiche, N. **Aoudj, S.** , Hamitouche, H. Study of formation, stabilization and properties of porous silicon and porous silica Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74(2013) 1227-1234

11. Khelifa, A., **Aoudj, S.**, Moulay, S., De Petris-Wery, M. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 70( 2013) 110-116

12. Mouna Hecini, Abdellah Khelifa, Baya Palahouane , **Salaheddine Aoudj**, Houria Hamitouche, A new advance in the study of p-type silicon/electrolyte interface by electrochemical impedance spectroscopy, Res Chem Intermed, 41(1)(2015) 327-341

13. B. Palahouane, N. Drouiche, **S. Aoudj**, K. Bensadok, Cost effective electrocoagulation process for the remediation of Fluoride from pretreated photovoltaic wastewater, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.033>

## RÉFÉRENCES

1. Doble, M. et Kumar, A., "Biotreatment of Industrial Effluents", Elsevier Butterworth–Heinemann, 2005 Burlington, MA 01803, USA
2. Lin, S. H. et Kiang C. D., "Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant", *Journal of Hazardous Materials* V.97, n° 1–3 (February 2003) 159–171
3. De Luna M. D. G., Warmadewanthi, Liu J.C., "Combined treatment of polishing wastewater and fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* V.347, n° 1-3 (September 2009) 64–68
4. Gilles, D.G., and R.C., Loehr. "Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry", *Journal of Environmental Engineering*. V.120, n° 1 (1994) 72-86
5. Won, C.H., Choi, J. and Chung J., "Evaluation of Optimal Reuse System for Hydrofluoric Acid Wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, V. 239–240, (November 2012) 110– 117
6. Wong, J. M., "Wastewater management in semiconductor electronic crystal manufacturing facilities", presentation of 42<sup>nd</sup> annual Perdue industrial waste conference may 12-14, 1987
7. Huang, C.J. and Liu, J.C., "Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer", *Water Research*, V.33, n°16, (November 1999) 3403-3412.
8. Zodi, S., "Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2012.
9. Carmona, M., Khemis M., Lapique F., "Simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique",



Chemical Engineering Science, V.61, n°4, (February 2006) 1233-1242

10. Tir, M., "Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures/Eau", Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2009
11. Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", Separation and Purification Technology, V. 38, n° 1 (July 2004) 11–41
12. Khelifa, A., Aoudj, S., Moulay, S. and De Petris-Wery M., "A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA", Chemical Engineering and Processing: Process intensification, V. 70 (August 2013) 110–116
13. Zhang, X.D., Hao, J.D., Li, W.S., Jin, H.J., Yang, J., Huang, Q.M., Lu, D.S. and Xu, H.K., "Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and Electrooxidation", Journal of Hazardous Materials, V.170, n°1-3, (October 2009) 883–887
14. Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. and Lee, Y.D., "Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation–flotation", Water Research, V. 39 n° 1-3, (October 2005) 895–901
15. Drouiche, N., Aoudj, S., Hecini, M., Ghaffour, N., Lounici, H. and Mameri, N., "Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes–characteristics of products", Journal of Hazardous Materials, V.169, n° 1-3, (September 2009)65-69
16. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. and Hecini, M., "HF wastewater remediation by electrocoagulation process", Desalination and Water Treatment, V.51, n° 7-9, ( March 2013)1596-1602
17. Wang, T.Y., et al "Recovery of Silicon from Kerf Loss Slurry Waste for Photovoltaic Applications", Progress in photovoltaics, V. 17, n°3 (2009) 155-163

18. Zulehner, W., "Czochralski growth of silicon", *Journal of Crystal Growth*, V.65, n° 1-3, ( December 1983) 189-213
19. Peters, L., *Semiconductor International*, V. 21, n° 2 ( February 1998) 71-76
20. Williams, E. D., "The 1,7 Kilogram Microchip Energy and Material Use in the Production of Semiconductor Devices", *Environmental Science and Technology* V.36, n° 24 , (October 2002) 5504-5510
21. Baldwin, D.G. et Stewart, J.H., "Chemical and radiation hazards in semiconductor manufacturing", *Solid State Technology*, V. 32, n° 8 (1989)131-135
22. Drouiche, N., "Traitement des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium par réacteurs électrochimiques", "Thèse de doctorat, ENP, Alger, 2010.
23. Drouiche, N., Djouadi-Belkada, F., Ouslimane, T., Kefai, A., Fathi, J. and Ahmetovic, E., "Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment", V.51, n°31-33 (2013) 5965-5973
24. Magnier Xavier L., "Contribution à l'étude de l'évolution de la fluorose en Maurienne", Thèse d'Etat , Ecole nationale vétérinaire de Lyon, France (2002).
25. McTigue, P., Odonnell, T. A., and Verity, B., "The determination of fluoride-ion activities in moderately concentrated aqueous hydrogen-fluoride", *Australian Journal of Chemistry*, V.38 (1985)1797-1807.
26. Savary P., "Guide des analyses de la qualité de l'eau", Éd. Techni-Cités, Paris, (2003)
27. Le décret exécutif journal officiel n° 93 – 160 du 10 juillet 1993 NA6377. (2003)
28. Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., and Asai, S., "Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite", *Journal of Hazardous Materials*, V.152, n°2 (April 2008) 571–579
29. Benaben, P., Chromage, *Techniques de l'ingénieur*, M1615

30. Arroyo, M.G., Pérez-Herranz, V., Montanés, M.T., García-Antón, J. and Guinón, J.L. "Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor", *Journal of Hazardous Materials*, V. 169, n° 1-3 (September 2009) 1127–1133
31. Barrera-Díaz, C., Lugo-Lugo, V., Roa-Morales, G., Natividad, R. and Martínez-Delgado, S.A., "Enhancing the electrochemical Cr(VI) reduction in aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, V. 185, n° 2-3 (January 2011) 1362–1368
32. Sultana, M.Y., M., A.K. Chowdhury, M.B., Michailides, M.K., Akrotos, C.S. Tekerlekopoulou, A.G. and Vayenas, D.V., "Integrated Cr(VI) removal using constructed wetlands and composting", *Journal of Hazardous Materials*, V. 281 (January 2015) 106-113
33. Yuksel, E., Sengil, I. and Ozacar, M.T., "The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method", *Chemical Engineering Journal*, V. 152, n° 2-3 (October 2009) 347–353
34. Fililissa, A., Méléard, P. et Darchen, A., "Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes", *Desalination and Water Treatment*, V. 51, n° 34-36 (October 2013) 6719-6728
35. Rao, C. S., "Environmental pollution control engineering". (1995). Wiley Eastern Ltd., 301
36. Official Journal of the European Union. Regulation N° 259/2012 of the European Parliament and of the Council of 14 March 2012
37. Huang, H., Xiao, X., Yan, B., Yang, L., "Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, V.175, n°1-3 (August 2010) 247–252
38. Mahvi, A., Ebrahimi, S., Mesdaghinia, A., Gharibi, H. and Sowlat, M., "Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/ electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent", *Journal of Hazardous Materials*, V. 192, n° 3 (September 2011)

39. De Lima, R.M.G., Da Silva Wildhagen, G.R., Da Cunha, J.W.S.D. and Afonso, J.C., “Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, n° 2-3 (January 2009) 1560-1564
40. Hu, C.Y., Lo, S.L. and Kuan, W.H., “Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes”, *Water Research*, V.37, n° 18 (November 2003) 4513–4523
41. Parthasarathy, N., Buffle, J. and Haerdi, W., “Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of wastewaters”, *Water Research* V. 20 (1986) 443-448
42. Golder, A. K., Chanda, A.K., Samanta, A. N. and Ray, S., “Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry”, *Separation and Purification Technology*, V.76, n° 3, (January 2011) 345–350
43. Martinez-Huitle, C.A. et Brillas, E., “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 87, n° 3-4 (April 2009) 105-145
44. Zaviska, F., “Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique”, Thèse de doctorat, Québec, Canada, 2011
45. Bard, A.J. et Faulkner, L.R., “Électrochimie, principe, méthodes et applications”. Édition Masson, 78595, 2-225 (1983).
46. Harries, J.T., US patent n°937210 (1909)
47. Bonilla, C.F., “Possibilities of the electric coagulator for water treatment”, *Water and Sewage*, V.3, (1947) 21-25
48. Khemis, M., “Étude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement des effluents liquides

hautement chargés en impuretés organiques et minérales”, Thèse de doctorat, Lorraine, France, 2005.

49. Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J.R. and Cocke, D.L., “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials* V.114, n° 1-3, (October 2004) 199–210
50. Hopkins, D. C. et Ducoste, J. J., “Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence”. *Journal of Colloid and Interface Science*, V.264, n°1 (August 2003) 184-194
51. Amirtharajah, A., “Some theoretical views of filtration”. *Journal of American Water Works Association*, V.146 (1988) 36-46.
52. Rubin, A. J. et Blocksidge, H., “Coagulation of the bacterium *Escherichia coli* by aluminium nitrate”, *Environmental Science and Technology*, V.2 (1979) 358.
53. Ibanez, J. G., Singh, M. M. and Szafran, Z., “Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: colour removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation”, *Journal of Chemical Education*, V. 75, n° 8, (August 1998) 1040-1041.
54. Catonné, J. C., “Traitements de surface par voie humide : introduction. *Techniques de l'Ingénieur*”, M 1428 (1996) 1-16.
55. Picard, T., Cathalifaud-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandensteendam, C., “Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes”. *Journal of Environmental Monitoring*, V. 2, n°1 (February 2000) 77-80.
56. Jiang, J-Q., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G. H. and Brandon, N., “Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment”, *Water Research*, V. 36, n°16 (September 2002) 4064-4078.
57. Qu, J. and Liu, H., “Optimum conditions for Al<sub>13</sub> polymer formation in PACL preparation by electrolysis process”. *Chemosphere* V. 55, n° 1, (April 2004)

58. Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A., "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology", *Chemosphere* V.59, n°3, (April 2005) 355–367
59. Pourbaix, M., "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", Gauthier-Villars, Paris, 168-175 (1963).
60. Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen G., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater", *Chemical Engineering Science* V.58, n°3-6 (February 2003) 987–993
61. Aoudjehane, M., Rezzouk, M., Kellil, A., Aurelle, Y. and Guigui, C., "Étude comparative de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe", *Revue des sciences de l'eau*, V.23 n° 1 (2010) 17-30.
62. Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T. and Tünay, O., "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review", *Environmental Technology Reviews*, V. 1, n° 1 (November 2012) 2-45
63. Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G. "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter", *Separation and Purification Technology*, V. 43, n° 2 (May 2005) 117–123
64. Mouedhen, G., Feki, M., De Petris-Wery, M. and Ayedi, H.F., "Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena", *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, n° 2-3 (September 2009) 983–991
65. Yavuz, Y., Öcal, E., Koparal, A.S. and Ögütveren, Ü.B., "Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe–Al plate electrodes". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 86, n° 7 (July 2011) 964–969

66. Maha Lakshmi, P. et Sivashanmugam, P., "Treatment of Oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal", *Separation and Purification Technology*, V.116 (September 2013) 378-384
67. Kobya, M., Akyol, A., Demirbas, E. and Oncel, M.S., "Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid Al-Fe plate electrodes", *Environmental Progress and Sustainable Energy*, V. 33, n° 1 (April 2014)131-140
68. Gomes, J. A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E. and Cocke, D.L., "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products", *Journal of Hazardous Materials*, V.139, n° 2 (January 2007) 220–231
69. Cerqueira, A., Russo C. and Marques, M. R. C. "Electroflocculation for textile wastewater treatment", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, V. 26, n° 4 (October 2009) 659-668
70. Trompette, J. et Hugues, V., "On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, V.163 (2009) 1282-1288
71. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. and Hecini, M., "Development of an integrated electrocoagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment", *Desalination and water treatment*, (2014),DOI: 10.1080/19443994. 2014.926462
72. Kul'skii, L.A., Stokach, P.P., Slipchenko, V.A.and Saigak, E.I., "Water Purification by Electrocoagulation", Kiev, Budivel'nik, 1978.
73. Miquel, J., "L'épuration électrolytique des eaux résiduaires industrielles. *Technique Moderne*", 1 (1977) 31-33.
74. Damien, A., "Électrocoagulation et électrofloculation". *Revue générale de l'électricité*, V.3 (1992) 24-27

75. Persin, F. et Rumeau, M., "Le Traitement électrochimique des eaux et des effluents", Tribune de l'eau, V.3 (1989) 45-56.
76. Poteaux, G., "Épuration des eaux résiduaires par électrolyse". Technique Moderne, V. 70, n°1 (1978) 42-44
77. Paternarakis, G. et Foutoukis, E., "Disinfection of water by electrochemical treatment". Water Research, V. 24 (1990) 1496
78. Cenkin, V. E. et Belevtsev, A., "Electrochemical treatment of industrial wastewater". Effluent Water Treatment Journal, V.7 (1985) 243-247.
79. Donini, J.C., Kan, J., Szynekarczuk, J., Hassan, T.A. and Kar, K.L. "The Operating Cost of Electrocoagulation", Canadian Journal of Chemical Engineering. 72, n° 6 (1994)1007-1012
80. C.L. Lai and S.H. Lin, "Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics",Chemosphere, V.54, n°3 (January 2004) 235-242.
81. Lacasa, E., Canizares, P., Sáez, C., Fernández, F. J. and Rodrigo, M. A., "Removal of arsenic by iron and aluminium electrochemically assisted coagulation", Separation and Purification Technology, V.79, n°1 (May 2011) 15–19
82. Ghernaout, D., Badis, A., Kellil, A.and Ghernaout, B., "Application of electrocoagulation in *Escherichia coli* culture and two surface waters", Desalination, V. 219 n°1-3 (January 2008) 118–125
83. Ghosh, D., Medhi, C.R. and Purkait, M.K., "Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections", Chemosphere, V.73, n° 9 (November 2008)1393-1400
84. Bennajah, M. "Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift", Thèse de Doctorat de l'INP, Toulouse, France, 2007
85. Ming, L., Sunrui, Y., Zhanggiun, H., Bina, Y., Wel, L., Liu, P. and Kefichero,



- F., "Elimination of excess fluoride in potable water with coagulation by electrolysis using aluminium anode", *Fluoride*, V.20, n°2 (1983)54–63
86. Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. and Bariou, B., "Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes", *Water Research*, V.32, n°5 (March 1998) 1604-1612
  87. Hu, C. Y., Lo, S. L. and Kuan, W. H., "Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, V. 145, n° 1–2 (June 2007) 180-185
  88. Chen, X., Chen, G. and Yue, P.L., "Novel electrode system for electroflotation of water", *Environmental Science and Technology*, V. 36, n° 4 (January 2002) 778-783.
  89. Hosny, A. Y., "Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes", *Filtration and separation*, V. 29, n°5 (September 1992) 419-423.
  90. Llerena, C., Ho, J.C.K., and Piron, D.L., "Effect of pH on electroflotation of sphalerite", *Chemical Engineering Communication*, V.155, n°1 (March 1996) 217-228
  91. Alexandrova, L., Nedialkova, T. and Nishkov, I., "Electroflotation of metal ions in wastewater", *International Journal of Mineral Processing*, V.41, n° 3-4 (July 1994) 285-294.
  92. Hernlem, B.J. et Tsai, L.S, "Chlorine generation and disinfection by electroflotation", *Journal of Food Science*, V. 65, n° 5 (August 2000) 834-837.
  93. Chen, G., Chen, X. and Yue, P.L., "Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, V.126, n°9 (September 2000) 858-86
  94. Krofla, M. et Wang, L. K. "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: (1985)125 1 - 1264.

95. Hosny, A.Y., "Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique". Separation Technology, V. 6, n°1 (February 1996) 9-17.
96. Ketkar, D.R., Mallikarjunan, R. and Venkatachalam, S., "Electroflotation of quartz fines", International Journal of Mineral Processing, V. 31, n°1 (1991) 127-138.
97. Khelifa, A., Moulay, S. and Naceur, M.W., "Treatment of metal finishing effluents by EF technique", Desalination V. 181, n° 1-3 (September 2005) 27-33.
98. Wendt, H. et Kreysa, G., "Génie électrochimique : Principes et Procédés", Éd. Dunod, Paris 2001
99. Mraz, R. and Krysa, J., "Long service life IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for electroflotation", Journal of Applied Electrochemistry, V. 24, n°12 (December 1994) 1262-1266.
100. Gardais, D., "Environnement et Électricité : Les procédés électriques de traitement des rejets industriels". Éditeur Avon, Dopée 85 DL, Paris (1990) 300-320.
101. Moulai-Mostefa, N. et Tir, M., "Reduction in the concentration of surfactants in an aqueous solution by electroflotation". Journal of Environmental Engineering Science V.1, n°6 (November 2002) 427-431.
102. White, R.E., Conway, B.E., Vayenas, C.G and Gamboa-Adelco, M.E., "Modern aspects of electrochemistry", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004
103. Cossu, R., Polcaro, A.M., Lavagnolo, M.C. and Palmas, S., "Treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation, in Leachate and landfill gas management", Vol.II p.463-474, editors T.H. Christensen, R. Cossu, R.

Stegman, Cagliari 1997

104. Wang, Y., Guo, X., Li, J., Yang, Y., Lei, Z. and Zhang, Z., "Efficient electrochemical removal of ammonia with various cathodes and Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt anode", *Journal of Applied Sciences*, V.2 , (December 2012) 241-247
105. Li, L. and Liu, Y., "Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, V.161, n° 2-3 (January 2009) 1010–1016
106. Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Reti, R.N. and Satyanarayan, S., "Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater", *Water Research*, V. 39, n° 8 (April 2005) 1601-1613
107. Awad, H.S. and Abo Galwa, N., "Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrodes and effect of various operating factors", *Chemosphere*, V. 61, n° 9 (December 2005) 1327-1335
108. Panizza, M. et Cerisola, G., "Electrochemical oxidation of 2-naphtol with in situ electrogenerated active chlorine ", *Electrochimica Acta*, V.48, n°11 (May 2003) 1515-1519
109. Liu, Y., Li, L. and Goel, R., "Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO<sub>2</sub> as anode under different experimental conditions", *Journal of Hazardous Materials*, V.167, n° 1-3 (August 2009) 959–965
110. Borbón, B., Oropeza-Guzman, M., Brillas, E. and Sirés, I., "Sequential electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum and DSA-type anodes", *Environment Science Pollution Research*, V. 21, n° 14 (July 2014)8573–8584
111. Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Juárez-García Rojas, P. and Campos-Medina, E., "A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, V.175, n° 1-3 (March 2010) 688–694
112. Zuo, Q., Chen, X. Li, W. and Chen, G., "Combined electrocoagulation and

- electroflotation for removal of fluoride from drinking water”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 159, n° 2-3 (November 2008) 452–457
113. Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Mateo, S. and Rodrigo, M.A., “Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation”, *Water Research*, V.53, n° 5 (April 2013)329-338
  114. Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.D., “Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater”, 18<sup>th</sup> edn, APHA, Washington DC, 1992.
  115. Drouiche, N., Aoudj, S., Lounici, H., Mahmoudi, H., Ghaffour, N. and Goosen, M.F.A. “Development of an empirical model for fluoride removal from photovoltaic wastewater by electrocoagulation process”, *Desalination and Water Treatment*, V. 29, n° 1-3 (August 2011) 96-102
  116. Moulai Mostefa N. et Tir, M., “Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions”, *Desalination* V.161, n° 2 (February 2004) 115-121
  117. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., “Electrocoagulation (EC)—science and applications”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 84, n° 1 (June 2001) 29–41
  118. Cho, K.W., Chung, C.M., Kim, Y.J. and Chung, T.H., “Continuous clarification and thickening of activated sludge by electrolytic bubbles under control of scale deposition”, *Bioresource Technology*, V.101, n° 9 (May 2010) 2945–2951
  119. Bensadok, K., Benammar, S., Lopicque, F. and Nezzal, G., “Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 152, n° 1 (March 2008) 423–430
  120. Li, X., Wang, C., Qian, Y., Wang, Y. and Zhang, L., “Simultaneous removal of chemical oxygen demand, turbidity and hardness from biologically treated citric acid wastewater by electrochemical oxidation for reuse”, *Separation*

and Purification Technology, V.107, (April 2013) 281–288

121. Secco d'Aragona, F., "Dislocation etch for (100) planes in silicon", *Journal of Electrochemical Society*, V. 119(March 1972) 948-951
122. Yang, K.H., "An Etch for Delineation of Defects in Silicon", *Electrochemistry Society*, V.131, n° 5 (January 1984)1140-1145
123. Fathi, M. et Chikouche, A., "New Method for Quality Evaluation of Mc-Si Wafers Implied in the Fabrication of Photovoltaic Cells", *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, V. 4, n° 1 ( April 2010) 151-154
124. Drondina, K.V. and Drake, I.V. "Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters", *Journal of Hazardous Materials*, V. 37, n° 1 (1994)91-100
125. Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G. "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter", *Separation and Purification Technology*, V. 43, n° 2 (May 2005) 117–123
126. Mouedhen, G., Feki, M., De Petris-Wery, M. and Ayedi, H.F., "Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena", *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, n° 2-3 (September 2009) 983–991
127. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. and Hecini, M., "Development of an integrated electrocoagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment", *Desalination and water treatment*, (2014),DOI: 10.1080/19443994.2014.926462
128. Aber, S., Amani-Ghadim, A.R. and Mirzajani, V., "Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network", *Journal of Hazardous Materials*, V. 171, n° 1-3 (November 2009) 484–490
129. Heidmann, I. et Calmano, W. "Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes", *Separation and Purification*

Technology, V.61, n° 1(June 2008) 15–21

130. Singh, R., Misra, V., and Singh, R. P., “Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil”, *Journal of Nanoparticle Research*, V. 13, n° 9 (September 2011) 4063-4074
131. Lakshmipathiraj, P., Bhaskar Raju, G., Raviatul Basariya, M., Parvathy, S. and Prabhakar, S., “Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction”, *Separation and Purification Technology*, V. 60, n° 1 (April 2008) 96–102
132. Chen, X., Chen, G. and Yue, P. L., “Separation of pollutants from restaurant wastewater by Electrocoagulation”, *Separation and Purification Technology*, V. 19, n° 1-2 (June 2000) 65–76
133. Ait Ouaisa, Y., Chabani, M., Amrane, A. and Bensmaili, A., “Removal of Cr(VI) from Model Solutions by a Combined Electrocoagulation Sorption Process”, *Chemical Engineering Technology*, V. 36, n° 1 (January 2013) 147–155
134. Chen, S.S., Hsu, B.C. and Hung, L.W., “Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 152, n° 3 (April 2008) 1092–1097
135. Chen, L., Wu, H.X., Wang, T.J., Jin, Y., Zhang, Y. and Dou, X.M., “Granulation of Fe–Al–Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed”, *Powder Technology*, V. 193, n° 1 (July 2009) 59–64
136. Liu, R., Gong, W., Lan, H., Yang, T., Liu, H. and Qu, J. “Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and alum binary oxide: Competitive adsorption effects”, *Separation and Purification Technology*, V. 92, (May 2012) 100–105
137. Liu, R., Gong, W., Lan, H., Gao, Y., Liu, H. and Qu, J. “Defluoridation by freshly prepared aluminum hydroxides”, *Chemical Engineering Journal*, V. 175 (November 2011) 144– 149

138. Kumar, A. S. K., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V. and Rajesh, N. "Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium", *Chemical Engineering Journal*, V. 211–212, (November 2012) 396–405
139. Gude Sujana, M. and Anand, S., "Iron and aluminium based mixed : A novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions", *Applied Surface Science*, V. 256, n° 23 (September 2010) 6956–6962
140. Kang, D., Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C. and Song, W. "Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 228 (July 2013) 731–740
141. Gross, U., Rüdiger, S., Kemnitz, E., Brzezinka, K., Mukhopadhyay, S., Bailey, C. Wander, A. and Harrison, N., "Vibrational Analysis Study of Aluminum Trifluoride Phases", *Journal of Physical Chemistry A*, V. 111, n° 26 (June 2007) 5813–5819
142. Ghosh, D., Medhi C.R. and Purkait, M.K., "Techno-economic analysis for the electrocoagulation of fluoride-contaminated drinking water", *Toxicological and Environmental Chemistry*, V. 93, n° 3 (February 2011) 424-437
143. Papassiopi, N., Vaxevanidou, K., Christou, C., Karagianni, E. and Antipas, G.S.E., "Synthesis, characterization and stability of Cr(III) and Fe(III) hydroxides", *Journal of Hazardous Materials*, V. 264 (January 2014) 490-497
144. Fourquet JL., Riviere M., Le Bail A., Nygrens M., Grins, J., *Inorganic Solid Phases structure/diffraction data sheets*, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* V. 25(1988) 535-542
145. Daous, M.A. et El-Shazly, A.H., "Enhancing the Performance of a Batch Electrocoagulation Reactor for Chromium Reduction Using Gas Sparging", *International Journal of Electrochemistry Science*, V. 7 (April 2012) 3513-3526

146. Lee, Y-C., Kim, E.J., Shin, H.J., Choi M. and Yang, J.W., "Removal of F-, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions from aqueous solution by aminoclays", *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, V. 18, n° 3 (May 2012) 871–875
147. Yang, M., Zhang, Y., Shao, B., Qi, R. and Myoga, H., "Precipitative removal of fluoride from electronics wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, V. 127, n° 10 (October 2001) 902-907
148. Veeramasuneni, S., Free, M.L. and Miller, J.D., "Usefulness of surfactants in reducing particle adhesion and their effectiveness in cleaning silicon wafers", *Journal of Adhesion Science and Technology*, V. 12, n° 2 (April 1998) 185-195
149. Ryu, HD., Kim, D. and Lee, SI., "Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, V. 156, n° 1-3 (August 2008) 163–169
150. Ashrafizadeh, S.N. et Khorasani, Z., "Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors", *Chemical Engineering Journal*, V.162, n°1 (August 2010) 242–249
151. Onder, E., Koparal, A. and Bakır Oğutveren, U., "An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation", *Separation and Purification Technology*, V. 52, n° 3 (January 2007) 527–532
152. Fililissa, A., Méléard, P. et Darchen, A., "Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes", *Desalination and Water Treatment*, V. 51, n° 34-36 (October 2013) 6719-6728
153. De Lima, R.M.G., Da Silva Wildhagen, G.R., Da Cunha, J.W.S.D. and Afonso, J.C., "Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process", *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, n° 2-3 (January 2009) 1560-1564
154. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Belkada, R. and Miroud, D., "Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by Electrocoagulation-Electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode", *Chemical Engineering*



Journal, Chemical Engineering Journal, V. 267 ( May 2015) 153–162

155. Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O. and Gonullu, M.T., “Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes”, Journal of Hazardous Materials, V. 154, n° 1-3 (June 2008) 381–389
156. Feng, J.W., Sun, Y.B., Zheng, Z., Zhang, J.B., Li, S. and Tian, Y.C., “Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation”, Journal of Environmental Sciences, V.19, n° 12 (January 2007) 1409–1415
157. Kapałka, A., Fierro, S., Frontistis, Z., Katsaounis, A., Neodo, S., Frey, O., de Rooij, N., Udert, K.M. and Comninellis, Ch., “Electrochemical oxidation of ammonia ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) on thermally and electrochemically prepared  $\text{IrO}_2$  electrodes”, Electrochimica Acta, V. 56, n° 3 (January 2011) 1361–1365
158. Liu, Y., Li, L. and Goel, R. “Kinetic study of electrolytic ammonia removal using  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  as anode under different experimental conditions”, Journal of Hazardous Materials, V. 167, n° 1-3 (August 2009) 959–965
159. Vanlangendonck, Y., Corbisier, D. and Van Lierde, A. “Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants(ELONITA™ technique)”, Water Research, V. 39, n° 13 (August 2005) 3028–3034
160. Un, U.T. Kopalal, A. S. and Ogutveren, U.B., “Fluoride Removal from Water and Wastewater with a Bach Cylindrical Electrode using Electrocoagulation”, Chemical Engineering Journal, V. 223 (May 2013) 110–115
161. Mahmoud, S. S. et Ahmed, M. M. “Removal of surfactants in wastewater by electrocoagulation method using iron electrodes”, Physical Sciences Research International, V. 2, n° 2 (April 2014) 28-34
162. Chopra, A. K. et Sharma, A. K., Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment, Applied Water Science, V.3, n° 1 (March 2013) 125–132

163. Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A. and Baudu, M. "Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process", *International Journal of Environmental Science and Technology*, V.3, n° 4 (October 2006) 327-332
164. Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T. and Tünay, O., "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review", *Environmental Technology Reviews*, V. 1, n° 1 (November 2012) 2-45
165. Hu, C.Y., Lo, S.L., Li, C.M. and Kuan, W.H., "Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electro-coagulation-flotation process with surfactant" *Journal of Hazardous Materials*, V.120, n° 1-3 (April 2005) 15–20
166. Lissens, G., Pieters, J., Verhaege, M., Pinoy, L. and Verstraete, W., "Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes", *Electrochim. Acta*, V.48, n°12 (May 2003) 1655–1663