

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



THESE DE DOCTORAT(LMD)

En Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

**TRAITEMENT DES REJETS LIQUIDES FLUORÉS DE L'INDUSTRIE
PHOTOVOLTAIQUE**

Par

M^{me} PALAHOUANE BAYA

Soutenue devant le Jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U. Blida 1	Président
H. LOUNICI	Professeur, U. de Bouira	Examineur
S. AOUDJ	Maitre de conférences A, U. Blida 1	Examineur
A. KEFFOUS	Directeur de Recherche, CRTSE	Directeur de thèse
M. NACEUR	Professeur, Université Blida 1	Co-Directeur de thèse

Blida 1, 2020

ملخص

تواجه الصناعة الكهروضوئية استهلاكًا كبيرًا للمياه وبالتالي تنتج كمية كبيرة بنفس القدر من النفايات السائلة، والتي يجب معالجتها. الآثار البيئية والاقتصادية المرتبطة بالأنظمة الكهروضوئية ترجع بشكل رئيسي إلى النفايات السائلة الناتجة عن حمض الهيدروفلوريك (HF) خلال مراحل التصنيع المختلفة. الهدف من هذا العمل هو تحديد طريقة موثوقة وفعالة من حيث التكلفة لعلاج وإعادة استخدام المياه المستعملة. يمكن اعتبار الكهرو تختيار المقترن بالتناضح العكسي (الأسموزية المعاكسة) بديلاً تكنولوجياً تنافسيًا واقتصاديًا لمعالجة النفايات السائلة لمركز البحث في تكنولوجيا نصف النواقل للطاقة. تم اختيار الكهرو تختيار بسبب المزايا العديدة التي يقدمها مثل توفير الوقت، بساطة التطبيق وكذلك من جانب انخفاض استهلاك الطاقة. استخدمت المحاليل الاصطناعية التي تمثل النفايات السائلة (HF) لدراسة العوامل التشغيلية الرئيسية التي تؤثر على أداء عملية التختيار الكهربي في الوضع الثنائي القطب. وقت التحليل الكهربائي 60 دقيقة، شدة التيار البالغة 150 ملي أمبير، سلسلة من 3 أقطاب، المسافة بين القطبين 1 سم، تركيز المنحل بالكهرباء 0.5 غ / لتر ودرجة الحموضة الأولية 7 جعلت من الممكن الحصول على معدل التخلص من الفلوريدات بنسبة 92 ٪ من التركيز الأولي من 100 ملغ / لتر. بالإضافة إلى ذلك، في ظل هذه الظروف، قدر استهلاك الأقطاب الكهربائية واستهلاك الطاقة وكذلك تكلفة التشغيل بـ 0.033 كغ / م³ و 0.45 كيلو واط ساعة / م³ و 0.09 دولار أمريكي / م³ على التوالي. أجريت دراسة مورفولوجيا الأوحال الناتجة بواسطة تقنيات توصيف مختلفة مثل (MEB-EDX ، ATR-FTIR ، DRX) كشفت النتائج أن الفلورايد والصوديوم والألمنيوم هم المكون الرئيسي. إضافة إلى هذا تم تطبيق طريقة الكهرو تختيار على خليط من النفايات السائلة يحتوي على الفلوريدات (F⁻) و (SDS) باستخدام أقطاب Al-Fe. أفضل شروط العلاج من التركيزات الأولية 100 ملغ / لتر و 60 ملغ / لتر لـ F⁻ و SDS على التوالي هي : تركيبة أقطاب : 2AL - 2Fe، درجة الحموضة الأولية : 7 ، شدة تيار الكهرو تختيار : 200 ملي أمبير وزمن معالجة : 80 دقيقة. نسب إزالة النفايات تقد ر : 89.07 ٪ و 93.3 ٪ للفلورايد و SDS على التوالي. تطبيق طريقة الكهرو تختيار له فعالية جيدة في إزالة كل من الفلورايد و SDS في أن واحد. في هذه المرحلة، تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن علاجات تكرير إضافية ضرورية تكون في ظل ظروف معينة، تعتمد على الجودة والاحتياجات اللازمة لإعادة استخدام محتملة.

المصطلحات: صناعة الكهروضوئية، أحماض الهيدروكلوريك، الكهرو تختيار.

ABSTRACT

Photovoltaic industry faces a significant consumption of water and consequently produces an equally large quantity of effluents, which must be treated. Environmental and economic impacts associated with the photovoltaic systems are mainly due to hydrofluoric acid (HF) effluents generated during the various steps of fabrication. The aim of this work is to identify a reliable and cost-effective method for the treatment and reuse of rinsing bath effluents. Electrocoagulation treatment process offers many advantages such as time saving, efficiency, simplicity of the realization and low energy consumption. Synthetic solutions representing HF wastewaters were used to study the main operational factors affecting the performance of the electrocoagulation process in bipolar mode (BM). Duration of 60 min electrocoagulation, current intensity of 150 mA, a series of 3 electrodes, inter-electrode distance of 1 cm, electrolyte concentration of 0.5 g / L and an initial pH of 7 have allowed obtaining an elimination yield of fluorides of about 92% from an initial concentration of 100 mg / L. In addition, under these conditions, electrode and energy consumptions, and operating cost at the optimum operating conditions were calculated as 0.033 Kg/m³, 0.45 kWh/m³ and 0.09 US \$ /m³ respectively. The study of the morphology of the sludge produced was carried out by different characterization techniques, such as, SEM-EDX, ATR-FTIR, and XRD. The results reveal that fluoride, sodium and aluminum were the main component. The EC method was also applied for the treatment of a complex wastewater containing fluorides and SDS using Al-Fe electrodes. The best conditions from initial concentration of 100 mg / L and 60 mg / L for F⁻ and SDS respectively are: Combination electrodes: 2Al-2Fe, initial pH : 7, I : 200 mA and a treatment time of de 80 min. The corresponding removal efficiencies were 89.07%%, et 93.3% for fluoride and SDS respectively. The EC has good efficacy for simultaneous removal of fluoride and SDS. At this stage, the results of this study indicate that under certain conditions additional refining treatments are necessary, and depend on the quality and needs required for possible reuse.

Keywords: *Photovoltaic industry, Effluents (HF), Electrocoagulation, reuse*

RÉSUMÉ

L'industrie photovoltaïque 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 impacts environnementaux et économiques associés aux systèmes photovoltaïques sont principalement dus aux effluents d'acide fluorhydrique (HF) générés au cours des différentes étapes de la fabrication. L'objectif de ce travail est d'identifier une méthode fiable et rentable de traitement et de réutilisation de rejets de bains de rinçage HF. Le procédé électrochimique d'électrocoagulation a été choisi pour la multitude d'avantages qu'il procure en termes d'efficacité, simplicité de mise en œuvre et du point de vue de gain énergétique. Des solutions synthétiques représentant des rejets HF ont été utilisées pour l'étude des principaux facteurs opérationnels affectant la performance du procédé d'électrocoagulation en mode bipolaire. Un temps d'électrolyse de 60min, une intensité de courant de 150 mA, une série d'électrodes au nombre de 3, une distance inter-électrodes de 1cm, une concentration d'électrolyte de 0,5 g/L et un pH initial de 7 ont permis d'obtenir un taux d'élimination des fluorures de l'ordre de 92 % à partir d'une concentration initiale de 100 mg/L. Par ailleurs, dans ces conditions, les consommations d'électrodes et d'énergie ainsi que le coût d'exploitation ont été estimés à 0,033 Kg/m³, 0,45 kWh/m³, et 0,09 US \$ /m³ respectivement. L'étude de la morphologie des boues produites par différentes techniques de caractérisation à savoir, MEB-EDX, FTIR, et DRX a été réalisée. Les résultats révèlent que le fluorure, le sodium et l'aluminium constituaient la principale composante de la boue générée par le traitement électrochimique des rejets HF. Le procédé d'EC a été également appliqué pour le traitement d'un rejet complexe contenant fluorures et SDS en utilisant des électrodes Al-Fe. Les meilleures conditions de traitement à partir de concentrations initiales de 100 mg/L et 60 mg/L pour F⁻ et SDS respectivement sont : combinaison d'électrodes : 2Al-2Fe, pH initial : 7, I : 200 mA et un temps de traitement de 80 min. Les rendements d'abattement correspondants sont de 89,07%, % et 93,3% pour les fluorures et le SDS, respectivement. Le procédé d'électrocoagulation présente une grande efficacité pour l'élimination simultanée des fluorures et de SDS. A ce stade, les résultats de ce travail indiquent que dans certaines conditions des traitements additionnels d'affinage sont nécessaires, et dépendent de la qualité et des besoins requis pour une éventuelle réutilisation.

Mots clés : *Industrie photovoltaïque, Rejets HF, Electrocoagulation, réutilisation*

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Je tiens à exprimer mes remerciements et reconnaissances à tous les Directeurs qui se sont succédés à la tête du CRTSE, le Dr. M. BOUMAOUR, le Dr. A. MOUSSI, le Dr. N. GABOUZE et le Dr A. BENKRID de m'avoir permis de travailler dans d'aussi bonnes conditions.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon Directeur de thèse et Codirecteur Monsieur A. KEFFOUS Directeur de recherche au CRTSE, Monsieur M. W. Naceur Professeur à l'université de Blida1, d'avoir dirigé mon sujet et orienté mon travail tout au long de mon parcours. Je tiens à leur témoigner ma plus profonde reconnaissance pour leur encadrement, leur soutien, leur disponibilité et leurs connaissances qu'ils ont toujours été prêt à partager.

Un remerciement spécial à Monsieur N. DROUCHE Directeur de Recherche au CRTSE et responsable de l'équipe CCPM3 pour avoir supporté l'ensemble de mes questions, pour le temps qu'il m'a accordé et les innombrables heures qu'il m'a consacré à chaque fois que j'avais des doutes, pour sa patience, ses motivations et ses immenses connaissances qui m'ont toujours incité à élargir mes recherches de différentes perspectives. Ses conseils m'ont aidé tout au long de la recherche et de la rédaction de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. AOUABED Professeur à l'Université de Blida 1 pour avoir accepté la présidence du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur H. LOUNICI Professeur à l'Université de Bouira et à Monsieur S. AOUDJ Maitre de Conférence A à l'Université de Blida1 pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail en qualité d'examineurs et de membres du jury.

C'est plus que de la reconnaissance ou des remerciements dont je suis redevable et que j'exprime ici à Melle W. Bouchlaghem, pour son infatigable écoute, sa

disponibilité et son appui sincère à tous les instants. Je la remercie de m'avoir aidée, encouragée dans tout le déroulement de cette thèse.

Merci aussi à tous mes collègues et amis, Il est quasiment impossible d'exprimer en quelques phrases toute ma reconnaissance, pour leurs compétences scientifiques, mais aussi leurs incontestables qualités humaines qui me furent agréables de partager, dans les bons moments comme dans ceux difficiles. Les bons moments passés soit au Centre soit dans la vie privée sont en particulier de très bons souvenirs.

Une pensée très chaleureuse à tous ce qui ne partage plus avec nous la vie professionnelle et qui nous ont marqué par leur aide, écoute, soutien, encouragement, sympathie. Qu'ils trouvent toute ma reconnaissance et respect.

En dernier, Je voudrais remercier ma famille petite et grande de m'avoir soutenu spirituellement et affectueusement tout au long de la réalisation de cette thèse et de ma vie en général.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	1
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIÈRES.....	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	9
INTRODUCTION.....	14

CHAPITRE 1

EFFLUENTS FLUORÉS DE L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS

1.1. Etapes du processus photovoltaïque	19
1.2. Types d'eaux usées dans le processus de production de la cellule photovoltaïque.....	21
1.3. Fluor et réglementation.....	23
1.3.1. Chimie du fluor dans l'eau	23
1.3.2. Complexes fluorés	25
1.3.3. Effets et nuisances.....	27
1.3.4. Réglementation	28
1.4. Traitement et recyclage des rejets fluorés.....	29

CHAPITRE 2

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS FLUORES

2.1. Introduction.....	31
2.2. Procédés de traitement des rejets fluorés	31
2.2.1. Défluoruration par les procédés physico-chimiques	31
2.2.2. Défluoruration par les procédés membranaires	34
2.2.3. Procédés électrochimiques	38
2.3. Comparaison des procédés d'élimination de F ⁻	38
2.4. Recyclage des eaux usées fluorés	43
2.4.1. Cas des industries des Semi-conducteurs	43

CHAPITRE 3

L'ELECTROCOAGULATION

3.1. Introduction.....	46
3.2. Principe.....	46
3.3. Mécanisme du procédé d'EC	48
3.4. Etapes de l'élimination des polluants par électrocoagulation	49
3.4.1. Formation des coagulants	49
3.4.2. Destabilisation des contaminants.....	51
3.4.3. Agrégation des phases destabilisées en floes (floculation).....	51
3.5. Mécanisme de l'électrocoagulation vis à vis du fluorure.....	52
3.6. Facteurs influençant l'EC.....	52
3.6.1. Choix de l'électrode.....	53
3.6.2. Le pH.....	53
3.6.3. Densité de courant.....	54
3.6.4. Effet du type et de la concentration d'électrolyte.....	54
3.7. Application de l'EC au traitement des ions fluorures.....	55
3.8. Avantages et inconvénients du procédé d'EC.....	58

CHAPITRE 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction	61
4.2. Montage du réacteur bipolaire d'électrocoagulation.....	61
4.3. Méthodes et techniques expérimentales.....	62
4.4. Caractérisation des électrodes utilisées.....	64
4.5. Caractéristiques de la station EDI du CRTSE.....	65
4.6. Réactifs chimiques utilisés.....	66
4.7. Méthodes d'analyse.....	67
4.7.1. Mesure potentiométriques des fluorures.....	67
4.7.2. Mesure du pH et de la conductivité.....	67
4.7.3. Mesure de la DCO.....	67
4.7.4. Mesure de la concentration d'aluminium	68
4.8. Caractérisation des boues.....	68
4. 8.1. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire.....	68

4.8.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	68
4.8.3. Diffraction des rayons X.....	69

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Introduction.....	71
5.2. Application du procédé d'électrocoagulation à une eau fluorée.....	72
5.2.1. Effets des paramètres opérationnels sur le processus EC.....	72
5.2.2. Etude de l'effet de la densité de courant.....	72
5.2.3. Quantité de charge.....	74
5.2.4. Consommation des électrodes	76
5.2.5. Rendement Faradique.....	80
5.2.6. Consommation d'énergie électrique spécifique.....	82
5.2.7. Influence de la distance inter électrodes.....	84
5.2.8. Effet de la surface active.....	86
5.2.9. Effet du pH initial	87
5.2.10. Effet de la concentration initiale en fluorure.....	89
5.2.11. Effet du temps d'électrolyse	91
5.2.12. Effet de la concentration de NaCl.....	93
5.3. Application de l'électrocoagulation sur un rejet réel.....	94
5.4. Caractérisation des boues.....	96
5.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	97
5.4.2. Analyse infrarouge du précipité	99
5.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	100
5.5. Etude de la Concentration de l'Aluminium.....	101
5.6. Etude économique du procédé d'EC	102
5.7. Recyclage des eaux fluorées	104

CHAPITRE 6

ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES ET DU SDS PAR ÉLECTROCOAGULATION

6.1. Introduction.....	108
6.2. Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EC.....	109
6.2.1. Effet de la nature du matériau des electrodes.....	109

6.2.2. Effet du temps de traitement.....	112
6.2.3. Effet de la densité du courant.....	113
6.2.4. Consommation d'énergie électrique	114
6.2.5. Effet du pH initial.....	115
6.2.6. Effet de la concentration initiale des fluorures et de SDS.....	118
6.3. Recyclage du rejet contenant simultanément F ⁻ et SDS.....	120
CONCLUSION.....	123
APPENDICES.....	129
ABREVIATIONS.....	137
REFERENCES	140

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 :	Utilisation de l'eau Ultra pure au cours du processus de fabrication des cellules solaires à base de silicium poly cristallin.....	22
Figure 1.2 :	Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme log [F ⁻].....	26
Figure 3.1 :	Schéma du principe d'électrocoagulation.....	47
Figure 3.2 :	Principaux mécanismes de réduction de la pollution soluble en EC.....	49
Figure 3.3 :	Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH) ₃ (s) en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires.....	50
Figure 3.4 :	Principaux mécanismes d'élimination des boues produites par EC.....	52
Figure 3.5 :	Principaux facteurs affectant le processus d'EC.....	55
Figure 4.1 :	Image photographique du montage d'EC.....	62
Figure 4.2 :	Configuration des électrodes.....	63
Figure 4.3 :	Spectre de diffraction X de l'électrode utilisé(Al).....	65
Figure 5.1 :	Evolution de la concentration des ions fluorures en fonction du temps.....	73
Figure 5.2 :	Effet de la quantité de charge sur l'élimination des ions fluorures.	75
Figure 5.3 :	Effet du temps d'électrolyse et du courant appliqué sur la dissolution de l'anode et le fluorure résiduel.....	77
Figure 5.4 :	Images MEB d'une électrode en Al avant et après EC.....	78
Figure 5.5 :	Effet de la densité de courant sur CEES et le taux d'abattement des ions fluorures.....	83
Figure 5.6 :	Effet de la distance inter-électrode sur la cinétique d'abattement des fluorures.....	85
Figure 5.7 :	Effet de la surface active sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	87
Figure 5.8 :	Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	88

Figure 5. 9 :	Élimination du fluorure à différentes concentrations initiales.....	90
Figure 5. 10	Evolution du temps nécessaire de la concentration initiale....	91
Figure 5. 11 :	Taux d'abattement des ions fluorures en fonction du temps.....	92
Figure 5. 12 :	Effet de la concentration de l'électrolyte sur la cinétique de l'EC (a) et le Rendement d'efficacité (b).....	93
Figure 5. 13 :	Elimination des ions fluorures par EC dans le cas d'un rejet réel et synthétique.....	95
Figure 5. 14 :	Visualisation par MEB des floccs récupérés Apres EC.....	97
Figure 5. 15:	Spectres EDX des floccs récupérés Apres EC.....	98
Figure 5. 16 :	Spectre infrarouge des éléments présents dans le précipité.....	100
Figure 5. 17 :	Spectre DRX des éléments présents dans le précipité.....	101
Figure 5. 18 :	Evolution de la concentration de l'Aluminium après EC.....	102
Figure 5. 19:	Système de traitement et réutilisation des bains de rinçage HF du CRTSE.....	106
Figure 6. 1 :	Concentration finale du SDS en fonction de la nature des électrodes.....	110
Figure 6. 2 :	Concentration finale des fluorures en fonction de la nature des électrodes	110
Figure 6. 3 :	Évolution des fluorures et SDS en fonction du temps d'électrolyse.....	112
Figure 6. 4 :	Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction de l'intensité de courant.....	113
Figure 6. 5 :	Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction du pH initial.....	116
Figure 6 .6 :	Diagramme de zones de prédominance des espèces chimiques de Fe (III) dans une solution aqueuse.....	117
Figure 6 .7(a)	Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction de leurs concentrations initiales respectives.	119
Figure 6 .7(b)	Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction de	

	leurs concentrations initiales respectives.....	120
Figure A.1 :	Différents Courbes d'étalonnage pour le dosage des fluorures.....	131
Figure A.2 :	Corrélation entre DCO et concentration du SDS.....	132
Figure A.3	Caractéristique de l'eau Ultra pure de GO500.....	135
Tableau 1.1 :	Flux et concentrations opérationnels d'une usine de cellules PV.....	21
Tableau 1.2 :	Etapes impliquées dans la fabrication des cellules solaires et générant les flux les plus importants et les eaux usées les plus concentrées.....	23
Tableau 1.3 :	Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C.....	24
Tableau 1.4 :	Relation entre la dose de fluorure, la voie d'entrée et les effets biologiques.....	28
Tableau 2.1:	Comparaison des différentes méthodes d'élimination des ions fluorures.....	40
Tableau 3.1 :	Mécanismes d'élimination de polluants solubles.....	49
Tableau 4.1 :	Caractéristiques des eaux de bains de rinçage HF.....	63
Tableau 4.2 :	Conditions Opératoires.....	64
Tableau 4.3 :	Réactifs utilisés avec leurs formules, poids molaires et puretés respectifs.....	66
Tableau 5.1 :	Consommation de l'anode après EC.....	81
Tableau 5.2 :	Caractéristiques de l'effluent avant et après 90 min d'électrocoagulation.....	96
Tableau 5.3 :	Paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation à 60 min.....	104
Tableau 5.4 :	Paramètres expérimentaux des éliminations des ions fluorures par EC dans leurs conditions optimales.....	105
Tableau 5.5 :	Paramètres considérés pour le traitement des eaux de bains de rinçage par EC.....	105

Tableau 6.1 :	Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant.....	114
Tableau 6.2 :	l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'EC Paramètres mesurés afin d'évaluer.....	115
Tableau 6.3 :	Paramètres expérimentaux des éliminations des ions fluorures et SDS par EC.....	121

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau est une ressource précieuse qui a toujours été abondante presque sans frais. Cependant, les temps ont changé et aujourd'hui, l'eau n'est gratuite ni pour les membres de la société ni pour l'industrie. En fait, pour l'industrie, le coût de l'eau a atteint un niveau tel qu'il est maintenant considéré comme le même que pour toute autre matière première utilisée dans l'industrie. Au taux de consommation actuel, cette situation ne fera que s'aggraver. D'ici 2025, les deux tiers de la population mondiale pourraient être confrontés à des pénuries d'eau, et les écosystèmes du monde entier souffriront encore plus. L'eau remplit plusieurs rôles et fonctions dans tous les types d'industries. Presque toute l'eau utilisée dans les industries finit par devenir des eaux usées industrielles.

Les industries sont tenues d'adopter des stratégies de gestion durable de l'eau pour la récupération des eaux usées afin de réduire leur consommation et de minimiser la contamination des plans d'eau récepteurs. À l'heure actuelle, en raison de la demande continue et croissante en eau, la récupération des eaux usées industrielles est devenue un domaine de recherche très actif [1]. Cela offre un moyen de minimiser les volumes d'eaux usées et les risques environnementaux associés, réduisant ainsi la pression sur les ressources en eau douce [2].

L'industrie photovoltaïque fait face à une consommation importante d'eau et par voie de conséquences, une quantité toute aussi importante d'effluents. La production de cellules solaires à base de silicium implique une multitude d'étapes successives qui consomment beaucoup d'énergie, d'eau et de produits chimiques toxiques. Il convient de noter qu'une grande partie de cette eau est de l'eau ultra-pure (UPW), Une usine de fabrication de plaquettes de 6 pouces produisant 40 000 plaquettes par mois consomme de 7,57 à 11,35 millions de litres d'eau par mois (18 à 27 litres d'eau par centimètre carré de silicium [3]), ce qui génère une quantité tout aussi importante d'effluents. Ces effluents contiennent différents polluants tels que le fluorure d'Hydrogène(HF), les solides en suspension, les acides mixtes, le dioxyde de silicium (SiO_2) et les particules riches en oxydes.

Parmi les polluants rejetés, l'acide fluorhydrique est utilisé de manière significative dans la fabrication photovoltaïque (PV) pour le nettoyage du quartz, nettoyage et décapage des plaquettes de silicium ainsi que la gravure sur plaquette. En fonction du protocole du process, l'HF peut être utilisé pur, à différentes concentrations, ou en mélange avec d'autres produits chimiques tels que l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'acide chromique (H_2CrO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide acétique (CH_3COOH), etc. En fait, les eaux usées des industries photovoltaïques présentent des concentrations élevées de fluorure, généralement comprises entre 500 et 2000 mg/L [4]. Selon l'Association de l'Industrie des Semi-conducteurs (SIA), les solutions résiduelles d'acide fluorhydrique représentent plus de 40% des substances dangereuses produites dans ce secteur [5]. Ils sont considérés comme hautement toxiques et devant les pressions induites par les réglementations environnementales, ces eaux usées doivent être traitées et recyclées. Il est donc impératif de tout mettre en œuvre pour les rendre réutilisables ou moins dangereuses dans l'environnement. STMicroelectronics, par exemple, a recyclé et réutilisé 45% de l'eau totale utilisée en 2015 et s'est associée à Micron-Technologie pour installer sur son site des installations de traitement des déchets au fluorure.

Depuis sa création en 2012, le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) a pris sa responsabilité en mettant en place des programmes de gestions environnementales. En effet, l'adoption d'un système de gestion environnementale comporte de sérieux avantages pour le centre :

- ✓ Une minimisation des coûts et des risques ;
- ✓ Une amélioration de la performance environnementale ;
- ✓ Une meilleure conformité de la réglementation.

Les effluents du CRTSE sont généralement classés en deux groupes de rejets : effluents d'acides concentrés et effluents de bains de rinçage (bains de rinçage HF). Les effluents d'acides concentrés sont collectés sur site dans des bacs puis transportés à l'Atelier de Traitement des effluents (ATE) du CRTSE ou ils subiront un traitement physico-chimique. Tandis que, les effluents des bains de rinçage précisesment ceux des opérations d'oxydation des plaquettes de silicium destinées

à la fabrication des cellules solaires sont recueillies séparément dans un réservoir récepteur. Par conséquent, une ligne distincte est requise pour gérer et recycler uniquement l'eau de rinçage.

L'objectif de ce travail est d'identifier une méthode fiable et rentable de traitement et de réutilisation de ces rejets HF. Au cours des dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour traiter les eaux contaminées par des fluorures, telles que les techniques membranaires [6], adsorption [7,8], échange d'ions, coagulation par précipitation [9], procédés électrochimiques [10], électrodialyse [11]. Toutes ces technologies ont leurs avantages et leurs propres limites. La plupart de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation (EC) de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination des polluants. De plus, l'EC s'est montrée très efficace pour l'élimination des fluorures [12,13]. Elle est facile à réaliser, réduit remarquablement le volume des boues et l'espace requis. EC combine oxydation et réduction (directes et indirectes), adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique et flottation par les bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode [14].

L'optimisation des paramètres opératoires du procédé d'EC se fera dans un premier temps sur deux types d'effluents de bains de rinçage en tenant compte de la spécificité de chaque effluent HF, afin de réduire la teneur en ions fluorures en dessous des normes en vigueur. L'objectif ultime de ce traitement est que ces eaux faiblement contaminées aient la possibilité d'être transférées vers la station de production de l'eau ultra pure du CRTSE, ou elles subiront un traitement secondaire par osmose inverse (OI) et cela après un conditionnement approprié. Par la suite, le Perméat sera alimenté en amont de l'unité de traitement d'eau pour une eau de production de haute pureté, ce qui permettra d'économiser des quantités considérables d'eau pour le CRTSE.

L'EC combinée à l'OI peut être considérée comme une alternative technologique compétitive et économique pour la récupération des eaux usées (rejets) industrielles du CRTSE.

Le manuscrit est composé de deux grandes parties :

La première partie de ce mémoire comporte une synthèse bibliographique sur les étapes de la production des cellules solaires photovoltaïques et les rejets inhérents. Un accent est mis sur les techniques de traitement des rejets des bains fluorés ou une synthèse de travaux récents est détaillée. Le procédé d'électrocoagulation sur lequel porte l'étude expérimentale est également abordé dans cette partie.

La deuxième partie de cette étude est orientée vers l'étude expérimentale ou sont décrits :

- ✓ Une présentation du dispositif expérimental mis au point pour le procédé d'électrocoagulation, les méthodes d'analyses, ainsi que les modes opératoires adoptés pour le traitement et la caractérisation des rejets considérés pour l'expérimentation.
- ✓ L'ensemble des résultats obtenus et l'influence des paramètres tels que la densité du courant, la CEES, la surface active, le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale en ions fluorures....sur l'efficacité du traitement, sont présentés et discutés. Les différentes techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des boues issues du traitement (MEB-EDX, DRX, FTIR-ATR) sont rapportées aussi.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives viendront clore le manuscrit.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1

PROCESSUS PHOTOVOLTAÏQUE ET REJETS INHERENTS

La conversion de l'énergie photovoltaïque (PV) est considérée comme une technologie qui peut contribuer à l'approvisionnement de l'énergie mondiale en compatibilité avec le concept du développement durable. Cependant, pour assurer que l'énergie PV peut réaliser cette attente, relève d'une considération prudente sur les risques potentiels sur l'environnement du PV si la conversion d'énergie est nécessaire. Le processus de fabrication des panneaux photovoltaïques exige une extrême précision, génère des rejets conventionnels et hasardeux. Les fabricants de cellules photovoltaïques développent et améliorent en permanence les processus de production. Quelle que soit la technologie utilisée, de grandes quantités d'eau sont nécessaires, ce qui se traduit éventuellement par des eaux usées polluées. Les impacts environnementaux et économiques associés aux systèmes photovoltaïques sont principalement dus aux effluents d'acide fluorhydrique (HF) générés au cours des différentes étapes de la fabrication [4]. En fait, les eaux usées des industries photovoltaïques présentent des risques ; sur la santé humaine et sur l'environnement. La gestion des rejets est devenue une question importante dans l'industrie par suite de la réglementation sur l'environnement de plus en plus stricte.

Dans ce chapitre, les principales étapes du processus de fabrication des cellules photovoltaïques, les types de rejets ainsi que l'impact environnemental lié aux rejets fluorés générés dans cette industrie sont décrits.

1.1. Etapes du processus photovoltaïque

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 [12]. Il comporte une multitude d'étapes successives :

- ✓ Croissance cristalline (élaboration de lingots de silicium multi cristallin) ;
- ✓ Sciage des lingots de silicium en briquettes puis en plaquettes ;
- ✓ Texturisation ;

- ✓ Dopage au phosphore (formation de l'émetteur) ;
- ✓ Dépôt de la couche anti reflet ;
- ✓ Métallisation, etc.

Certains de ces processus génèrent des flux peu concentrés d'eaux usées, alors que certains procédés produisent des volumes significatifs d'eau de rinçage et d'acides concentrés, qui doivent être traités dans le système de traitement des eaux usées. Les étapes du processus qui génèrent les plus grands flux et les plus concentrés en eaux usées sont, dans l'ordre d'ampleur suivant :

- ✓ Elimination des imperfections liées à la découpe ;
- ✓ Texturisation ;
- ✓ Elimination de silicate de phosphore.

Selon le type de plaquettes de silicium, plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élimination des imperfections liées au sciage (processus de texturisation). Les plaquettes en silicium multicristallin ont besoin d'un mélange d'acide fluorhydrique et nitrique dilué (HF/HNO_3) pour éliminer les défauts dans la structure cristalline provoqués par le processus de fabrication des plaquettes (à la surface de chaque plaquette). Durant le processus, les bains chimiques sont régénérés afin de maintenir la qualité de la solution de gravure constante [14,15]. Néanmoins, le bain doit être complètement changé à intervalles réguliers, selon la consommation. Pour des plaquettes en silicium monocristallin, ce processus est généralement effectué à l'aide d'un mélange de solution caustique chaude avec l'isopropanol (IPA). Comme pour les plaquettes en silicium polycristallin, les bains utilisés dans ce processus doivent également être complètement changés à intervalles réguliers et ce pour les mêmes raisons. Pendant le processus de formation de l'émetteur (le dopage au phosphore), le phosphore est diffusé dans le substrat de silicium dopé au bore afin de créer la jonction n⁺p. Le processus de diffusion du phosphore conduit à la formation d'une couche de silicate de phosphore (PGS) sur la surface de la plaquette de silicium, cette dernière doit être éliminée par une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF), qui à son tour doit être traitée dans l'installation de traitement des eaux usées [14]. Le processus de dépôt de nitrure de silicium est réalisé dans le but de réduire la réflexion lumineuse sur la surface de la plaquette. La chambre de traitement doit être nettoyée régulièrement, par exemple avec un système d'échappement contenant du fluorure. Le traitement de cette évacuation, est

généralement effectué par des systèmes de réduction locale, elle peut générer une petite quantité d'eau usée, mais le niveau est faible par rapport aux trois premiers processus. Le reste du processus de production génère habituellement peu ou pas d'eaux usées [4,16]. Le Tableau n°1.1 représente les flux d'une usine de fabrication de cellules photovoltaïques [4].

Tableau 1.1 : Concentrations et Flux et opérationnels d'une usine de cellules PV

Type de rejet	Flux
HF-C	217,41 l/h
HF (49%)	63,31l/h
HCl (37%)	4,2 l/h
HNO3 (65%)	78,3 l/h
HF-D	6,275 l/h
CAW	2,531 l/h
IWW	508 l/h
CW-D	2,084 l/h
Si	2,90 g/l
SiC	0,26 g/l
PEG (polyéthylène Glycol)	3,67 g/l
CH ₃ COOH	1,79 g/l
CT-BW	480 l/h
SiO ₂	2,9 g/l

1.2. Types d'eaux usées dans le processus de production de la cellule photovoltaïque

L'industrie photovoltaïque nécessite de l'eau de haute pureté, souvent en grande quantité, car la plupart des étapes de fabrication impliquent de l'eau ultra pure (UPW) [17]. Une résistivité électrique minimale de 18 MΩ.cm (à 25 °C) est requise, ainsi que des niveaux extrêmement faibles de polluants [18,19]. En détail, UPW rince les produits chimiques à la surface des plaquettes pendant le processus de nettoyage et élimine les matériaux non durcis au cours de la photolithographie et du processus de gravure (Figure 1. 1) [20]. Les industriels déclarent que pour la

fabrication d'une plaquette d'épaisseur 300 μm , 8330 litres d'eau sont nécessaires (dont 68% doit être ultra pure) [21]. Par conséquent, le traitement et la récupération de l'eau usagée sont significatifs et importants et peuvent être transformés avec des moyens peu onéreux en eaux utilitaires et sont de ce fait prédestinées à une réutilisation.

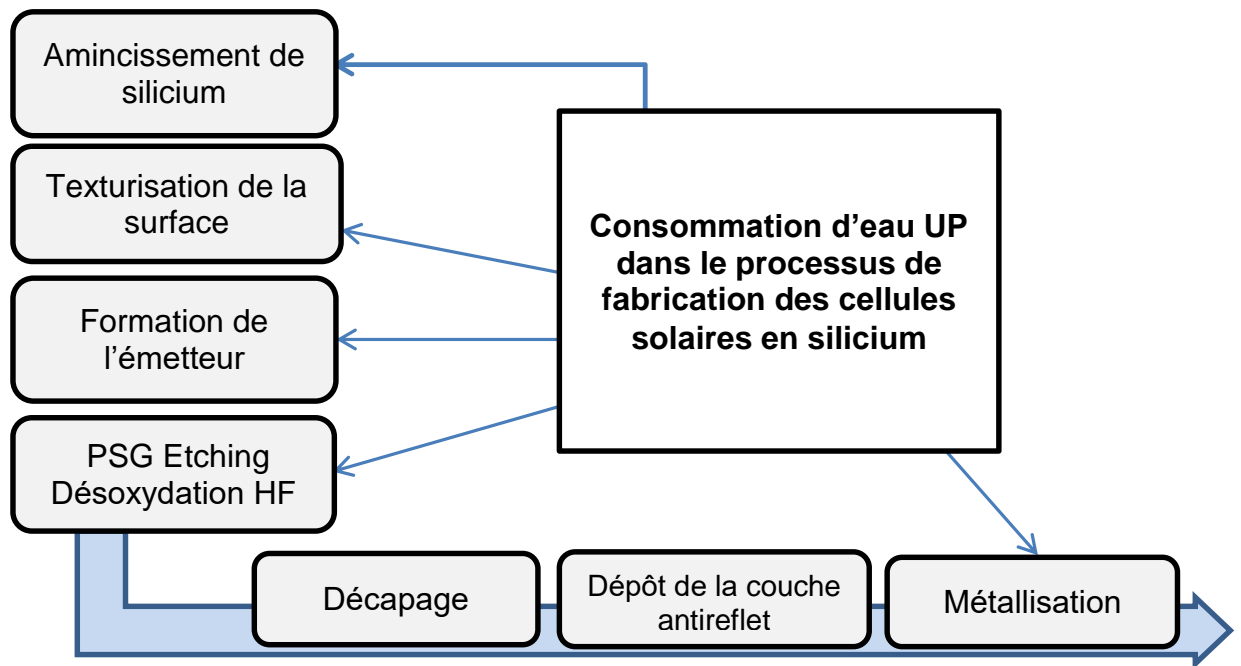


Figure 1.1 : Utilisation de l'eau Ultra pure au cours du processus de fabrication des cellules solaires à base de silicium polycristallin.

Il existe différents types d'eaux usées générées lors de la production des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium cristallin. On peut les distinguer selon leurs sources (bains, nettoyage), leurs concentrations (diluée, concentrée), les caractéristiques chimiques (acides, alcalins) ou selon leurs compositions (avec ou sans fluor) [22,23]. Les eaux usées générées lors de la production de cellules photovoltaïques (de polissage mécano-chimique) sont généralement classées en deux groupes d'eaux usées : celles issues du rinçage et celles concentrées en acides (Tableau 1.2). L'eau de rinçage, qui présente une concentration beaucoup plus faible de produits chimiques est traitée in-situ dans la filière de traitement des eaux usées. Tandis que les eaux concentrées en acides sont généralement collectées pour la décharge externe.

Tableau 1.2 : Etapes impliquées dans la fabrication des cellules solaires et générant les flux les plus importants et les eaux usées les plus concentrées [24].

Etapes	Rejets
Elimination des défauts de sciage Texturisation	Bains HF / HNO ₃ Bains de rinçage HF / HNO ₃ Bain de rinçage HF Bain HF Concentré
Elaboration de l'émetteur désoxydation HF 10%	Bain de rinçage HF
PSG- etching	Bain HF Concentré Bain de rinçage HF

Du point de vue composition, le niveau de la teneur en fluor est l'un des paramètres les plus importants en raison de sa limite de rejet relativement stricte. Les eaux usées issues des différents processus de fabrication doivent respecter les paramètres de rejet afin d'éviter que les polluants ne se déversent dans l'environnement. Pour cette raison, l'optimisation du processus de production et le traitement des eaux usées sont nécessaires.

1.3. Fluor et réglementation

La fabrication des cellules photovoltaïques génère des effluents toxiques fortement chargés en F⁻ dû à l'utilisation intensive de l'HF dans le traitement de surface des plaquettes. Un excès de fluorure dans l'environnement s'est révélé toxique pour les humains, les animaux et les plantes [25]. Les déchets de solutions d'acide fluorhydrique sont soumis à une réglementation stricte et les autorités de contrôle sont tenues de fournir un traitement approprié.

1.3.1. Chimie du fluor dans l'eau

Le fluor est un élément d'origine naturelle, de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$, de masse atomique $A = 19$ et qui appartient à la famille des halogènes. Le fluor doit sa très forte réactivité à l'absence d'un électron sur une

orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimiques et biologiques très remarquables [26]. Dans les conditions standards, il se présente sous la forme d'un gaz jaune pâle, irritant très toxique. Il occupe la dix-septième place par ordre d'abondance, parmi les principaux éléments de la lithosphère [7, 27]. Il est présent sous forme de fluorure dans l'environnement, qui représente environ 0,06 à 0,09% de la croûte terrestre [28,12]. Le fluor ne se rencontre généralement pas sous son état élémentaire mais plutôt sous forme de fluorure F^- . La principale forme de fluorure dissous dans les eaux douces 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. Par extension, les fluorures désignent les composés qui résultent de l'interaction entre le fluor et divers éléments électropositifs comme les alcalins (lithium (Li), sodium (Na), potassium (K)) et les alcalinoterreux (calcium (Ca), magnésium (Mg)). Lorsque le fluor s'associe à des cations de faible rayon ionique ou très chargés, il forme avec eux des sels insolubles dans l'eau. Par contre, lorsqu'il s'associe à des cations mono chargés de rayon ionique important, il est très soluble dans l'eau, c'est le cas du fluorure de sodium qui se dissocie en Na^+ et F^- .

Tableau 1.3 : Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C [29]

Composé fluoré	Solubilité (g/L)
Fluorure de sodium NaF	4.21
Fluosilicate de sodium Na_2SiF_6	0.759
Cryolithe Na_3AlF_6	0.039
Fluorine CaF_2	0.0017
Fluorure de magnésium MgF_2	0.007

Le fluorure de sodium et le fluorosilicate de sodium sont les plus solubles (Tableau 1.3) et peuvent diffuser dans les organismes animaux et végétaux ; d'où leur toxicité plus importante. Les particules plus complexes comme la fluorine et la cryolithe, presque insolubles, sont très stables et peu toxiques. Notons que la toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité [29]. Les formes solides des fluorures qui sont les plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont

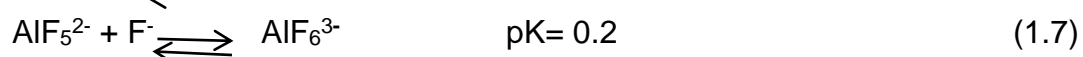
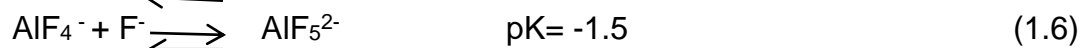
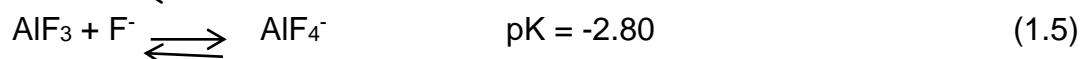
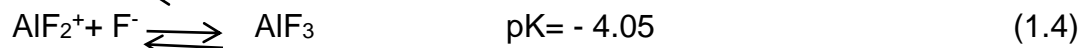
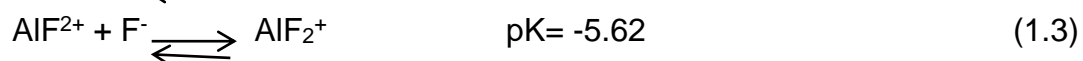
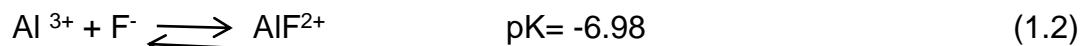
le fluorure de calcium, ou fluorine (CaF_2) et le fluorure de magnésium (MgF_2). Ainsi, la quantité de fluor présente dans l'eau est également fonction de la solubilité de la fluorine (CaF_2), dépendant elle-même de la température à laquelle a lieu l'interaction eau/roches, du pH et de la présence d'autres ions dans l'eau.

1.3.2. Complexes fluorés

Les ions fluorures alcalins sont relativement solubles (solubilité $> 1\text{M}$), seul l'ion fluorure de lithium l'est moins. Les fluorures forment avec les alcalino-terreux et les cations tri, tétra, penta et hexavalent des complexes qui ne sont pas toujours solubles. La fluorine CaF_2 est un composé peu soluble ($\text{pK} = 11.2$) qui contrôle dans certaines eaux naturelles la concentration en ions fluorures suivant la réaction [30] :



La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que la formation de complexe calcique (CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre. Les ions fluorures forment avec l'aluminium des complexes selon, les réactions suivantes :



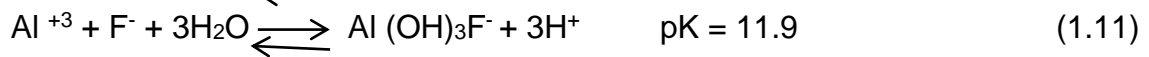
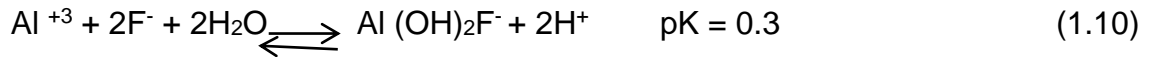
AlF_6^{3-} réagit avec l'ion sodium pour donner le Na_3AlF_6



La valeur du pK montre que le composé est très stable, il est aussi très peu soluble, de même pour AlF_3 lorsqu'il se forme à partir de l'ion aluminium Al^{3+} , il a un pK élevé et il est très peu soluble.



D'autres complexes fluorures existent, nommés hydroxydes d'aluminium fluorures tels que $\text{Al(OH)}_2\text{F}^-$ et $\text{Al(OH)}_3\text{F}^-$, qui eux forment des composés solubles et se forment selon les réactions suivantes [30] :



La figure 1.2 montre que pour des pH supérieurs à 5, certains nombres de complexes fluoroaluminium peuvent exister, parmi lesquels on a les AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} ainsi que les $\text{Al(OH)}_2\text{F}^-$, leur abondance relative dépend de la concentration en ions fluorures F^- . La réaction d'équilibre (Eq.1.7) donnant les AlF_6^{3-} peut être déplacée vers la droite lorsque ce dernier est consommé lors de la formation de la cryolite Na_3AlF_6 qui est très peu soluble.

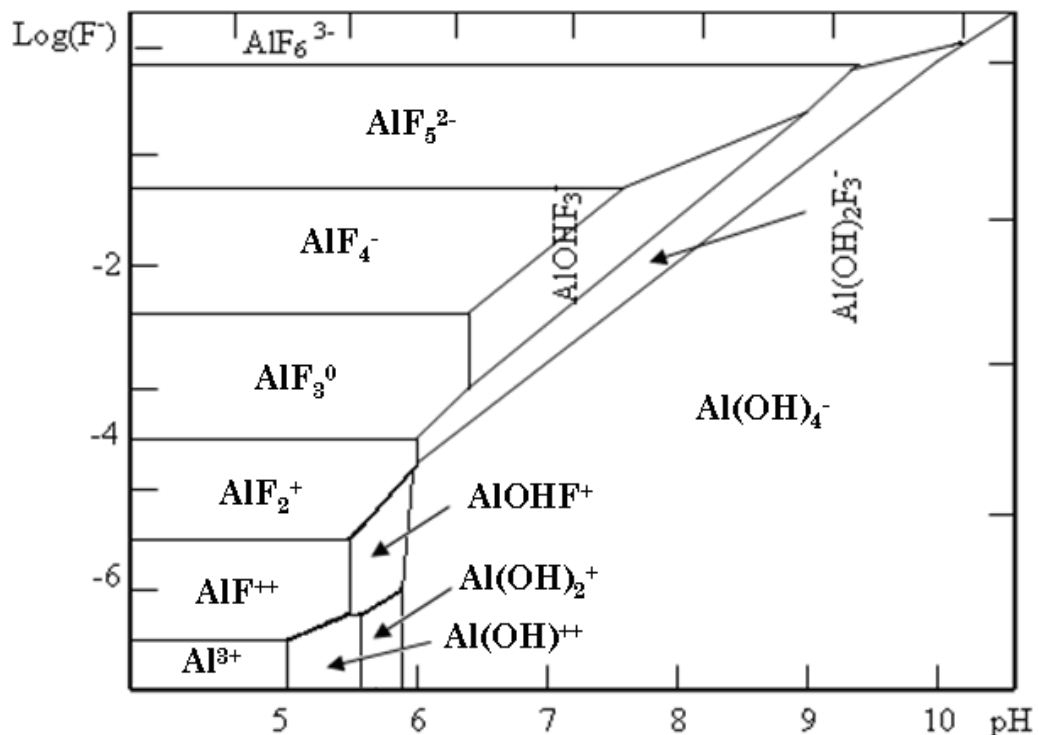


Figure 1.2 : Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log [\text{F}^-]$ [30].

1.3.3. Effets et nuisances

La contamination par le fluorure peut avoir des conséquences néfastes étendues sur la santé humaine. Bien qu'une consommation faible de fluor peut provoquer des caries dentaires, une exposition élevée au fluor peut entraîner une toxicité aiguë et chronique au fluor, une fluorose ostéo-dentaire [32,33] et d'autres maladies systémiques et d'organes [34,35]. De nombreuses études sur la toxicité du fluorure ont été menées chez différentes espèces en donnant de fortes doses de fluorure dans l'eau de boisson. Divers changements pathologiques ont été observés dans le foie, les reins, le cœur, les poumons, le cerveau, la thyroïde, les chromosomes, le développement du système nerveux et les capacités de reproduction [36]. L'ingestion d'un excès de fluor entraîne également la formation de l'acide fluorhydrique dans l'estomac provoquant une irritation gastro-intestinale [37].

La pollution par le fluor est également nocive pour les plantes, des changements ont été observés sur les plantes en croissance dans les zones polluées par le fluorure. Les mécanismes possibles peuvent comprendre l'état de la cellulite, l'arrêt du cycle cellulaire, le dysfonctionnement mitochondrial, une diminution du rendement des cultures [38], affecte la croissance et la reproduction des insectes et provoque des déséquilibres écologiques [39]. Le Tableau suivant donne un aperçu sur quelques effets néfastes associés à l'excès de fluorure dans l'eau potable.

Tableau 1.4 : Relation entre la dose de fluorure, la voie d'entrée et les effets biologiques [40]

Concentration en fluorure (mg / L)	Milieu d'exposition	Durée d'exposition	Manifestation biologique
1.5-4mg/L	Eau	Long terme	Fluorose dentaire
3-8	Eau	Long terme	Fluoroses squelettique.
Jusqu'à 50	Nourriture et eau	Long terme	Troubles de la thyroïde.
60-100	Nourriture et eau	Long terme	Retard de croissance.
100-120	Nourriture et eau	Long terme	Problème rénale

1.3.4. Réglementation

Vu les effets toxiques des ions fluorures sur l'environnement et la santé humaine, différentes législations ont établi des concentrations maximales tolérées dans les rejets liquides industriels et dans les eaux de consommation, et cela en tenant compte des conditions climatiques et des volumes d'eau consommés. Selon les directives de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration de fluorure dans les eaux potables ne devrait pas dépasser 1,5 mg/L et de 15 mg/L dans les rejets d'effluents liquides industriels [41-42]. L'Agence Américaine de protection de l'environnement (USEPA) a établi une norme de rejet de 4 mg/L pour le fluorure provenant d'une usine de traitement des eaux usées [43]. Le Japon recommande une valeur inférieure à 5-15 mg/L, qui varie d'une préfecture à l'autre. La législation polonaise reconnaît la norme de rejet de 25 mg/L. En Inde, la norme varie de 1,5 à 10 mg/L [44].

La réglementation en droit Algérien par le décret exécutif n° 26 – 160 du 23 avril 2006 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels fixe à 15 mg/L la concentration du fluor et de 2 mg/L pour les eaux potables (NA6377) [45].

1.4. Traitement et recyclage des rejets fluorés

Diverses méthodes ont été examinées et adoptées pour résoudre le problème des eaux usées HF ou eaux usées fluorés telles que l'adsorption, la coagulation chimique, la séparation par membrane et l'électrocoagulation [4, 46]. Certaines sont inefficaces pour éliminer les matières organiques, les sels et les fluorures, ce qui limite leur réutilisation pour la qualité de l'eau et sa faisabilité économique. Les méthodes de traitement et de recyclage des rejets fluorés seront discutées dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

PROCEDES DE TRAITEMENT DES REJETS FLUORES

2.1. Introduction

La défluoruration fait référence à des méthodes de traitement de l'eau permettant de réduire la concentration de fluor dans l'eau afin de la rendre propre à la consommation ou à la réutilisation. Différentes technologies ont été rapportées dans la littérature pour éliminer le fluorure des eaux et des eaux usées dans lesquelles la concentration dépasse les niveaux autorisés. La sélection de l'un de ces procédés dépend de la faisabilité technique, de la rentabilité technico-économique et de la simplicité du procédé à retenir. Dans ce chapitre, sont rapportés les études relatives à ces technologies, leurs applications, leurs avantages et leurs inconvénients.

2.2. Procédés de traitement des rejets fluorés

2.2.1. Défluoruration par les procédés physico-chimiques

2.2.1.1. Précipitation -Coagulation

a) Principe

Les procédés de précipitation - coagulation des ions fluorures sont basés sur la formation de composés insolubles à base de fluorure qui seront éliminés par décantation suivie d'une filtration [1, 47]. Il faut cependant, tenir compte des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée qui peuvent altérer la qualité ; ce qui nécessite des étapes supplémentaires de traitement. La précipitation des ions fluorures sous forme de CaF_2 en ajoutant le carbonate de calcium (CaCO_3), le Calcium hydroxyde ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le sulfate de calcium (CaSO_4) ou le chlorure de calcium (CaCl_2) peut être favorisée [26].

b) Application à l'élimination des ions fluorures

i) Ajout de lait de chaux

L'insolubilisation des fluorures se déroule lors de la neutralisation par ajout d'un sel de calcium, généralement le lait de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) utilisé pour la neutralisation elle-même (Eq.1.1). Le fluorure précipite sous forme de fluorure de

calcium. La chaux permet de façonner des floccs plus gros et plus denses en vue d'une sédimentation rapide [47]. Une bonne élimination de l'ion fluorure oblige parfois à travailler à pH élevé, souvent voisin de 10 ou 10,5 nécessitant, après décantation un nouvel ajustement du pH dans la fourchette 6,5 - 9, par ajout d'un réactif acide. Cependant, même dans des conditions optimales de traitement, une concentration résiduelle en ion fluorure inférieure à 15 mg/L est parfois difficile à atteindre.

ii) Ajout des sels d'aluminium

Les sels d'aluminium sont principalement utilisés dans le traitement de l'eau dans le processus de la coagulation floculation. Ils permettent, suivant un processus défini une Co-précipitation résultante de la réaction des fluorures avec les hydroxydes formés lors de la phase de floculation. Il y a Co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxyfluorure d'aluminium du type AIOF [26]. La dose de sel d'aluminium augmente avec l'augmentation des niveaux de fluorure et d'alcalinité dans les eaux à traiter [47]. Parmi les sels, on peut distinguer : Le sulfate d'aluminium hydraté de formule générale $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, il se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une Co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium. Il fait partie des premiers agents chimiques utilisés pour la défluoruration [26, 48].

Concernant les rejets de l'industrie photovoltaïque, avec des concentrations très élevées en fluor, cette technique de précipitation n'a pu baisser les concentrations qu'à 20-100 mg/L, ce qui est insuffisant et la nécessité d'ajout d'un autre traitement s'impose [49]. L'ajout de fortes concentrations en réactifs, la génération de grandes quantités de boues et les coûts élevés associés aux traitements chimiques ont rendu les techniques de coagulation-précipitation classiques pour la défluoruration moins acceptables.

2.2.1.2. L'adsorption

a) Principe

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon plus ou moins irréversible des molécules du soluté en contact avec sa surface, sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un

équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant [26]. Il existe deux types d'adsorption :

- ✓ L'adsorption physique, réversible, qui ne modifie pas l'identité chimique des molécules adsorbées ;
- ✓ L'adsorption chimique, irréversible, qui se caractérise par des liaisons chimiques entre l'adsorbat et des sites d'adsorption spécifique.

b) Application à l'élimination des ions fluorures

Ce procédé est bien adapté à l'élimination des fluorures mais nécessite de maîtriser le pH du milieu. Contrairement aux différentes procédures de défluoruration, la méthode d'adsorption est prédominante en raison de sa simplicité et de l'accessibilité d'une grande variété d'adsorbants. Des études de défluoruration des eaux en utilisant plusieurs adsorbants comme l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), l'alumine activée (Al_2O_3), la nanoarchitecture AlOOH (SANA), les fibres d'alumine électro-filées, le charbon actif, ont été effectués et ont donné des résultats encourageants [50, 51, 52, 53, 54]. La littérature récente révèle que les oxydes de métaux mixtes ont également un bon potentiel d'élimination des ions fluorures des solutions aqueuses [55]. Le phosphate de zirconium méso-poreux chargé de cérium [56], l'hydrotalcite Mg-Fe-La [57], ont été rapportés pour la défluoruration avec une capacité d'adsorption élevée.

2.2.1.3. Echange ionique

a) Principe

L'échange d'ions est une technique stœchiométrique rapide et réversible. Lorsqu'un ion quitte la surface de la résine polymérique, il est remplacé par un contre-ion approprié pour maintenir l'électro-neutralité [37]. Les échangeurs d'ions sont des résines d'origine naturelle ou synthétique ayant des sites actifs sur leurs surfaces, généralement, ils sont classés en deux types, à savoir les résines échangeuses d'anions (groupes fonctionnels chargés positivement) et de cations (groupes fonctionnels chargés négativement). L'échange ionique est un processus réversible qui nécessite peu d'énergie [59]. Dans la plupart des matériaux échangeurs d'anions, la capacité d'échange d'anions diminue dans l'ordre suivant

et présente une faible affinité pour les ions fluorures par rapport aux autres anions : Citrate > SO_4^{2-} > oxalate > I^- > NO_3^- > CrO_4^{2-} > Br^- > SCN^- > Cl^- > acétate > F^- [37, 60].

b) Application à l'élimination des ions fluorures

Les résines échangeuses fortement basiques éliminent le fluorure sur le cycle hydroxyle ou le cycle chlorure avec les anions. Le fluorure peut être éliminé avec des résines échangeuses d'anions fortement basiques contenant des groupes fonctionnels ammonium quaternaire. L'élimination est selon la réaction suivante :



Les ions fluorures remplacent les ions chlorures de la résine. Le processus se poursuit jusqu'à ce que tous les sites de la résine soient occupés. La force motrice pour le remplacement des ions chlorures de la résine est due à la plus grande électronégativité des ions fluorures [47,61]. Les résines polymères fonctionnalisées possèdent également des avantages distincts et récemment, une résine échangeuse de cations fonctionnalisée à l'acide iminodiacétique ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) modifiée par Fe (III), Al (III) et La (III) a été rapportée pour l'adsorption de fluorure [37,62]. Les résines échangeuses d'ions sont peu utilisées pour la défluoruration des eaux, car la technique est exceptionnellement coûteuse, la régénération de la résine cause un problème au motif qu'elle entraîne des déchets riches en fluor, qu'il faut régler avant la dernière élimination.

2.2.2. Défluoruration par les procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaires au cours des deux dernières décennies ont acquis une grande importance industrielle pour le traitement des eaux usées et le dessalement de l'eau de mer [47,63]. Ils sont utilisés pour éliminer le fluorure des solutions aqueuses. Pour la défluoruration, ceux qui peuvent être utilisés sont la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse. Ces méthodes sont efficaces pour éliminer le fluor jusqu'à 90–95%.

2.2.2.1. L'osmose inverse (OI)

a) Principe

L'osmose inverse est un processus physique dans lequel les anions sont éliminés en appliquant une pression sur l'eau d'alimentation pour la diriger à travers la membrane semi-perméable (plus de détails en appendice). L'OI a fait l'objet d'une grande attention en tant que meilleur processus de recyclage de l'eau. Différentes membranes sont utilisées dans ce processus, telles que la cellulose, le polyéther et le polyamide. Dans l'osmose inverse la membrane rejette les ions en tenant compte de la taille et de la charge électrique. Comme pour tous les procédés membranaires, l'osmose inverse exige un prétraitement des eaux pour éviter les problèmes de colmatage. Le plus souvent une étape de clarification est nécessaire (coagulation – floculation – décantation – filtration sur sable) ainsi que l'ajout d'acide pour éviter la précipitation. Les facteurs les plus importants pour la sélection de la membrane d'OI comprennent la récupération d'eau purifiée, les propriétés de rejet, le coût, et la composition de l'eau brute [59 ,64 ,65].

b) Application à l'élimination des ions fluorures

Dans les années 80, la technique d'OI était bien utilisée pour le traitement des eaux usées industrielles, en particulier pour l'élimination et la récupération du fluorure de ses effluents. Plus de 90% du fluorure peut être éliminé quelle que soit la concentration initiale de fluorure en utilisant le procédé de séparation par membrane d'OI [66].

Gedam et al., ont utilisé une membrane d'OI à base de polyamide pour éliminer le fluorure des eaux souterraines saumâtres du village de Moradgaon, dans le district de Chandrapur. Un taux d'élimination de 97 à 98,9% a été enregistré dans cette étude [67].

Il a été signalé que les membranes BW30 et NF90 pouvaient réduire la concentration de F^- de 417,9 mg/L à moins de 1,5 mg/L (Shen et Schäfer) [68].

2.2.2.2. Nanofiltration

La Nanofiltration (NF) est l'innovation la plus récente parmi tous les procédés membranaires utilisés pour la défluoration de l'eau. Pour la Nanofiltration, les membranes ont des pores légèrement plus grands que ceux utilisés pour l'osmose inverse et offrent moins de résistance au passage à la fois du solvant et des solutés. En conséquence, les pressions nécessaires sont beaucoup plus faibles, les besoins en énergie sont moindres, l'élimination des solutés est beaucoup moins complète et les flux sont plus rapides [69].

a) Principe

La NF fait appel à deux mécanismes de transfert de matière, la convection forcée, comme en UF et la solubilisation–diffusion comme en OI. Les différences de sélectivité entre ions sont plus marquées en NF en raison de leur forte dépendance vis-à-vis des conditions opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion, salinité) et des propriétés intrinsèques du matériau de membrane (Hydrophilie/Hydrophobie, diamètre de pores, présence ou absence de charge) [69]. En osmose inverse 99% du sel présent dans l'eau est rejeté, ce qui entraîne une élimination totale de l'ion fluorure, tandis qu'en NF la défluoration est incomplète, une concentration optimale en fluorure dans l'eau peut être obtenue en modifiant les conditions de fonctionnement [53].

b) Application à l'élimination des ions fluorures

Des études de défluoration des eaux ont été réalisées par plusieurs équipes de recherche en utilisant les membranes de Nanofiltration. Des résultats très performants du point de vue taux de rétention et coût d'exploitation ont été obtenus.

Emamjomeh et al., ont mené une étude à l'échelle pilote pour l'élimination du F^- (concentration comprise entre 1,50 et 2,17 mg/L) utilisant une membrane de Nanofiltration (FILMTEC-NF90-4040). Les paramètres effectifs, en particulier les pressions (entre 4 et 12 bars) et les températures (entre 10 et 30 °C) ont été étudiés. Les résultats ont montré que les performances les plus faibles et les plus élevées d'élimination du F^- étaient de 30% et 70%, respectivement. Il a été signalé qu'une

augmentation de la pression et de la température augmentait les performances d'élimination du F^- de même pour le débit de Perméat de membrane [70].

Bejaoui et al., ont évalué l'élimination de F^- de l'eau en utilisant l'osmose inverse (OI) évaluée par rapport à la Nanofiltration (RO-SG, NF-90) sur divers paramètres tels que la pression d'alimentation, le pH, la concentration en F^- , la force ionique et la nature des cations associés à F^- . Leurs résultats ont montré que l'élimination de F^- était optimisée à des valeurs de pH plus élevées en raison d'une augmentation des charges négatives globales des membranes testées. La rétention de fluorure était supérieure à 90% par les deux membranes [71].

2.2.2.3. Electrolyse

a) Principe

C'est une technique séparative qui permet un transfert sélectif des ions à travers des membranes à perméabilité sélective, sous l'action d'un champ électrique [72]. Le but de l'opération est d'extraire les sels d'un solvant. Les sels contenus dans l'eau à traiter sont transférés, sous l'action du champ électrique, des compartiments de déconcentration vers les compartiments de concentration, on obtient alors, d'un côté une saumure sur-concentrée et de l'autre une eau épurée [26]. Dans le processus d'électrodialyse, plusieurs cellules d'électrodialyse sont disposées dans une configuration appelée empilement d'électrodialyse, avec une membrane échangeuse d'anions et de cations alternée formant l'électrodialyse multiple [73].

b) Application à l'élimination des ions fluorures

L'application de l'électrodialyse à l'élimination de fluorures dans les eaux permet d'abaisser les teneurs aux normes fixées, mais l'inconvénient est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée avant de pouvoir éliminer les fluorures [26].

Djouadi -Belkada et al., ont utilisé L'ED pour traiter les eaux contaminées par les ions fluorures et nitrates de l'industrie photovoltaïque. Plusieurs paramètres opérationnels ayant une incidence sur les performances du traitement ; tels que l'intensité du courant, la concentration initiale des polluants et le pH ont été étudiés. Une élimination significative du fluorure a été obtenue dans un milieu acide ou

neutre après une durée de traitement relativement courte (6 min). Les ions nitrates ont été éliminés, montrant une efficacité de 98% [74].

2.2.3. Procédés électrochimiques

2.2.3.1. Electrocoagulation

Au cours de la dernière décennie, l'utilisation de l'électrocoagulation (EC) a augmenté. Des études récentes ont démontré que la méthode EC utilisant des anodes en aluminium constituait une alternative attrayante à la défluoruration de l'eau [10, 24,75]. L'électrocoagulation est une méthode électrolytique dans laquelle la synthèse de cations métalliques a lieu à des anodes sacrificielles lorsqu'une charge électrique est appliquée via une source d'alimentation externe [76]. L'étude exhaustive du fonctionnement de l'électrocoagulation, des mécanismes impliqués, des conditions opératoires ainsi que les travaux réalisés par cette technique sont présentés dans le chapitre 3.

2.3. Comparaison des procédés d'élimination de F⁻

Sur la base de la littérature examinée, les remarques suivantes ont été notées sur les méthodologies d'élimination du fluorure :

- ✓ Un examen approfondi du Tableau 2.1 révèle que l'adsorption a été jugée prometteuse en termes de coût, d'efficacité et de technologie, mais l'élimination des boues produites à partir de ce processus est un problème énorme [77].
- ✓ La méthode d'échange d'ions est très efficace pour éliminer le fluorure mais elle est coûteuse et l'eau traitée contient beaucoup de chlorure.
- ✓ La technologie de coagulation / précipitation est limitée à 33% de l'élimination de F⁻ et génère également une énorme quantité de résidus avec une teneur élevée en aluminium résiduel [77].
- ✓ Les méthodes d'osmose inverse et de Nanofiltration sont efficaces pour éliminer le fluorure dans une plus grande mesure, mais ces technologies sont très coûteuses et élimine tous les ions présents dans l'eau, certains ions sont essentiels. Par conséquent, une reminéralisation de l'eau traitée est nécessaire [77].

- ✓ L'électrodialyse permet la récupération élevée des eaux, nécessite une faible demande en produits chimiques. Néanmoins parmi les inconvénients de cette technique est : la possibilité de formation de H_2 dans le rinçage de l'électrode et une consommation spécifique pour le pompage [50].
- ✓ La technique d'électrocoagulation est appropriée pour éliminer le fluorure, EC produit une faible quantité de boue qui peut être rapidement décantée et facile à déshydrater car elle contient essentiellement des oxydes ou hydroxydes métalliques, mais cette technique nécessite une alimentation continue, Une conductivité élevée.

Le Tableau 2.1 illustre les avantages et les inconvénients des différentes techniques d'élimination du fluorure.

Tableau 2.1 : Comparaison des différentes méthodes d'élimination des ions fluorures.

Techniques	Avantages	Inconvénient	Réf
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - Haute performance (jusqu'à 90%) - Processus rentable 	<ul style="list-style-type: none"> - La meilleure performance est à pH compris entre 5 et 6. - Le carbonate, le phosphate ou le sulfate sont compétitifs pour l'adsorption du F⁻. - Absence de capacité d'adsorption élevée ; alors, un prétraitement est requis. - Les adsorbants doivent être régénérés au bout de 4 ou 5 mois. - L'élimination des boues générées est un gros problème 	[78,79]
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> - Haute performance (jusqu'à 95%) - La couleur de l'eau et le goût ne seront pas modifiés. 	<ul style="list-style-type: none"> - La régénération de la résine est considérée comme un problème car elle produit des déchets riches en F⁻. - L'échange d'ions est une technique coûteuse. 	[80,81]
Coagulation– précipitation	<ul style="list-style-type: none"> - La technique de Nalgonda est considérée comme la technique la plus efficace pour éliminer F⁻. - C'est une technique testée en condition réelle. 	<ul style="list-style-type: none"> - La technique de Nalgonda n'est capable d'éliminer que 18–33% de F⁻ sous forme de précipités. Cette technique est également capable de convertir 67–82% de F⁻ en ion complexe d'aluminium fluoré soluble. - L'aluminium résiduel dans l'eau traitée est supérieur au niveau de limitation maximal (0,2 mg /L). 	[82,83].

		<ul style="list-style-type: none"> - Étant donné que la qualité de l'eau peut être modifiée au cours du temps, l'eau de la ligne doit être régulièrement analysée pour déterminer la dose correcte de produits chimiques. - Le coût de la maintenance est très élevé (environ 43 USD par mois pour une installation de 10 000 L/ jour). - L'automatisation de la coagulation- précipitation n'est pas facile. - Un grand espace est nécessaire pour sécher les boues. - La présence de silicates dans l'eau a des effets négatifs sur la défluoration. - La capacité de défluoration peut être modifiée par la variation de température. 	
Osmose inverse et Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Très efficace pour la défluoration. - Les micro-organismes, les polluants organiques et inorganiques ainsi que les solides en suspension peuvent être efficacement éliminés avec du fluor simultanément. - La qualité de l'eau traitée est constante dans le temps. 	<ul style="list-style-type: none"> - Certains ions essentiels dans l'eau sont éliminés. - Le processus est coûteux par rapport à d'autres techniques. - Le pH de l'eau traitée est réduit ; donc le pH devrait être corrigé après le traitement. - Une grande quantité d'eau gaspillée en saumure lorsque cette technique est utilisée. - L'élimination de la saumure n'est pas facile. 	[68,84,85,86]

	<ul style="list-style-type: none"> - Le fonctionnement du système ne dépend pas du pH. - Aucun produit chimique n'est utilisé. - La durée de vie de la membrane est très longue. - Les autres ions ne subissent aucune interférence par processus membranaire. - Le processus est presque automatique et fiable. 		
Electrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Cette technique permet d'éliminer une large gamme de polluants. - L'électrocoagulation ne produit pas de polluants secondaires. - Les ions utiles ne sont pas éliminés - Une efficacité élevée d'élimination du F est obtenue lorsque cette technique est utilisée (plus de 80%). - Les microorganismes peuvent être partiellement éliminés par cette technique 	<ul style="list-style-type: none"> - L'aluminium peut être libéré dans l'eau lors de l'utilisation de l'électrocoagulation. - Une grande quantité d'énergie électrique est nécessaire. 	[87,88]

2.4. Recyclage des eaux usées fluorés

Le traitement et la réutilisation des eaux usées constituent un problème important où les scientifiques recherchent des technologies adaptées et moins coûteuses. Les technologies de traitement de l'eau sont utilisées à trois fins : réduction des sources d'eau, traitement des eaux usées et recyclage. À l'heure actuelle, les opérations et les processus des unités sont combinés pour fournir ce qu'on appelle un traitement primaire, secondaire et tertiaire. Le traitement primaire comprend les processus de purification préliminaires de nature physique et chimique, tandis que le traitement secondaire concerne le traitement biologique des eaux usées. Dans les procédés de traitement tertiaires, les eaux usées traitées par des procédés primaires et secondaires sont converties en une eau de bonne qualité pouvant servir à différents types d'utilisation, à savoir potable, industrielle, médicale. Dans le procédé tertiaire, jusqu'à 99% des polluants sont éliminés et l'eau est convertie en une qualité sans danger pour un usage spécifique. Le choix des technologies de traitement dépend du type d'eau usée et des exigences (aspect économique). Les eaux fortement polluées, colorées et contenant des déchets solides, sont d'abord traitées au moyen de procédés primaires et secondaires, puis par le traitement tertiaire. Si la DBO est négligeable, aucun processus secondaire n'est requis. Si l'eau est incolore, sans aucun solide, et si elle est polluée par des polluants inorganiques, organiques et biologiques, seul un traitement tertiaire de l'eau est nécessaire. La gestion des boues est également un facteur important pour le choix d'une technologie.

2.4.1. Cas des industries des Semi-conducteurs

Le traitement des eaux usées d'acide fluorhydrique (HF) a constitué un problème environnemental important ces dernières années en raison de son utilisation dans les industries chimiques et électroniques, telles que les fabricants de semi-conducteurs. Les technologies de coagulation / précipitation et d'échange d'ions ont été utilisées pour traiter les eaux usées HF, mais ces méthodes conventionnelles sont inefficaces pour éliminer les matières organiques, les sels et les fluorures, ce qui limite leur réutilisation pour la qualité de l'eau et sa faisabilité économique [5]. Des travaux antérieurs ont montré que l'osmose inverse (OI) comme traitement secondaire est une alternative prometteuse [5]. L'utilisation de la

technologie des membranes a permis d'éliminer la plupart des contaminants des eaux usées, augmentant ainsi le potentiel de réutilisation.

Won et al., ont étudié des technologies de traitement conventionnelles, telles que la coagulation/précipitation, l'échange d'ions et la technologie d'osmose inverse, pour réutiliser les eaux usées HF générées par les procédés de fabrication de semi-conducteurs. Ces technologies ont été comparées dans des installations à l'échelle de laboratoire et à l'échelle pilote. Dans les expériences de coagulation/précipitation utilisant de la chaux seule, la concentration de fluorure dans l'effluent final dépassait 15 mg/L. La coagulation supplémentaire par 4 coagulants commerciaux a été obtenue avec une concentration de fluorure inférieure à 1 mg/L et cette addition n'était pas rentable en raison de l'utilisation excessive du coagulant et de la génération de boues, par contre ils ont trouvé que les résines commerciales échangeuses d'ions ne convenaient pas à la réutilisation des eaux usées en raison des prix élevés et de la nécessité de cycles de nettoyage fréquents. Les Membranes en polyamide (BW30) et en acétate de cellulose (MS12) étaient satisfaites en qualité d'eau pour les eaux industrielles (inférieure à 1 mg/L), sauf que la BW30 était plus rentable en termes de flux de rejet et de conductivité par rapport à la MS12. Suite aux résultats obtenus ils ont conclu que : la coagulation / précipitation et l'OI à travers une membrane spiralée constituait la combinaison optimale pour la réutilisation les eaux usées HF, la concentration des fluorures dans l'eau d'alimentation pour l'OI doit rester inférieure à 20 mg/L afin de maintenir le rendement d'élimination au-dessus de 95%. [5].

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3

L'ELECTROCOAGULATION

3.1. Introduction

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 [12]. La vaste étendue de ses applications a récemment été examinée par Emamjomeh et Sivakumar [87] et plus récemment par Kabdaş et al., [89] ainsi que Pulkka et al., [90]. L'EC est un processus ancien [89]. L'utilisation de l'EC dans les stations d'épuration de l'eau potable a été signalée au XIXe siècle en Angleterre et des stations d'épuration des eaux usées aux États-Unis au début du XXe siècle [91]. À la fin des années 30, il avait été principalement remplacé par la coagulation chimique et par des traitements biologiques visant à réduire les pollutions organiques colloïdales et organiques solubles dans les eaux usées, respectivement. La raison principale était les coûts d'exploitation plus élevés, en particulier le prix de l'électricité pendant cette période. La situation a radicalement changé et les avantages d'EC ont été redécouverts depuis les années 90 [92]. En raison du regain d'intérêt pour cette technologie au cours des dernières années et des percées technologiques importantes qui en ont découlé, ce processus électrochimique se veut un passage de choix au traitement des eaux chargées en polluants.

Les paragraphes suivants montrent un état des lieux de l'avancement des connaissances relatives à ce traitement électrochimique et précisément pour la défluoruration.

3.2. Principe

L'électrocoagulation (EC) est un procédé complexe impliquant de nombreux phénomènes chimiques et physiques par utilisation des électrodes consommables pour fournir des ions dans le courant des eaux usées. C'est un procédé électrochimique qui dérive de la coagulation chimique conventionnelle. Cette dernière est une technique qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation de

MES et des particules colloïdales présentes dans les eaux brutes. Contrairement à la coagulation chimique, l'EC ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques et les électrodes sacrificielles de fer (acier doux) ou d'aluminium permettent de générer in-situ des coagulants lors de l'application d'un courant électrique [93,94]. Le procédé comprend trois phases successives [95] : la formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode soluble, la déstabilisation des contaminants (neutralisation de la charge surfacique) et l'agrégation des phases déstabilisées en floes (floculation).

Le 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. L'application d'un courant électrique produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. La dissolution anodique des électrodes de fer ou d'aluminium favorise la production des espèces cationiques telles qu' Al^{3+} et Fe^{2+} qui forment des hydroxydes de fer ou d'aluminium. La figure 3.1 présente le principe du procédé d'électrocoagulation.

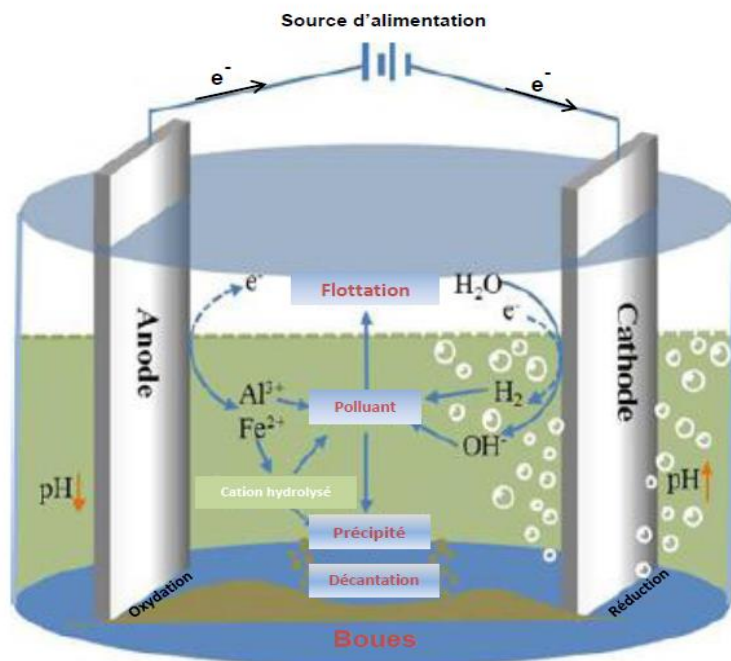


Figure 3.1 : Schéma du principe d'électrocoagulation [96].

Les principales réactions à l'intérieur de la cellule sont des réactions électrochimiques [97].

➤ **Cas de l'aluminium**

A l'anode :

- L'oxydation du métal :



La formation de l'hydrogène :



A la cathode :

-La réduction de l'eau :



✓ **Cas du fer**

A l'anode:



A la cathode:



Reaction globale:



3.3. Mécanisme du procédé d'EC

Les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'EC s'avèrent être d'une grande complexité. La synergie entre les mécanismes de l'électrochimie et de la coagulation dépend des cations métalliques produits in-situ, des hydroxydes de métal qui en sont issus, des espèces ioniques présentes dans le milieu aqueux et des microbulles de gaz électrolytiques produites [45, 98]. La figure 3.2 montre les principaux mécanismes du procédé pour les polluants solubles. En pratique, il existe généralement un mécanisme dominant pour chaque polluant et qui est en fonction de ce dernier. Des exemples typiques sont résumés dans le Tableau 3.1 et d'avantage de détails sont disponibles dans les articles de synthèse sur EC [87, 89, 92].

Tableau 3.1 : Mécanismes d'élimination de polluants solubles.

Polluants solubles	Mécanisme d'abattement	Réf
Sulfures	Precipitation	[99]
Calcium	Co-precipitation	[100]
Phosphates	Precipitation, adsorption, complexation	[101.102]
Composés organiques	Complexation, Co-precipitation	[103]
Ions fluorures	Complexation, Précipitation	[104.105]

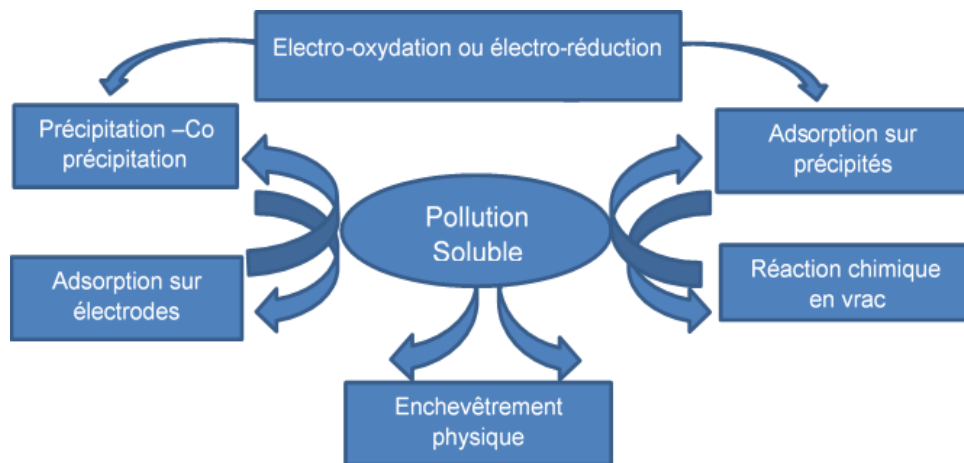


Figure 3. 2. Principaux mécanismes de réduction de la pollution soluble en EC [92].

3.4. Etapes de l'élimination des polluants par électrocoagulation

3.4.1. Formation des coagulants

Le fer ou l'aluminium est dissous à partir de l'anode générant les ions métalliques correspondants, qui seront immédiatement hydrolysés en hydroxydes polymériques de fer ou d'aluminium. Ces hydroxydes polymériques sont d'excellents agents coagulants. Les anodes métalliques consommables (sacrificielles) sont utilisées pour produire continuellement des hydroxydes polymériques dans le voisinage de l'anode. La coagulation se produit lorsque ces cations métalliques se combinent avec les particules chargées négativement portées vers l'anode par le mouvement électrophorétique. Les contaminants présents dans le courant des eaux usées sont traités soit par des réactions

chimiques et précipitation ou par adsorption physico-chimique aux floccs formés par coagulation. Ils sont ensuite éliminés par électroflotation, ou par sédimentation et filtration [95]. Les ions $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ ou $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$ générés à partir des électrodes de fer ou d'aluminium subiront d'autres réactions plus spontanées pour produire des hydroxydes et/ou poly hydroxydes correspondants. Par exemple, les ions Al^{3+} en hydrolyse peuvent générer $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{2+}$ et les produits d'hydrolyse peuvent former plusieurs espèces monomères et polymères, sur une large gamme de pH, telles que $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ et $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ qui se transforment finalement en $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ suivant des mécanismes de précipitation complexes [106,107]. 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 3.3), mettant en évidence l'évolution de la concentration, sous forme de $\log [\text{Al}^{3+}]$, en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés [108].

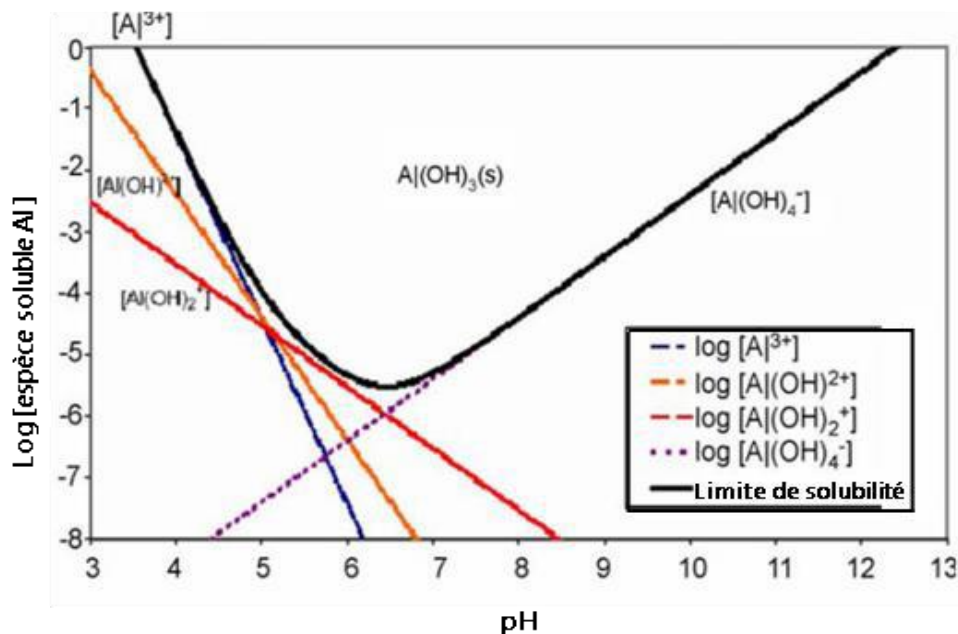


Figure 3.3 : Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires [108].

Les hydroxydes ferriques et d'aluminium, solides amorphes, se déposent provoquant ainsi la floculation par « sweep floculation » des colloïdes stables en suspension d'une part, et d'autre part, les hydroxydes hydrolysés chargés positivement peuvent neutraliser les particules colloïdales chargées négativement.

Les gaz dégagés au niveau des électrodes peuvent empiéter en haut et entraîner la flottation des matériaux coagulés [95].

3.4.2. Déstabilisation des contaminants

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales et des émulsions a été décrit dans de larges étapes et peut être résumé comme suit [45,98] :

- ✓ La compression de la couche diffuse autour des espèces chargées, qui est réalisée par les interactions des ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- ✓ 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.
- ✓ Formation de floccs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

3.4.3. Agrégation des phases déstabilisées en floccs (floculation)

Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact, c'est la floculation. Le flocc formé à la suite de la coagulation crée une couverture de boues qui piège et rapproche les particules colloïdales encore présentes dans le milieu aqueux. Les oxydes solides, hydroxydes et oxyhydroxydes fournissent des surfaces actives pour l'adsorption des espèces polluantes. Les floccs ainsi formés, peuvent être éliminés de l'eau par une méthode physique, in-situ ou en utilisant un processus en aval, comme indiqué dans la figure 3.4, les deux méthodes principales impliquent l'électroflottation et la décantation. Ces dernières peuvent être utilisées en tant que traitements en aval, mais dans ce cas, d'autres traitements en aval sont disponibles pour l'élimination des boues, notamment la filtration, la centrifugation, l'hydrocyclonage et la flottation, en particulier la flottation à l'air dissous [92]. D'où les boues peuvent être éliminées suivant le procédé le plus adapté choisi.

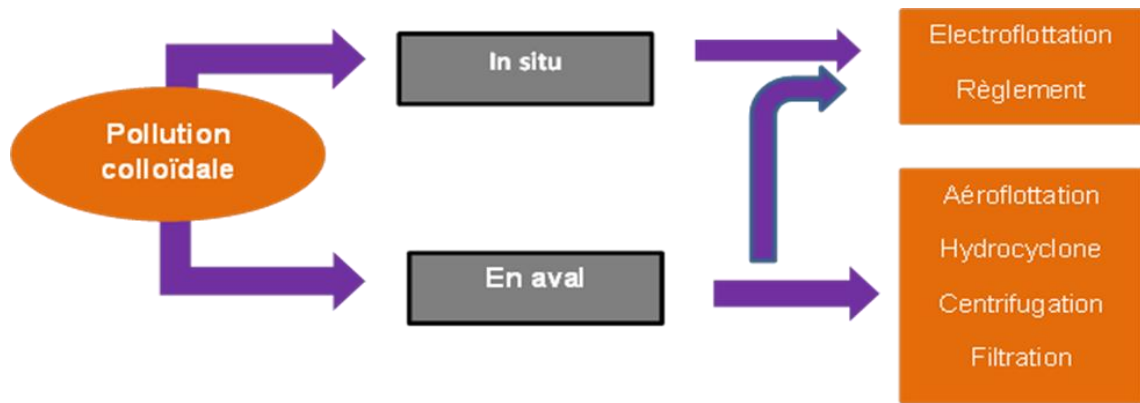


Figure 3.4. Principaux mécanismes d'élimination des boues produites par EC [92].

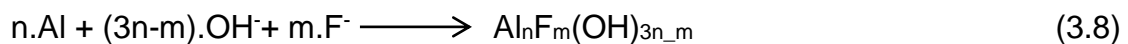
3.5. Mécanisme de l'électrocoagulation vis à vis du fluorure

Dans le processus d'EC, lorsque des électrodes en aluminium (Al) sont utilisées, Al se dissout au niveau de l'anode et de l'hydrogène gazeux est libéré au niveau de la cathode (Eq 3.2). Lors de la dissolution de l'aluminium à l'anode, diverses espèces aqueuses d'aluminium sont produites, dépendant de la chimie de la solution. En règle générale, l'élimination du fluorure se produit en trois mécanismes de base [109,110, 111] :

1. Adsorption sur particules de $\text{Al}(\text{OH})_3$:



2. Co-précipitation



3. Fixation de fluorure à l'anode (fixation physique).

4. Complexation des ions fluorures directement avec les Al^{3+} en solution pour former des sels peu solubles tels que AlF_3 et Na_3AlF_6 (Eqts 1.8 et 1.9).

3.6. Facteurs influençant l'EC

On peut remarquer dans la littérature que l'efficacité des processus EC dépend de manière significative des paramètres de fonctionnement (figure 3.5). Il s'agit entre autres du type d'électrode, de la densité de courant, de la quantité de charge, du pH initial de l'effluent, de la conductivité initiale de l'effluent, du temps de

rétenion, ... Le pH et la densité de courant sont les variables qui ont été largement étudiées. Les paramètres les plus importants sont discutés dans ce qui suit.

3.6.1. Choix de l'électrode

La dissolution anodique, le pourcentage de polluant éliminé et le coagulant requis sont des paramètres qui jouent un rôle important dans le rendement du procédé d'électrocoagulation. Ceux-ci sont directement associés aux espèces métalliques ioniques libérées. Dans ce cadre, les coagulants ioniques métalliques à valence de charge plus élevée sont préférés en raison de leur compression électrique, la double couche supérieure, qui améliore la coagulation des polluants [112]. De ce fait, le choix du matériau de l'électrode est l'un des paramètres de contrôle de l'EC, qui influe non seulement sur les performances et l'efficacité du processus, mais aussi sur le coût. En règle générale, les électrodes en aluminium et en fer sont utilisées en raison des propriétés de coagulation des ions multivalents. Pour l'élimination du fluorure, des électrodes en aluminium sont beaucoup plus utilisées, en raison de la plus grande affinité que représente le fluor pour l'aluminium.

Takdastan et al., ont étudié la défluoration de l'eau potable par un procédé d'EC utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Les résultats obtenus ont révélé que la défluoration était meilleure en utilisant des électrodes en aluminium que celle des électrodes en fer (97,86%) dans des conditions optimales de pH : 7,5, tension appliquée : 20 V et temps de contact : 40 minutes) [113].

D'autres chercheurs [49,114, 115] 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 alors qu'avec le fer l'efficacité d'élimination des fluorures est moins satisfaisante [49].

3.6.2. Le pH initial

Le pH initial de l'eau à traiter est considéré parmi les facteurs opérationnels qui peuvent avoir une grande influence sur la qualité du traitement. Il détermine la conductivité de la solution, la dissolution de l'électrode et la formation d'hydroxydes dans le processus d'électrocoagulation [37]. L'effet du pH est profondément lié à la

nature du polluant à éliminer ainsi qu'à l'électrode utilisée [13]. Le pH des effluents après traitement par électrocoagulation augmenterait pour l'effluent acide mais diminuerait pour l'effluent alcalin. C'est un des avantages de ce procédé. Les espèces coagulantes les plus efficaces se forment dans les pH acides, neutres et légèrement alcalins car dans des conditions fortement basiques, les ions formés sont $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (cas d'électrode en Al) et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (cas d'électrode en Fe) et ils présentent de faibles performances de coagulation [116]. Dans les conditions initialement acides, l'augmentation du pH lors de l'EC est due principalement à la formation des ions hydroxydes à la cathode suivie d'une libération de bulles d'hydrogène. Les ions H^+ peuvent être produits lors de la formation des hydroxydes de fer ou au cours de l'oxydation de l'eau en oxygène. Dans un milieu initialement basique, les ions H^+ peuvent entraîner une diminution du pH de l'eau [117,118].

3.6.3 Densité de courant

La densité de courant représente le rapport entre l'intensité de courant appliquée et la surface de l'électrode. Elle détermine le dosage du coagulant à l'anode et le dégagement d'hydrogène (H_2) à la cathode régie par loi de Faraday [125]. La densité des bulles affecte l'hydrodynamique du système, qui à son tour influe sur le transfert de masse entre les polluants, les coagulants et les microbulles à gaz, détermine le taux de collision des particules coagulées conduisant à la formation de floccs [129]. La densité de courant affecte également les espèces de métaux hydrolysées par l'évolution du pH au cours du processus EC en fonction de l'alcalinité de l'eau. Le courant semble donc créer un environnement physique/chimique/dynamique qui régit directement le mécanisme de coagulation/floculation [119] et favorise l'électromigration des ions et des colloïdes chargés [120]. Le choix de la densité de courant doit être fait avec d'autres paramètres opératoires tels que le pH, la température, ainsi que le débit pour assurer un rendement élevé du courant.

3.6.4. Effet du type et de la concentration d'électrolyte

Dans les processus électrochimiques, l'électrolyte de support est nécessaire dans la solution, ce qui évite les effets de migration et contribue à augmenter la conductivité de la solution, diminuant ainsi la chute ohmique et la consommation

d'énergie [9,20,92]. En variante, l'électrolyte a des effets appréciables sur la cinétique d'électro dissolution des anodes sacrificielles [121]. Plusieurs auteurs ont étudié le processus de l'EC avec différents électrolytes de support [122, 123,124], où les différentes influences sont généralement associées aux effets anioniques plutôt qu'aux cations [125]. Les ions chlorures sont le plus souvent utilisés dans les procédés d'EC afin d'améliorer la conductivité de la solution traitée et de neutraliser les anodes [126].

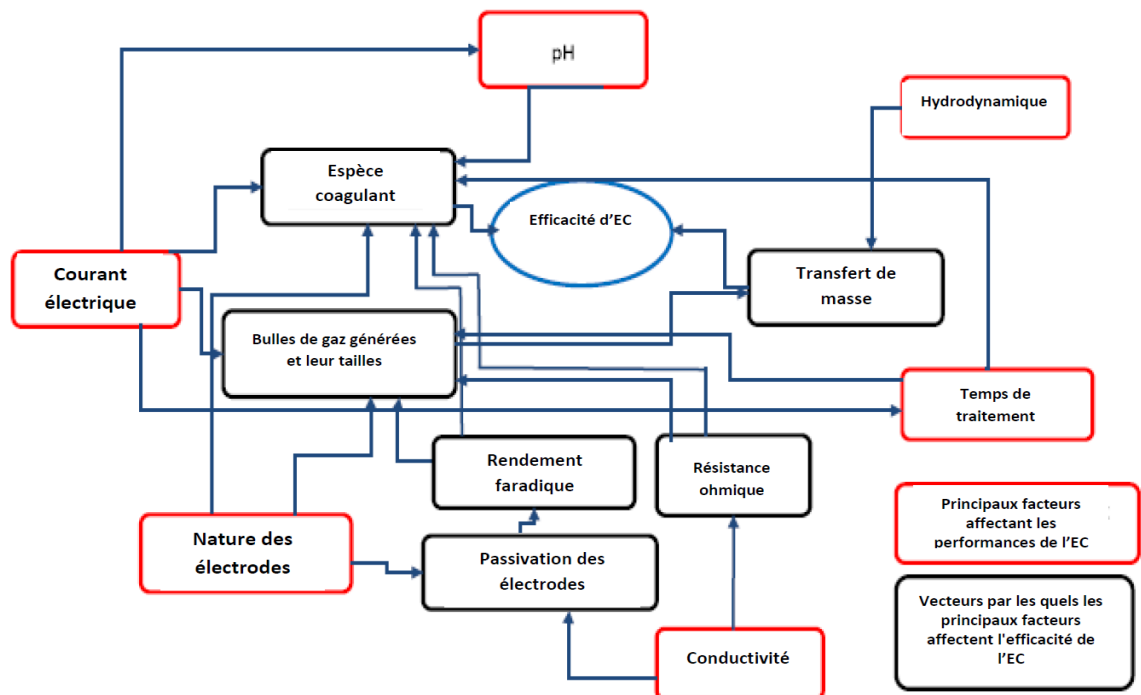


Figure 3.5 : Principaux facteurs affectant le processus d'EC.

3.7. Application de l'EC au traitement des ions fluorures

Parmi toutes les techniques utilisées pour la défluoruration, EC apparaît comme une technique prometteuse et de nombreux travaux de recherche sont en cours dans ce domaine. Un bref aperçu des travaux rapportés par divers chercheurs sur l'élimination du fluor par EC est présenté ci-dessous :

Thakur et al., ont étudié l'élimination simultanée de l'arsenic et du fluorure par un procédé d'électrocoagulation en mode continu en utilisant des électrodes en

aluminium. L'étude était basée sur la variation de différents paramètres. Les pourcentages d'élimination d'arsenic et de fluorure étaient supérieurs à 98,83% et 87,5%, respectivement, pour un débit de 0,88 L/h et un temps de séjour : 95 min, pH initial : 7, densité de courant : 10 A/m² et concentration de NaCl : 0,71 g/L. Le coût optimal de l'EC continue a été évalué à 0,358 USD/m³ [46].

Sandoval et al., ont utilisé un réacteur à filtration sous flux contenant un empilement à trois cellules équipées d'électrodes en aluminium pour l'élimination du fluorure et de l'arsenic des eaux souterraines (fluorure 5,5 mg/L, arsenic 50,4 µg/L). Les résultats obtenus dans les conditions opératoires choisies ont été conformes à la norme de l'OMS pour le fluorure ($F^- \leq 1,5$ mg/L) ainsi pour l'arsenic (≤ 10 µg/L). Des analyses spectroscopiques sur des floccs d'aluminium ont montré que ceux-ci sont principalement composés de silicates d'aluminium. Le fluorure remplace un groupe hydroxyle des floccs d'aluminium et les arséniate s'adsorbent sur les agrégats d'aluminium. Le meilleur test EC en terme de consommation d'énergie (6,7 kWh /m³) a été obtenu à 0,23 cm.s⁻¹ et 6 mA.cm⁻² [127].

Hashim et al., ont utilisé un nouveau réacteur d'électrocoagulation à colonne en utilisant une colonne d'écoulement à plaques perforées comme mélangeur pour éliminer le fluorure de l'eau de boisson. L'efficacité de l'élimination du fluorure (R%) en fonction des paramètres opérationnels tels que le pH initial, le temps de rétention (t), la densité de courant (i), la distance inter-électrodes (DI) et la concentration initiale (C₀) a été examinée et un modèle empirique a été développé. Un rendement de 98% a été obtenu dans les conditions typique de t = 25 min, pH = 6, DI = 5 mm et i = 2 mA/cm². La relation générale entre l'élimination du fluorure et les paramètres de fonctionnement a été décrite par un modèle linéaire avec R² de 0,823. Le modèle suggéré a montré une bonne reproductibilité de la performance du réacteur et un bon accord entre les rendements d'élimination du fluorure mesurés et prévus, le coût d'exploitation était de 0,379 US\$/m³ [110].

L'étude de Nadjib Drouiche et al., visait à étudier l'applicabilité de l'EC utilisant des électrodes en aluminium pour éliminer le fluorure des eaux usées photovoltaïques prétraitées. L'influence du pH, de la densité de courant et de la conductivité de la solution sur l'élimination du fluorure a été étudiée. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, plus de 97% de l'élimination du fluorure a été enregistrée avec une

densité de courant de 18.51 A/m^2 . Les expériences menées ont montré la possibilité d'éliminer le fluorure adsorbé ou Co-précipité avec des espèces coagulantes à l'aluminium. Les eaux usées traitées ont été jugées conformes à la législation sur les rejets d'eaux usées et le fluorure a été précipité sous forme de complexes de fluoroaluminium au fond du réacteur [10].

Palahouane et al., ont utilisé une cellule d'EC pour éliminer les ions fluorures des eaux usées photovoltaïques prétraitées préalablement avec de la chaux (concentration des ions fluorures égale à 30 mg/L) utilisant des plaques d'aluminium comme électrode de travail. L'efficacité d'élimination dépendait du pH initial, de la densité de courant appliquée et du nombre d'électrodes. L'élimination optimale du fluorure (95%) a été obtenue dans des conditions de fonctionnement typiques : densité de courant, $18,51 \text{ A/m}^2$; nombre d'électrodes de 3 et pH initial de 7. De plus, il a été constaté que 10 min de temps d'électrolyse était suffisant pour atteindre les normes de rejets Algériennes pour le fluor ($\text{F}^- < 15\text{mg/L}$). Les résultats ont montré que l'EC peut être appliquée comme post-traitement des eaux usées photovoltaïques [114].

Naim et al., ont étudié l'effet de différentes variables (concentrations en fluor, pH température, vitesse d'agitation...) sur la défluoration par le processus d'EC. La nature d'eau était la seule variable qui ne produisait pas d'effet observable. Statistiquement, une étude multivariée a été appliquée pour obtenir un ensemble d'équations prédictives de régression multiple, celles-ci étant soumises à des conditions constantes et variables du processus d'élimination du fluorure. Ces équations représentaient de manière significative la technique de défluoration sous les variables étudiées. En raison, de la valeur économique élevée, de la faible énergie applicable et du gain de temps inhérent au processus d'élimination du fluorure, il a été conseillé d'utiliser les équations prédictives pour la défluoration de différentes eaux et eaux usées sous la même méthode et conditions [122].

Shina et al., ont procédé dans leurs travaux à l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation. Il a été constaté que la teneur en aluminium de l'eau augmentait avec l'augmentation de l'apport d'énergie. Par conséquent, les expériences menées ont été optimisées pour un apport d'énergie minimal afin d'atteindre la valeur cible

(0,7 mg/L) de fluorure dans l'eau traitée. Les investigations expérimentales ont révélé que l'utilisation de l'argile de bentonite comme coagulant abaissait la concentration en aluminium de l'eau en dessous de la recommandation de l'OMS. Une dose de bentonite de 2 g/L s'est révélée être la meilleure pour une élimination efficace de l'aluminium [128].

3.8. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

L'électrocoagulation a été considérée comme un choix économique et écologique distinct pour le traitement de l'eau. L'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications parmi lesquels on cite :

Avantages :

- ✓ L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [129].
- ✓ Les bulles de gaz produites à partir d'EC facilitent l'élimination des polluants en les faisant flotter sur la solution, ce qui permet de les rassembler et les éliminer facilement [88, 91, 95, 130, 131].
- ✓ L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations [129].
- ✓ Les floccs formés par EC sont similaires aux floccs de la CC, sauf que les floccs de l'EC ont tendance à être beaucoup plus gros, contiennent moins d'eau, sont résistants aux acides et sont plus stables. Ils sont donc facilement séparés lors de la filtration [88, 91, 100, 130].
- ✓ Les boues produites par EC se décantent aisément et sont faciles à assécher parce qu'elles sont principalement composées d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques [50].
- ✓ Le traitement par EC permet d'avoir un effluent ayant un TDS moins élevé comparé à une coagulation chimique. Si cette eau est réutilisée, le niveau bas du TDS contribuera à la réduction du coût total du traitement [149].

- ✓ EC élimine même les plus petites particules colloïdales puisque le courant électrique appliqué accélère la collision et facilite la coagulation [88,95, 130, 131].
- ✓ La technique d'EC nécessite peu de courant et peut donc être exploitée par des procédés écologiques, tels que le solaire, les éoliennes et les piles à combustible [131].

Inconvénients :

- ✓ Les électrodes consommables sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, elles nécessitent un remplacement régulier [88, 95, 91,130, 131].
- ✓ Les coûts d'exploitation d'EC peuvent être onéreux dans certains pays (coût élevé d'électricité) [88, 91, 95, 128,130, 131].
- ✓ Une conductivité élevée de l'eau usée à traiter est requise. De ce fait un ajout de sel (généralement NaCl) pour certains effluents faiblement conducteurs est indispensable [12].
- ✓ L'électrocoagulation est sans effet sur certains types de pollutions telles que celles dues à des fluides parfaitement miscibles à l'eau (exemple le benzène ou les solvants oxygénés) [12].

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentés le matériel et les méthodes d'analyses utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC). Les expériences ont été réalisées sur des solutions synthétiques enrichies en ions fluorures afin de déterminer l'influence des différents paramètres opératoires liés à l'efficacité de l'électrocoagulation. Par la suite, nous avons appliqué le procédé sur un effluent fluoré issu de l'opération de désoxydation des plaquettes de silicium. Le chapitre présentera aussi une description des méthodes d'analyse et les outils utilisés pour l'évaluation des performances du procédé.

4.2. Montage du réacteur bipolaire d'électrocoagulation

Le réacteur utilisé au cours de cette étude est un électro coagulateur bipolaire mode batch. Il est constitué d'une cellule en plexiglas en forme parallélépipède faisant office de décanteur. Les électrodes utilisées sont toutes planes en forme carrée, parallèles, (anode et cathode), d'une dimension 10 x 10cm et de 2mm d'épaisseur. Cela correspond à une surface latérale d'électrode de $S=100 \text{ cm}^2$. Ces électrodes sont mises dans un support à plaquettes qui sera placé dans le réacteur. L'alimentation électrique stabilisée est assurée par un générateur de marque WG-INSTEK modèle GPS-3030D. Le mélange de la solution dans la cellule électrolytique est assuré par un agitateur magnétique placé au fond du réacteur et situé entre les deux électrodes et cela afin d'assurer l'homogénéisation du milieu pendant l'électrocoagulation. La figure 4.1 montre l'image photographique du système d'électrocoagulation utilisé dans ce travail.

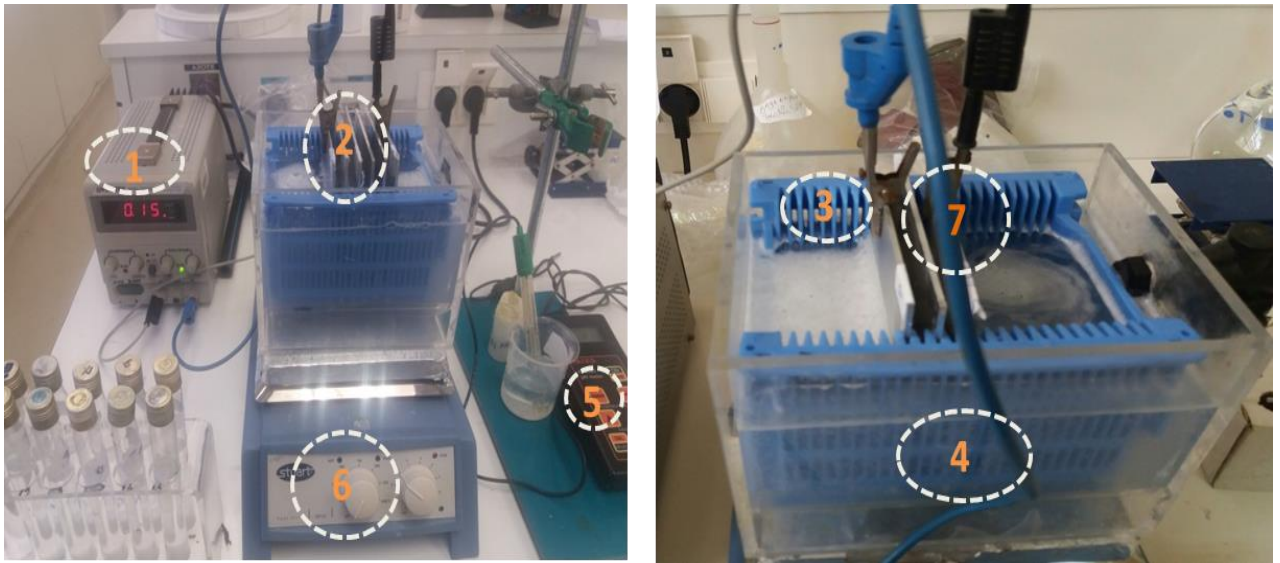


Figure 4.1 : Image photographique du procédé d'EC

Avec

- 1-Générateur de courant ;
- 2- Electrodes en aluminium ;
- 3- Support d'électrodes en forme de bateau ;
- 4-Celluled'électrocoagulation ;
- 5-pH mètre ;
- 6-Agitateur magnétique ;
- 7-Fils électriques.

4.3. Méthodes et techniques expérimentales

Pour simuler l'effluent photovoltaïque, une solution mère de fluorure a été préparée en dissolvant 2,21 g de fluorure de sodium hydreux (99,5% NaF, MERK) dans 1000 ml d'eau désionisée (EDI) dans une fiole jaugée. Des solutions filles à une plage de concentration requise ont été préparées par dilution appropriée de la solution mère. La défluoruration dans le réacteur électrochimique a été étendue à un rejet réel. Les caractéristiques de notre effluent sont illustrées dans le Tableau suivant :

Tableau 4.1 : Caractéristiques des eaux de bains de rinçage HF.

Paramètres	Valeurs
Concentration en fluorure [F ⁻] (mg/l)	100
pH de la solution	3
DCO (mgO ₂ /L)	107
MES (mg/L)	2.63

Différents importants paramètres tel que, surface active, pH, densité du courant, concentration initiale, temps d'électrolyse ont été étudiés pour l'application du procédé d'électrocoagulation dans le traitement des eaux de rinçages contaminées par le fluor.

Le volume du réacteur utilisé dans notre étude est de l'ordre de 1.5L. La gamme des valeurs d'intensité de courant varie de 75 mA à 300 mA ce qui correspond à des densités de courant appliquées ($i=I/S$) 13,88 A/m² à 55,55 A/m². Pour le montage à électrodes bipolaires, les électrodes sont placées parallèlement, seules les extrêmes qui sont connectées au générateur voir figure 4.2. Les électrodes étaient pesées avant et après chaque expérience d'électrocoagulation dans le but de calculer le rendement faradique. Toutes les expériences ont été menées entre 22° et 25°C.

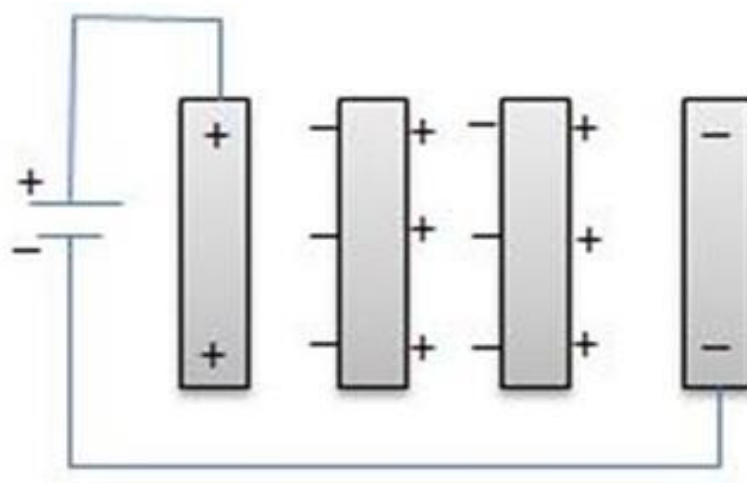
**BP-S**

Figure 4.2 : Configuration des électrodes

D'une manière générale, l'étude de l'influence d'un paramètre est effectuée en fixant les autres paramètres et en faisant varier le paramètre étudié. Pour chaque valeur de ce dernier nous suivons l'évolution de la concentration en ions fluorures en fonction du temps et cela dans un intervalle de temps égal à 120 minutes. Des prélèvements de 10 mL d'échantillons à analyser se font à des intervalles réguliers de 10 minutes. D'autre part, le volume restant de l'effluent traité est transféré dans une colonne de décantation pendant une période de 2 heures minimum. Le tableau suivant résume toutes les conditions expérimentales considérées dans cette étude :

Tableau 4.2 : Conditions Opératoires.

Paramètre	Valeur
Intensité appliqué (mA)	75- 100- 150- 200-300
pH de la solution	4- 6-7- 9
Nombre d'électrodes	3- 4- 5- 6
Distance inter- électrodes (cm)	1- 1.5 - 2
Concentration en fluorure (mg/l)	30- 50- 100
Concentration en SDS (mg/l)	30-60-100
Temps d'électrolyse (minutes)	120
Dose de NaCl (g/L)	0.0 – 0,5- 0,8 - 1
Température	22-25°C
Décantation (sans agitation)	2-3h

4.4. Caractérisation des électrodes utilisées

La nature du matériau des électrodes utilisées a des impacts sensibles sur la performance du réacteur d'électrocoagulation. Le matériau d'anode détermine le cation introduit dans la solution. Le choix du matériau des électrodes est donc très important. L'aluminium et le fer sont les deux matériaux les plus utilisés dans le procédé de coagulation électrochimique à cause de leurs valences plus élevées et leurs coûts relativement faibles. Le choix fait dans cette étude était l'Aluminium. Les électrodes utilisées sont toutes d'une pureté d'environ 99.7%. Les plaques d'Aluminium utilisées dans le procédé d'électrocoagulation ont été traitées

préalablement par un papier abrasif au niveau de leur surface et cela dans le but d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer.

Dans le cas de traitement des rejets contenant les fluorures et SDS des électrodes en Fer ont été utilisées en combinaison avec les électrodes en aluminium.

Après chaque manipulation les électrodes sont extraites et nettoyées par une solution HCl 0.1N, permettant ainsi d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface.

Le diagramme de diffraction X (DRX) typique de l'aluminium est illustré dans la figure 4.3.

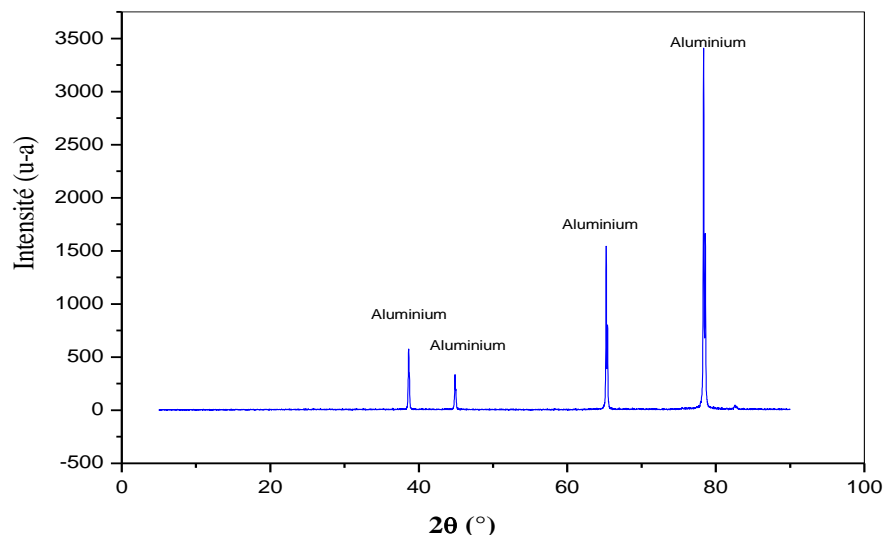


Figure 4.3 : Spectre de diffraction X de l'électrode utilisé(Al).

4.5. Caractéristiques de la station EDI du CRTSE

La station de production d'eau ultra pure qui alimente les différents laboratoires du CRTSE est de marque **GO-500**. Les différents traitements au niveau de la station sont : Traitement par bac à sable, filtration, adoucissement, de-chloration, traitement par osmose inverse 2 fois, déminéralisation par résine. Plus de détails en Appendice.

4.6. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs employés dans cette étude sont présentés dans le Tableau suivant :

Tableau 4.3 : Réactifs utilisés avec leurs formules, poids molaires et puretés respectifs.

Réactifs	Formule chimique	Poids molaire et pureté	Fournisseur
Fluorure de sodium	NaF	41.99 g/mol 99.5%	Merk
Chlorure de sodium	NaCl	58.5 g/mol 99.5%	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	36.47g/mol 37.5 %	Biochem
Acide acétique	C ₂ O ₂ H ₄	60.05 g/mol 99%	Biochem
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	296.68 g/mol 97%	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00 g/mol 99%	Sigma-Aldrich
CDTA	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₈ .H ₂ O	346.33 g/mol 98.5%	Fluka
Bichromate de potassium	K ₂ CrO ₇	294,19 g/mol 99,8 %	Biochem
Sulfate mercurique	HgSO ₄	296,68 97 %	Biochem
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	311,79 g/mol 99 %	Biochem
Biphtalate de potassium	C ₈ H ₅ KO ₄	204,22 g/mol 99,5 %	Biochem
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288,38 g/mol 99 %	Biochem

4.7. Méthodes d'analyse

4.7.1. Mesure potentiométriques des fluorures

La concentration des ions fluorures libres en solution est déterminée par la méthode ionométrique standard (APHA [132]) en utilisant une électrode sélective des ions fluorures (une sonde combinée HI 4110 et un ionomètre HI 4222 HANNA) dont les caractéristiques et le principe de fonctionnement sont donnés en appendices. Pour éviter que les fluorures soient complexés avec d'autres ions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , ...) une solution tampon (TISAB) a été rajoutée aux échantillons avant la détermination de la concentration des ions fluorures. La préparation de la solution tampon TISAB en Appendice.

Avant chaque série d'analyse, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage de l'ionomètre, pour cela une courbe d'étalonnage est établie en déterminant le potentiel électrique des différentes solutions étalons de concentrations connues en fluorures(Appendice)

4.7.2. Mesure du pH et de la conductivité

La conductivité et Le pH de la solution ont été mesurés en utilisant un conductimètre mètre EC 215 (HANNA Instruments) et pH mètre (HI8424 avec une sonde HI1131). Le pH-mètre est étalonné avec des solutions étalons de pH 4, 7 et 10.

4.7.3. Mesure de la DCO

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' 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 (le protocole est donné en Appendices A.2). La colorimétrie a été réalisée grâce à un photomètre de marque HANNA HI8339 de marque à la longueur d'onde 420 nm.

4.7.4. Mesure de la concentration de l'aluminium

La concentration de l'aluminium a été calculée à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) à flamme Agilent AA 240 FS et four Agilent AA 240 Z. Le logiciel utilisé est SpectrAA. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est dédiée pour la détermination quantitative des éléments chimiques en utilisant l'absorption du rayonnement optique (lumière) par des atomes libres à l'état gazeux. Elle utilise le principe que chaque atome absorbe la lumière à une longueur d'onde spécifique. Par conséquent, la quantité de l'élément absorbant peut être quantifiée et elle est proportionnelle à sa concentration. Pour la détermination de l'aluminium, la longueur d'onde est de 309,3 nm.

4.8. Caractérisation des boues

Le contenu du réacteur a été totalement filtré après le traitement. Le précipité récupéré sur le filtre est placé dans une étuve à 105°C pendant 24h pour le séchage. Les floccs ainsi récupérés ont fait l'objet d'analyses par MEB- EDX, FTIR-ATR et DRX.

4. 8.1. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire

L'analyse des espèces métalliques présentes dans le précipité a été effectuée avec un microscope électronique à balayage à Effet de Champ Ultra Haute Résolution : JEOL JSM-7610F. Le microscope est couplé à un Spectromètre X à dispersion d'énergie EDX de type SDD : BRUKER Quanta X X 200 Esprit 2, qui utilise un détecteur de dérive en silicium de type X Flash 6| 10 de 10 mm², afin de permettre une identification rapide qualitative, quantitative des éléments et une analyse chimique. Le MEB et l'EDX lient la morphologie de surface à sa composition chimique. Les images au MEB ont été prises à différentes énergies (5 kV-15KV) et à différents grossissements.

4.8.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse FTIR-ATR dans les floccs a été réalisée dans un spectromètre Perkin Elmer Spectrum GX FTIR en utilisant un accessoire de réflectance diffuse

EasiDiff. L'analyse a été effectuée avec le récepteur RX Perkin Elmer paragon 1000 et les résultats ont été obtenus avec le logiciel OMNIC, utilisant des pastilles de bromure de potassium (échantillon : KBr =1:50). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages.

4.8.3. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction X (DRX) ont été effectuées par le diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips en mode θ - θ (configuration Bragg-Brentano), équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type PIXcel-1D. Le type de porte échantillon est : spinner (les conditions d'analyse par DRX sont données en Appendice). Le traitement du spectre a été fait par le logiciel « X'Pert HighScore Plus » pour l'identification des phases.

CHAPITRE 5

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Introduction

L'objectif de cette étude consiste à diminuer la concentration en fluorure $[F^-]$ des eaux de rinçage HF générée par la désoxydation des plaquettes de silicium en dessous des normes de rejets en vigueur par un procédé d'électrocoagulation. Dans le but d'une éventuelle réutilisation des eaux traitées dans le process, le traitement sera amélioré par osmose inverse, et donc minimiser le coût de consommation de l'eau ultra pure au sein du CRTSE.

Certains auteurs décrivent le phénomène de la défluoruration comme étant une adsorption basée sur une réaction chimique ; chimisorption [133 ,134] faisant intervenir un ordre de réaction dans la cinétique de disparition des ions fluorures, alors que d'autres théories présentent la défluoruration par EC comme étant un processus purement physique basé sur une adsorption sans réactions chimiques [135].

La technique d'électrocoagulation utilise une source de courant directe entre des électrodes en métal immergées dans une eau polluée. Le courant électrique cause la dissolution des électrodes en métal dans le rejet. Les ions métalliques, à un pH approprié, peuvent former de grandes gammes d'espèces coagulantes et d'hydroxydes qui déstabilisent et agrègent les particules en suspension ou précipitent et adsorbent les contaminants dissous [95].

Les fines bulles de gaz d'hydrogène produites à la cathode peuvent améliorer le transfert de masse des ions fluorures et la flottation des flocs d'hydroxydes $Al(OH)_3 \cdot xF_x$ au sommet de l'unité d'électrocoagulation. Quand les ions fluorures contenus dans la solution sont transformés en $Al(OH)_3 \cdot xF_x$, ces hydroxydes doivent être séparés de l'eau pour avoir une défluoruration efficace [45].

5.2. Application du procédé d'électrocoagulation à une eau fluorée

Des solutions aqueuses synthétiques ayant des caractéristiques comparables au rejet sont préparées, afin de mettre en œuvre les paramètres opérationnels sur le rejet réel.

5.2.1. Effets des paramètres opérationnels sur le processus EC

Dans l'optique d'évaluer la performance du procédé d'électrocoagulation, pour le traitement des eaux de rinçage HF photovoltaïques, il est nécessaire d'étudier l'effet de divers paramètres importants qui régissent le processus, tels que la densité du courant, la surface active, le pH, la concentration initiale en fluorure, et le temps d'électrolyse. D'autres paramètres tels que la quantité de charge, la CEES, la consommation d'anode, ont également été étudiés. Les résultats des expériences et les discussions qui en résultent sont présentés ci-dessous.

5.2.2. Etude de l'effet de la densité de courant

La densité de courant est le paramètre opérationnel clé qui affecte le temps de réponse du système et influe également sur le mode de séparation des polluants dominants [24]. Elle a une influence significative sur la performance du procédé d'EC car elle détermine le taux de production d'espèces coagulantes, la production de bulles et la croissance des floccs [110]. Afin de mettre en évidence l'influence de la densité de courant sur l'efficacité du traitement, une série d'essais a été effectuée en appliquant des intensités de courant variant de 75 mA à 200 mA, qui correspondent, respectivement, à des densités de courant de 13.88 A/m² à 37.03 A/m². L'influence de la densité du courant sur l'efficacité de défluoruration est représentée par la figure 5.1.

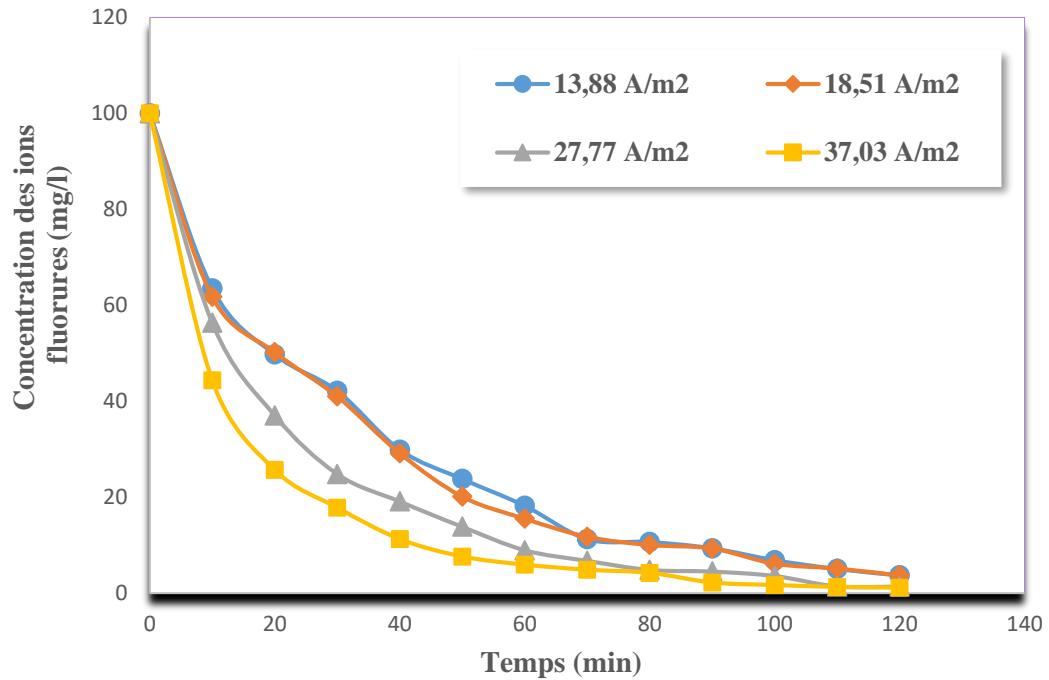


Figure 5.1 : Evolution de la concentration des ions fluorures en fonction du temps pour différentes densités.

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, \text{ pH} = 7, \text{ NaCl} = 0,5\text{g/L } T = 22 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La figure 5.1 montre que l'efficacité d'élimination du fluorure augmente avec l'augmentation de la densité de courant. L'élimination du fluorure a augmenté de manière significative et atteint les limites standards de rejet en 40 et 50 minutes pour une densité de courant appliquée de 37,03 A/m² et 27,77 A/m², respectivement, alors que pour 13,88 A/m², il faut plus de temps pour obtenir les mêmes résultats. Cela, peut être expliqué par le fait que la quantité d'espèces coagulantes en aluminium produites et responsables de la défluoruration est insuffisante pour une densité de 13,88 A/m².

Selon la loi de Faraday, l'augmentation de la densité de courant permet un dosage plus élevé du coagulant par unité de temps [136]. Cependant, des valeurs de courant très élevées peuvent affecter négativement l'efficacité du traitement. Des réactions secondaires peuvent se produire principalement et le surdosage peut inverser la charge des colloïdes et les disperser à nouveau, entraînant ainsi une diminution de l'efficacité du coagulant et une réduction de la durée de vie de l'électrode [92].

Chalbi et al., Aoudj et al., ont constaté que le pourcentage d'élimination / réduction augmente avec l'augmentation de la densité du courant jusqu'à une valeur optimale, mais une augmentation supplémentaire de cette dernière réduit l'efficacité d'élimination / réduction [137 ,138].

Dans ces conditions opératoires, l'intérêt s'est porté sur les densités de courant appliquées de $i = 37,03 \text{ A/m}^2$ et $i = 27,77 \text{ A/m}^2$ qui correspondent, respectivement, à des intensités de courant égales à 200 mA et 150 mA imposant ainsi une cinétique d'abattement des ions fluorures avec un temps réduit dans le réacteur.

5.2.3. Quantité de charge

Certains chercheurs Zuo et al., Hu et al., ont utilisé la quantité de charge produite pour évaluer l'élimination du fluorure de l'eau [139,140]. Ce paramètre est important car il permet de contrôler la quantité de coagulant générée pour déstabiliser les suspensions colloïdales.

La quantité de charge est définie comme la charge transférée dans une réaction électrochimique pour une quantité donnée d'eau traitée et calculée à l'aide de l'équation 5.1.

$$Q \text{ (C/L)} = \frac{i \times t}{V} \quad (5.1)$$

Où ;

Q : La charge en C / L,

i : Le courant appliqué en A,

t : Le temps de traitement en seconde,

V : Le volume d'eau traité en L

L'effet des différentes charges sur l'élimination du fluorure a été étudié pour deux valeurs de courant appliqué (150 mA et 200 mA) avec le même temps de réaction. Les résultats sont illustrés sur la figure 5.2.

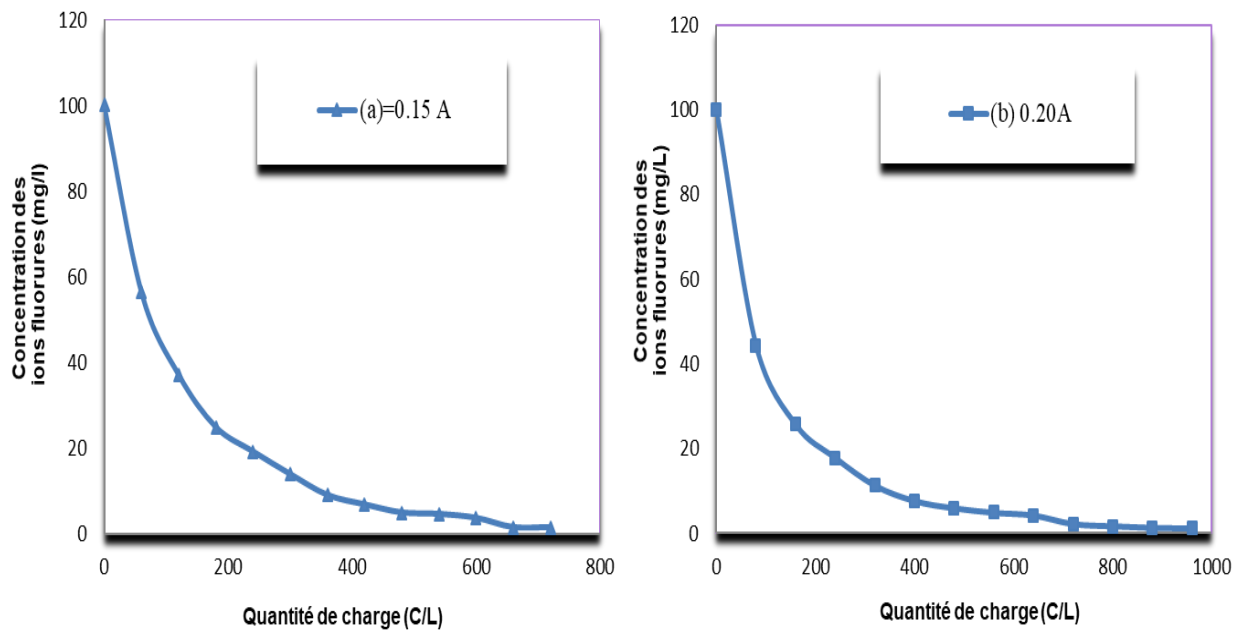


Figure 5.2 : Effet de la quantité de charge sur l'élimination des ions fluorures.

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, \text{ pH} = 7, \text{ NaCl} = 0.5\text{g/L}, t = 120 \text{ min.}$$

Ces résultats peuvent être expliqués par la loi de Faraday selon laquelle la quantité de métal dissoute par voie électrochimique est proportionnelle à la quantité de charge [141]. Lorsque la quantité de charge est faible, le dosage de l'aluminium n'est pas suffisant. En conséquence, il se forme une petite quantité de floccs d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui n'éliminent pas efficacement le fluorure. La figure 5.2 (a) montre que lorsque la quantité de charge passe de 60 à 600 C/L, le fluorure résiduel diminue de 56,36 à 4,87 mg/L pour un courant appliqué de 150 mA et une concentration initiale en fluorure de 100 mg/L. Par conséquent, une plus grande quantité de fluor peut être adsorbée sur les floccs d'où une efficacité d'élimination plus importante.

De même, avec un courant appliqué de 200 mA, une diminution significative a été observée. Des tendances similaires ont été obtenues par Zhu et al., et Chen et al., [104,142]. Les résultats indiquent qu'une quantité de charge optimale est nécessaire, et qu'une fois cette valeur atteinte, aucune amélioration significative de l'élimination du fluorure ne peut être observée.

5.2.4. Consommation des électrodes

Le courant appliqué et le temps d'électrolyse sont les deux principaux paramètres de fonctionnement du processus d'EC, qui déterminent la dissolution de l'aluminium dans le réacteur. La dissolution de l'aluminium peut être calculée selon la loi de Faraday.

La loi de Faraday sur l'électrolyse stipule que, pour une quantité donnée d'électricité (charge électrique), la masse d'un matériau modifié est directement proportionnelle au poids équivalent de l'élément. La loi de Faraday détermine la dissolution de l'aluminium et elle est donnée par l'équation suivante :

$$m(\text{Al th}) = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (5.2)$$

Avec

$m(\text{Al th})$: est la masse théorique d' Al^{3+} libérée de l'anode (g)

I : Intensité de courant (A) ;

t : temps d'électrolyse (s) ;

M : La masse moléculaire de l'aluminium ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

n : Nombre d'électrons transférés dans la réaction $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($n=3$) ;

F : Nombre de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La figure 5.3 montre la relation entre la dissolution théorique de l'anode, le fluorure résiduel et le temps d'électrolyse.

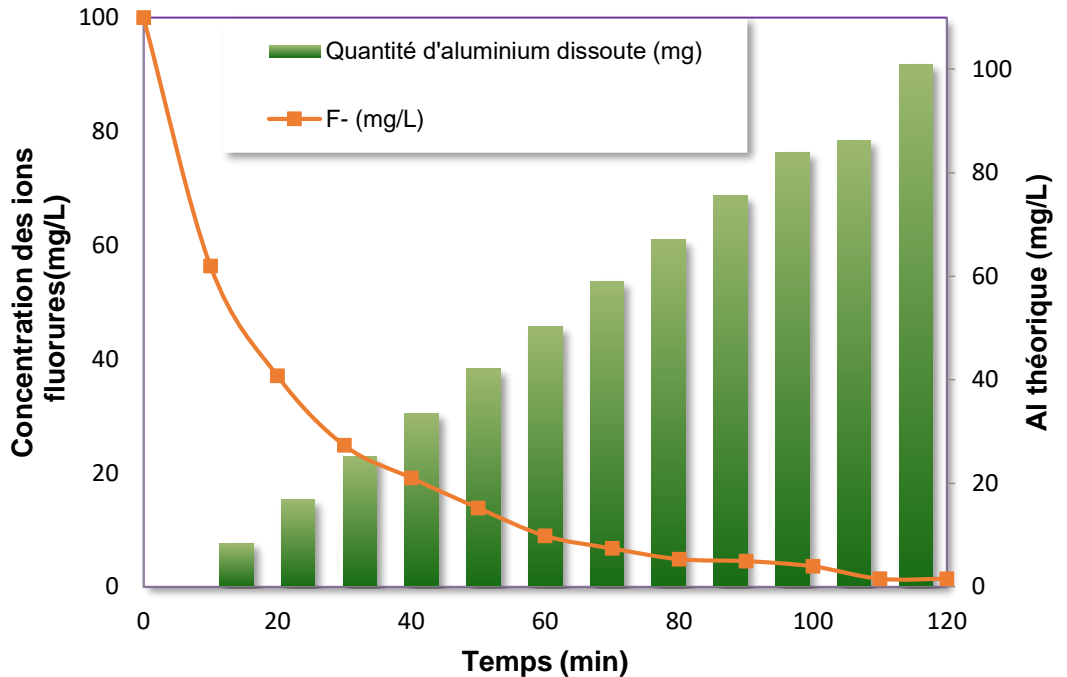


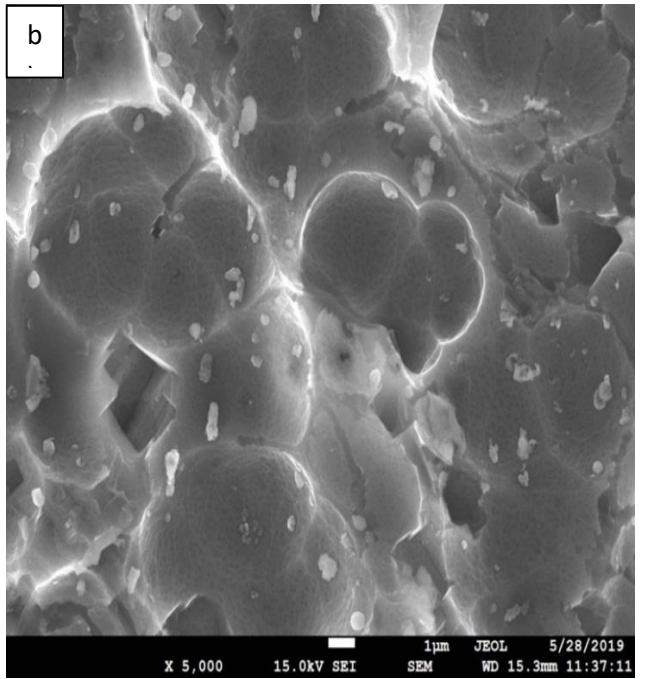
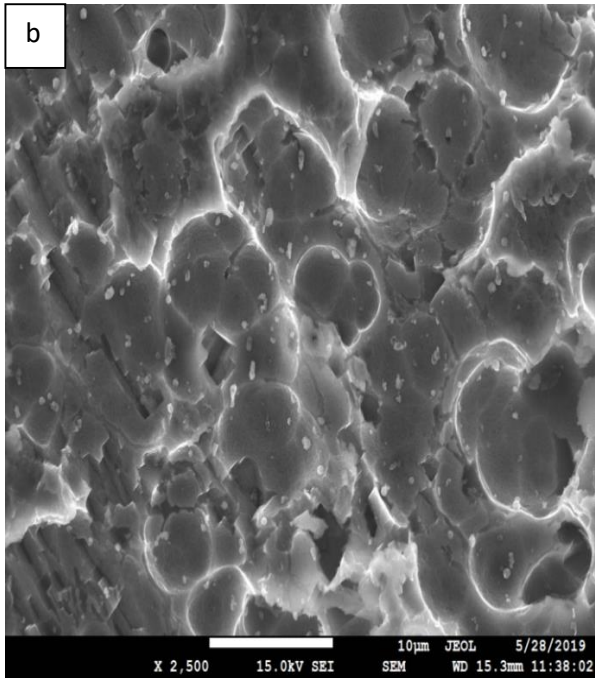
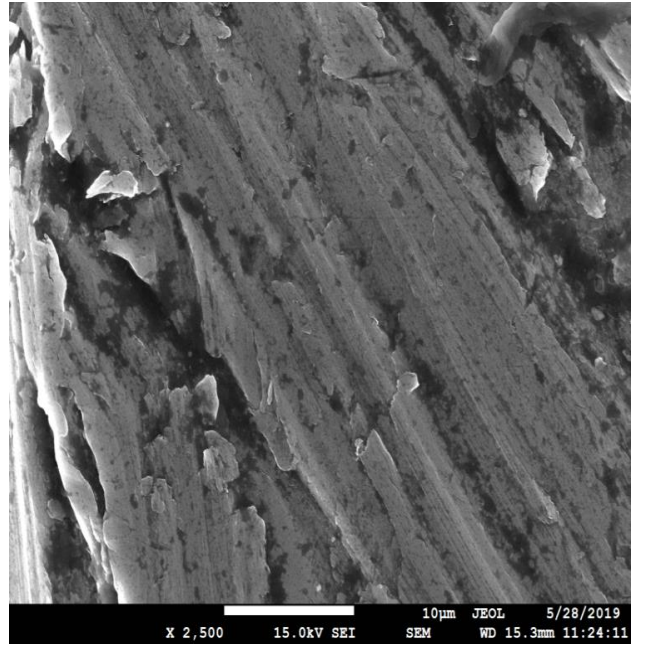
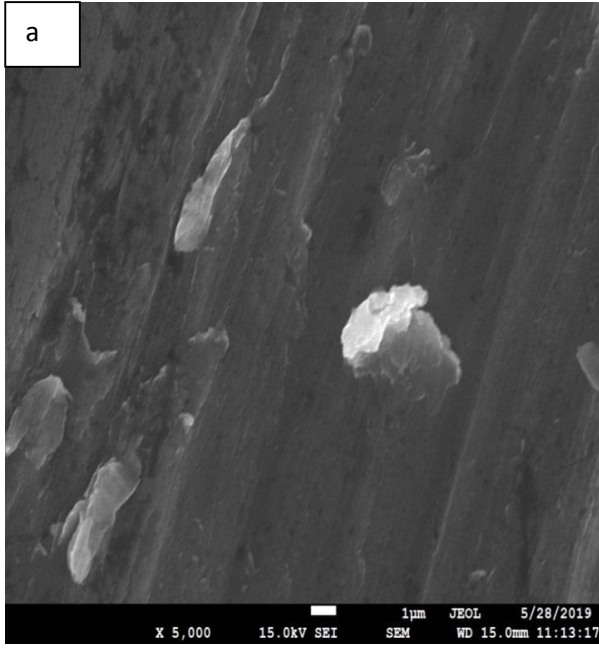
Figure 5.3 : Effet du temps d'électrolyse et du courant appliqué sur la dissolution de l'anode et le fluorure résiduel.

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, \text{ pH} = 7, i = 27.77 \text{ A / m}^2, \text{ NaCl} = 0,5\text{g/L}.$$

Il apparaît qu'au fur à mesure que le temps augmente, la quantité d'aluminium libérée dans la solution augmente jusqu'à un temps donné, limitant ainsi l'efficacité.

Des images MEB avant et après électrocoagulation des électrodes en aluminium ont été réalisées pour comparer la texture de la surface. La figure 5.4(a) révèle que la surface de l'anode avant EC est uniforme, à l'exception de petites bosses, dues au polissage du métal pendant le processus de mise en forme des électrodes. En revanche, pour l'anode et la cathode des signes de cratères correspondant à une corrosion par piqûre sont constatés (figure 5.4 (b) et (c)).

La surface de l'anode est devenue rugueuse, spongieuse et macroporeuse après une série d'expériences. Cet état pourrait être attribué à la consommation du matériau anodique sur les sites actifs, où la dissolution de l'anode entraîne la génération d'hydroxydes d'aluminium [110].



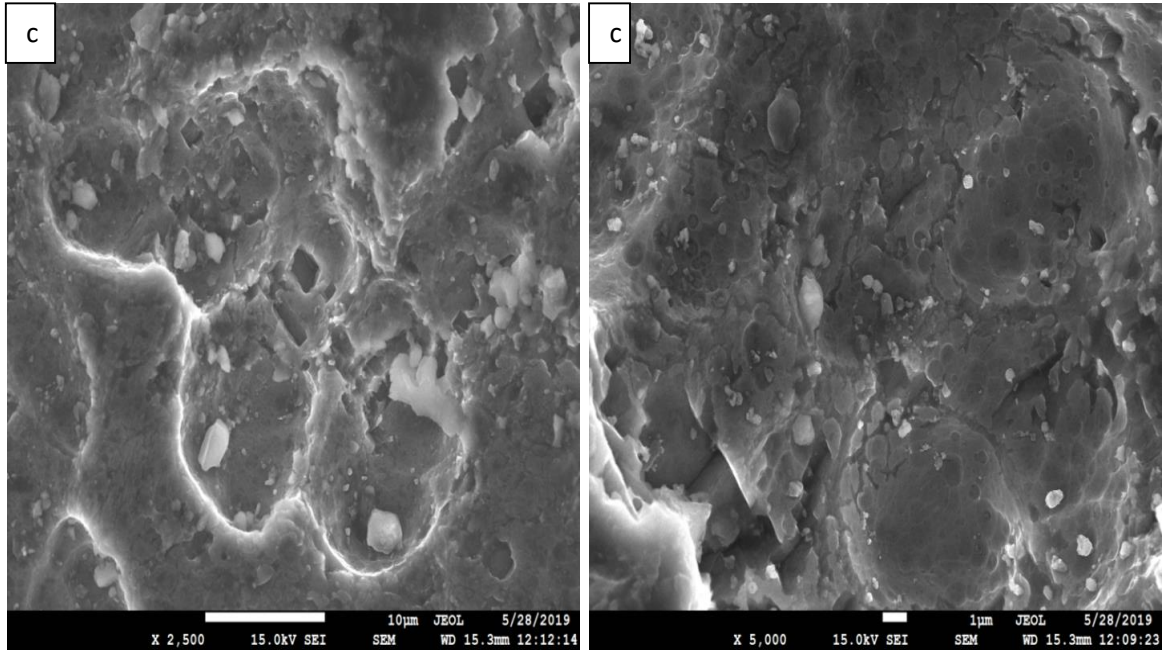


Figure 5.4 : Images MEB d'une électrode en Al
(a) avant EC, (b) anode après EC, (c) cathode après EC

En effet, ces observations sont vraisemblablement dues au phénomène d'oxydation qui se produit au niveau de l'électrode. L'aluminium réagit spontanément en présence de l'oxygène pour former une couche d'oxyde (alumine) ou en présence de l'eau selon les réactions suivantes ;



Plusieurs travaux ont montré que cette couche d'oxyde est composée en réalité, de deux sous-couches superposées :

- ✓ Une couche compacte et amorphe appelée couche barrière, située juste au contact du métal ;
- ✓ Une deuxième couche à l'extérieur de la couche barrière et qui croît par hydratation à partir de celle-ci, en milieu neutre et faiblement basique avec un pH entre 7 et 8 [143]. Cette couche est moins compacte et plus poreuse, et c'est elle qui réagit avec le milieu extérieur.

Par ailleurs, les chlorures présents dans la solution diffusent à travers la couche d'oxyde pour atteindre la surface du métal et engendrent des corrosions ponctuelles dites en piqûres. On assiste dans une piqûre à la formation de l'oxyde d'aluminium par réaction des ions Al^{3+} et OH^- . D'autres ions tels que les fluorures, les bromures et les iodures activent aussi la corrosion de l'aluminium [143].

La corrosion par piqûre se réalise en deux phases une première appelée initiation ou amorçage qui commence par l'adsorption des ions chlorures dans la zone de diffusion et dans le film d'oxyde et conduit à la formation des microfissures, la deuxième est une phase de propagation ou de croissance [143].

5.2.5. Rendement Faradique

La concentration en ions métalliques dans une solution utilisant l'électrocoagulation peut être déterminée par la loi de Faraday ; ainsi, cette concentration doit correspondre à la quantité théorique maximale d'ions Al électrochimiquement produits et le rendement en courant doit être de 100%. Cependant, des données expérimentales suggèrent que la concentration en ions peut être supérieure à celle prédite par la loi de Faraday. Ce phénomène a été appelé « superfaradique » [144].

L'efficacité super faradique implique qu'il peut y avoir plus d'ions Al dans une solution que prévu. Cet effet peut être bénéfique pour le processus car il faut moins d'énergie et de temps de processus pour obtenir la dose de coagulant souhaitée.

A partir de la loi de Faraday, il est donc possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement faradique, qui est donné par l'équation 5.5 :

$$\varphi = \frac{\Delta M_{exp}}{M_{théo}} 100(\%) \quad (5.5)$$

Où :

ΔM_{exp} : Masse expérimentale dissoute (g).

$M_{théo}$: Masse théorique donnée par la loi de Faraday.

La détermination de la masse de l'anode avant et après chaque essai, a permis d'évaluer les masses expérimentalement dissoutes en fonction de la durée d'électrolyse et d'en déduire le rendement faradique. Le calcul de $M_{théo}$ est donné par l'équation 5.2 mentionnée précédemment.

Le Tableau 5.1 résume la valeur expérimentale et théorique de la consommation d'anode ainsi que le rendement faradique pour différentes intensités.

Tableau 5.1 : Consommation de l'anode après EC (120 min)

Courant appliqué (A)	$A_{théo}$ (g)	A_{exp} (g)	Rendement faradique (φ)%
0.075	0.0503	0.0662	131.6
0.100	0.0671	0.0923	137.5
0.150	0.1006	0.134	133.20
0.200	0.1342	0.1951	145.38

Le rendement faradique est supérieur à 100% dans toutes les lectures observées.

Des études ont montré que l'efficacité du courant pour l'électrode en aluminium peut être entre 120-140%, tandis que pour des électrodes en fer est d'environ 100% [129].

L'efficacité du courant au-delà de 100% pour l'aluminium peut être attribuée à l'effet de la corrosion par piqûres en particulier en présence des ions chlorures. Plusieurs auteurs ont également observé une efficacité du courant supérieure à 100% pour l'aluminium [141,145].

Afin de confirmer les résultats obtenus l'étude de l'effet de la densité de courant sur la Consommation de l'Energie Electrique Spécifique (CEES) a été faite.

5.2.6. Consommation d'énergie électrique spécifique

La consommation d'énergie électrique spécifique est définie comme la quantité de l'énergie électrique consommée par unité de masse de polluant (fluor dans cette étude). La CEES a été calculée au moyen de l'équation 5.6 :

$$CEES = \frac{IUt}{(x_i - x_f)V} \quad (5.6)$$

Avec ;

I : Intensité du courant (A) ;

U : Voltage (volt) ;

t : Temps d'électrolyse (h) ;

V : Volume (L) ;

X_i : Concentration initiale en ions fluorures (g/L) ;

X_f : Concentration finale en ions fluorures (g/L).

L'effet de la densité de courant sur CEES et le taux d'abattement des ions fluorures est représenté sur la figure 5.5.

Les résultats de la figure 5.5 révèlent que lorsque la densité de courant passe de 18,51 A/m² à 27,77 A/m², le taux d'abattement des fluorures passe de 84,47% à 91,03%, respectivement, de plus la CEES correspondante augmente légèrement. Par ailleurs, quand la densité de courant passe de 27,77 A/m² à 37,03 A/m², une augmentation considérable la CEES est enregistrée.

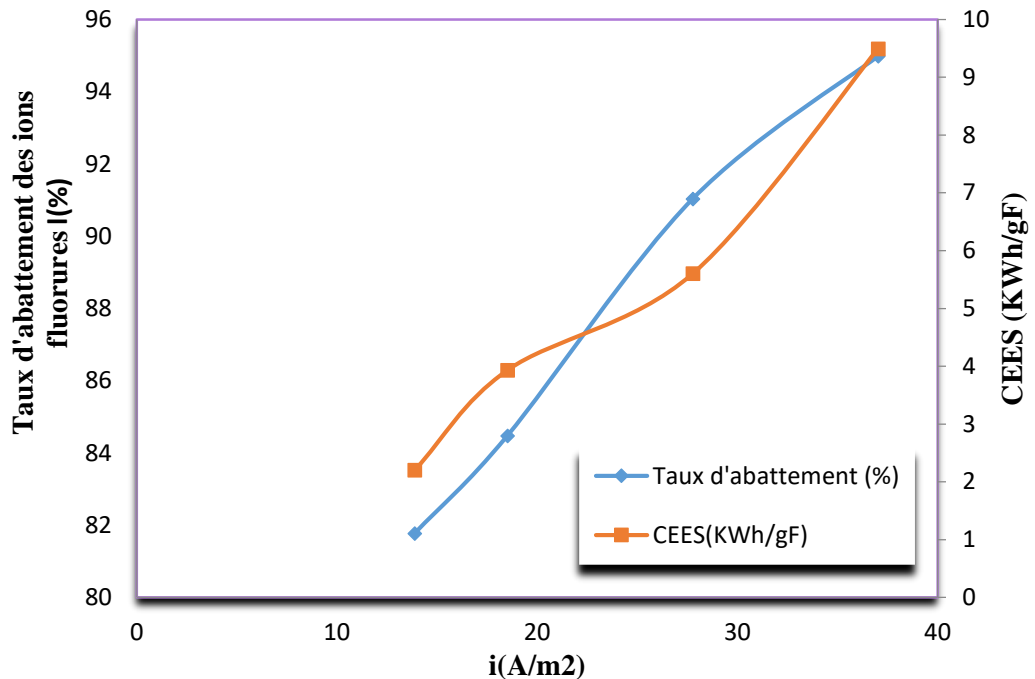


Figure 5.5 : Effet de la densité de courant sur CEES et le taux d'abattement des ions fluorures. $[F^-]_0 = 100$ mg/L, pH =7, $t = 60$ min, NaCl = 0,5g/L.

Lorsque des densités de courant élevées sont appliquées, l'efficacité d'élimination de fluorure est proportionnelle. Cependant, davantage de boues sont également produites en raison de la vitesse de dissolution élevée de l'anode en aluminium. De ce fait le coût du processus de traitement accroît [111].

Pour un processus économiquement rentable, il est nécessaire d'optimiser le coût du processus de traitement par rapport à la densité de courant de manière à obtenir un pourcentage élevé d'élimination avec un coût de traitement minimal.

Des résultats obtenus des expériences précédentes, il a été conclu que la densité de courant de 27,77 A / m² ($I = 150$ mA) fournit les conditions optimales pour l'efficacité d'élimination des ions fluorures (taux d'élimination de 91,03% et 5,5 (kWh/kg F) de CEES) et sera retenue par la suite.

5.2.7. Influence de la distance inter- électrodes

L'espacement entre les électrodes a une influence sur le voltage nécessaire au passage du courant à travers des électrodes. De plus, l'intervalle entre électrodes définit le temps de de traitement afin d'atteindre un rendement d'EC souhaitable. Pour un agencement complexe d'électrodes, la distance inter-électrodes détermine également le nombre d'électrodes à placer dans la cellule d'électrocoagulation, une fois son volume défini [146].

L'étude de l'influence de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de défluoruration a été menée pour trois distances 1 cm, 1,5 cm et 2 cm toute en fixant les autres paramètres à savoir : la densité de courant, la concentration initiale en fluorure et le temps d'électrolyse. Ces valeurs ont été choisies pour des raisons pratiques, en effet des distances inférieures à 1 cm sont difficiles à réaliser sur le réacteur. Les valeurs supérieures à 2 cm ne seraient pas intéressantes, due la résistance ohmique élevée. Une étude entreprise par Yu et al., démontre que plus l'espacement entre les électrodes est accru, plus la consommation énergétique est importante et plus il est faible, meilleur est l'enlèvement du polluant [147]. Toutefois, une faible distance inter-électrodes peut accroître fortement la densité de courant et induire un court-circuit [148]. Les résultats des essais sont portés sur la figure 5.6.

D'après la figure 5.6 le taux d'élimination des ions fluorures (défluoruration) passe de 86 % à 89 %, pour un temps égale à 50 min lorsque la distance entre les électrodes est augmentée de 1 à 1,5 cm, au-delà il est presque semblable. D'autre part lorsque la distance entre les électrodes est augmentée de 1,5 cm à 2 mm une diminution de l'efficacité de 89 % à 82 % a été observée pour le même temps.

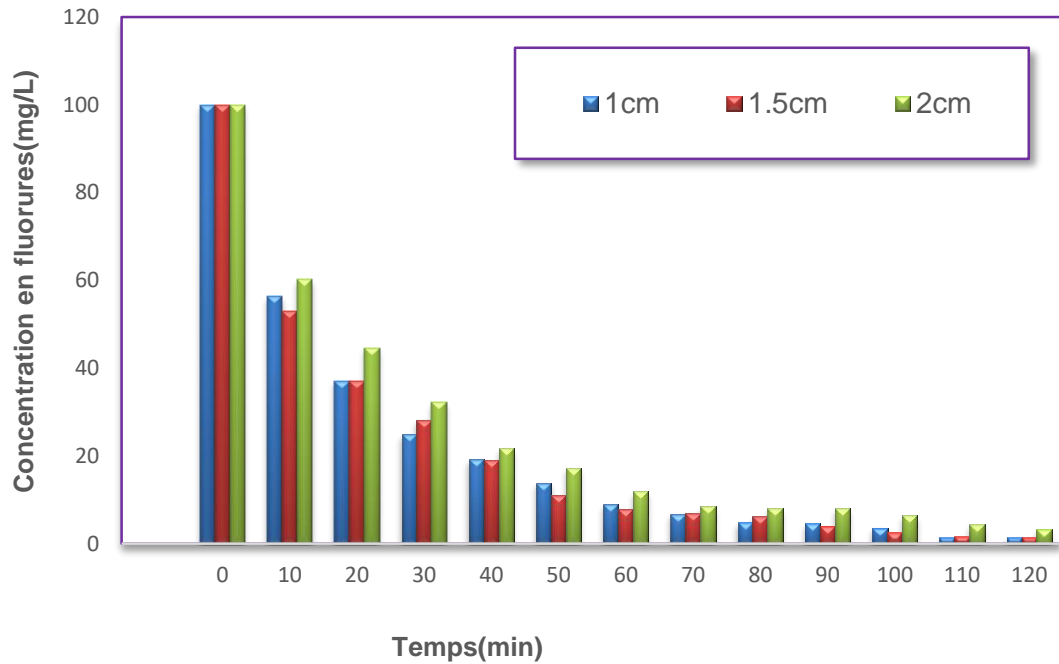


Figure 5.6 : Effet de la distance inter-électrodes sur la cinétique d'abattement des fluorures.

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, i = 27,77 \text{ A/m}^2, \text{NaCl} = 0,5\text{g/L pH} = 7.$$

Selon la loi d'Ohm, la quantité de courant électrique à travers un conducteur métallique dans un circuit est directement proportionnelle à la tension appliquée à travers elle, pour une température donnée. Cette relation peut être exprimée comme suit [34] :

$$V = IR \quad (5.7)$$

La chute de tension ohmique ou chute IR peut avoir une influence significative sur les mesures électrochimiques. La chute de tension ohmique est la chute de tension due à la résistance de la solution. La variation de la chute est régie par l'équation [149] :

$$IR = I \cdot d \cdot A \cdot K \quad (5.8)$$

Où :

I : Intensité de courant (A)

d : Distance entre l'anode et la cathode (m)

A : Surface active de l'anode (m²)

κ : Conductivité spécifique (mS/m)

Les augmentations de perte ohmiques inhibent la vitesse d'oxydation anodique. Lorsque le taux d'oxydation anodique diminue, le nombre de cations à l'anode diminue également. Ces cations sont responsables de la formation du coagulant. Par conséquent, pour une distance inter-électrodes élevée, le taux d'agrégation des particules en suspension ainsi que l'adsorption des contaminants diminue [115]. Ceci peut expliquer les résultats obtenus. Il se trouve ainsi que la distance 1 cm entre l'anode et la cathode, permet d'avoir une consommation d'énergie acceptable et également une efficacité de séparation désirée, elle sera donc choisie pour la suite de l'étude. Cette distance (1cm) est celle qui est généralement recommandée par plusieurs auteurs [30, 150, 111].

5.2.8. Effet de la surface active

Il existe une relation directe entre l'efficacité de l'élimination et le nombre total d'électrodes. L'efficacité de dépollution par EC est d'autant plus grande que la surface des électrodes est grande et cela pour une meilleure distribution de coagulant généré électrochimiquement [45,151]. Plusieurs Auteurs [114,122, 152], ont montré qu'il est plus efficace d'opérer avec un réacteur à électrodes bipolaires (BP) qu'avec un réacteur à électrodes monopolaires (MP). De ce fait, tous les essais ont été réalisés en mode bipolaire.

Afin d'optimiser les paramètres les plus importants influençant le bon fonctionnement de l'électrocoagulation bipolaire ECB, l'étude de l'efficacité du processus d'électrocoagulation sur l'élimination des ions fluorures a été réalisé en variant le nombre des plaques d'aluminium (électrodes sacrificielles). Les électrodes supplémentaires sont placées entre les deux électrodes monopolaires et celles-ci se trouvent être les seules connectées à la source de courant. Les résultats des tests sont représentés dans la figure 5.7.

La figure 5.7 montre que l'augmentation du nombre de plaques d'aluminium (électrodes), conduit à une amélioration de l'élimination des ions fluorures.

L'allure des courbes présente un comportement similaire pour lequel au bout de 60 minutes nous obtenons un taux d'abattement supérieur à 96% pour les nombres d'électrodes 4, 5 et 6. Par contre, pour le nombre 3 il est de 91,03%. Cela est dû au

fait que dans les conditions d'électrolyse étudiées la quantité d'espèces coagulantes à base d'aluminium libérée est importante. Le graphique en encart de la figure 5.7 montre la relation entre le coût de fonctionnement et le nombre d'électrodes. Plus élevé est le nombre de plaques d'aluminium, plus élevée est le coût et de la consommation énergétique.

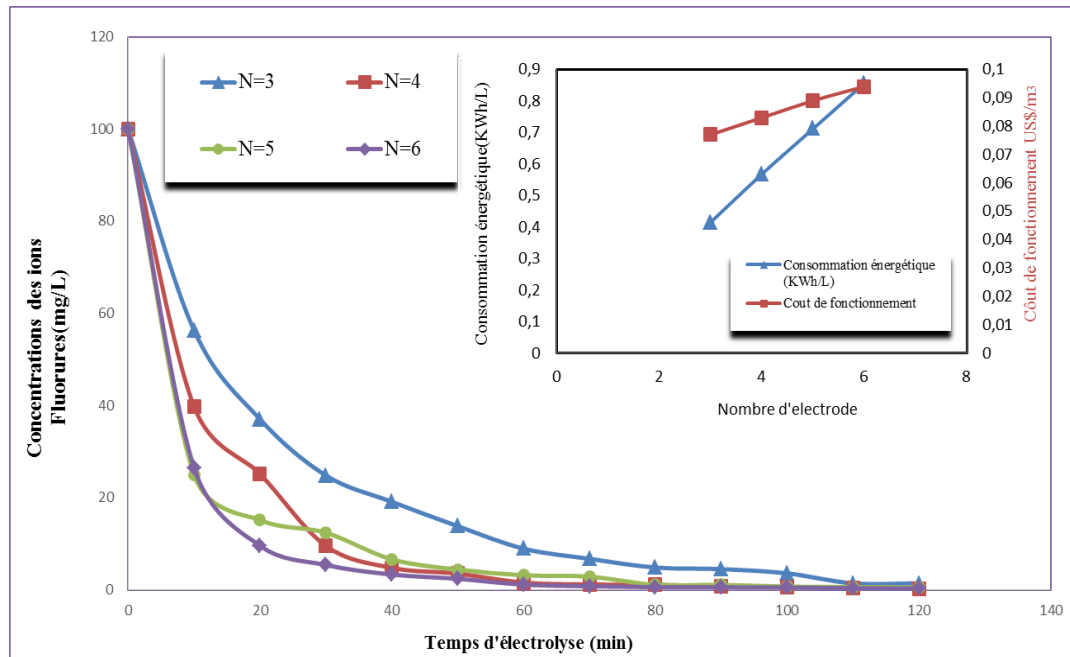


Figure 5.7 : Effet de la surface active sur la cinétique de l'électrocoagulation

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, i = 27.77 \text{ A/m}^2, \text{pH} = 7.$$

De ces observations le nombre de 3 a été adopté pour le reste du travail.

5.2.9. Effet du pH initial

Dans la plupart des ouvrages traitant le traitement électrochimique des eaux usées, le pH initial est considéré comme un facteur clé. Il influe fortement sur la performance du procédé d'électrocoagulation car il affecte la conductivité de la solution, le potentiel zêta et la dissolution anodique [93]. Le pH détermine les propriétés physico-chimiques des espèces dans la solution [153]. L'efficacité maximale d'élimination des polluants est obtenue à un pH de solution optimal en fonction de la nature des polluants, en plus, la précipitation d'un polluant commence à un pH particulier [131]. Dans cette partie, le pH initial a été étudié dans la gamme

4 à 9 pour déterminer son effet sur l'élimination des ions fluorures, et cela en maintenant la concentration initiale de fluorure, le courant appliqué et le temps d'électrolyse constants pour toutes les analyses. Le pH initial a été ajusté avec des solutions de HCl 0.1N et NaOH 0.1N. Les résultats correspondants sont montrés dans les figures 5.8 et 5.9, respectivement.

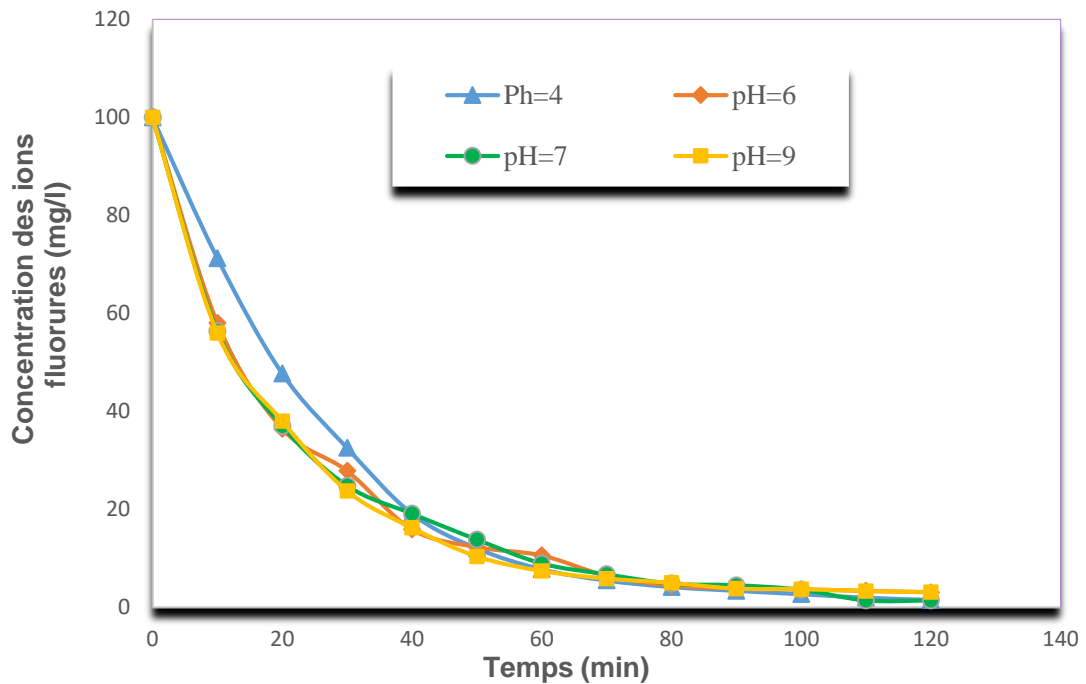


Figure 5.8 : Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation.

En suivant l'évolution de la concentration des ions fluorures sur la figure 5.8, il a été constaté que l'allure des courbes présente un comportement similaire.

Les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination du polluant. Les traitements les plus efficaces sont enregistrés dans l'intervalle des pH 4 à 7 ou un taux d'abattement de 98,44% et 98,75% est enregistré respectivement ; en effet dans cette gamme, l'aluminium se trouve majoritairement sous forme d'hydroxydes et la formation des complexes fluoroaluminium est favorisée.

Il convient de mentionner que, pour toutes les valeurs de pH étudiées, les concentrations finales correspondantes en fluorure sont inférieures à la limite de rejet (15 mg/L) après 50 min d'électrolyse.

Le procédé d'électrocoagulation dépend fortement du pH de la solution, il affecte la spéciation de l'aluminium qui a une influence significative sur le mécanisme de défluoruration [45]. Il est considéré comme un facteur critique pour la formation d'hydroxyde amphotère : $(Al(OH)_3)$ qui est responsable de la formation des floccs.

De nombreux auteurs ont montré que l'élimination du fluorure la plus efficace se produisait lorsque le pH initial de la solution était compris entre 5 et 8. Les auteurs ont également découvert que, pour une valeur ≥ 9 , l'efficacité d'élimination du fluorure était réduite en raison de la formation d'espèces solubles telles qu' $Al(OH)_4$. Le $Al(OH)_4$ est connu pour être un coagulant faible très soluble car il porte une charge négative et ne pourra pas déstabiliser les colloïdes [93].

La valeur du pH initiale retenue est de 7 relative à une performance maximale de l'EC utilisant des anodes en aluminium. En effet, ce pH retenu est conforté par les résultats des différents travaux [10, 105, 154]. Par ailleurs, ce choix est justifié par le diagramme de solubilité (Figure I.9). Les floccs de précipités de $Al(OH)_3(s)$ ont de grandes surfaces qui sont utiles pour une séquestration rapide de composés inorganiques solubles et le piégeage de particules colloïdales [153]. On peut conclure que l'hydroxyde d'aluminium est le principal responsable de l'élimination du fluorure.

5.2.10. Effet de la concentration initiale en fluorure

Afin d'examiner l'influence de la concentration initiale de fluorure sur le processus de défluoruration, des solutions de fluorure présentant différentes concentrations initiales 30, 50 et 100 mg/L ont été étudiées. Les expériences ont été menées à la même densité de courant.

Les résultats obtenus (figure 5.9) indiquent que les différentes concentrations en fluorures donnent des cinétiques qui évoluent de manières assez semblables, l'allure de ces courbes est similaire pour les différentes teneurs en fluorures, la cinétique d'abattement est d'autant plus importante que la concentration initiale est faible. Quoique le traitement de solutions de plus en plus chargées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre la norme admissible des rejets.

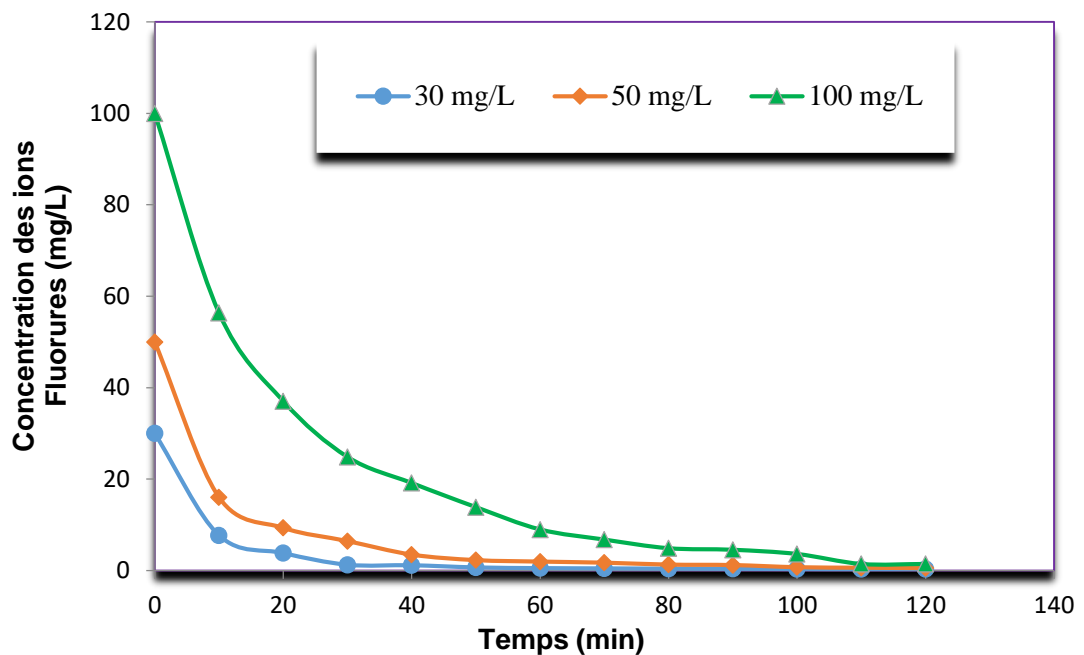


Figure 5.9 : Élimination du fluorure à différentes concentrations initiales.
 $i = 27,77 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 7$.

Pour permettre d'avoir une meilleure lisibilité des résultats et de mettre en évidence le ralentissement causé par les concentrations élevées en fluorures, nous avons porté sur la figure 5.10, l'évolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur de 15 mg/L (t_{va}) en fonction des concentrations initiales.

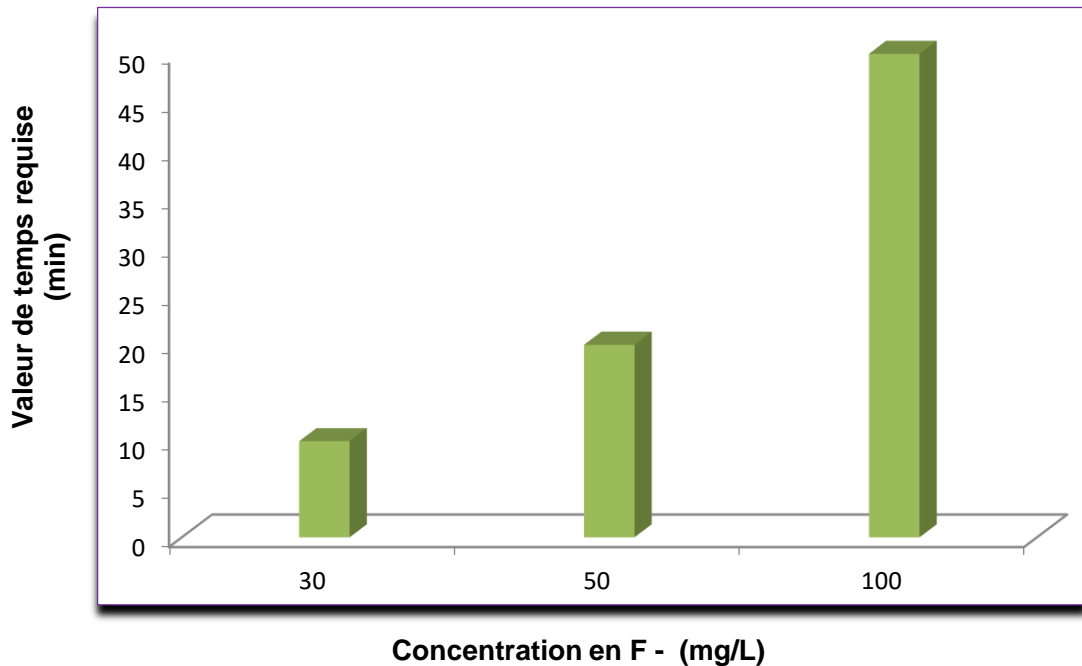


Figure 5.10 : Evolution du temps nécessaire en fonction de la concentration initiale
 $i = 27,77 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 7$, $\text{NaCl} = 0,5\text{g/L}$.

D'après ce graphique, il semblerait que le temps nécessaire t_{va} soit influencé par sa concentration initiale. L'une des voies prédominantes d'élimination des polluants par le procédé d'EC est l'adsorption de molécules de polluants sur les floccs d'hydroxydes métalliques fraîchement produits [110 ,155]. Selon la loi de Faraday (Eq. 5.1), un nombre constant d'ions de la coagulation est libéré de l'anode sacrificielle pour le même temps d'électrolyse et la même densité de courant. En conséquence, la même quantité de floccs d'hydroxyde d'aluminium (coagulants) a été produite dans la solution [110]. De ce fait les floccs formés, à des concentrations élevées en fluorure, ne sont pas suffisants pour absorber tous les ions fluorures pour le même temps d'électrolyse.

Il s'en suit, et d'après les résultats qu'une concentration initiale plus élevée en fluor nécessite un courant plus élevé pour améliorer l'efficacité de la défluoration.

5.2.11. Effet du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est un facteur important qui détermine la quantité de Al^{3+} et OH^- produite. Au fur et à mesure que la durée d'électrolyse augmente, la

quantité d' Al^{3+} générée électriquement augmente, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de floccs, constituée d'hydroxydes d'aluminium monomères et polymères insolubles [156]. D'où une amélioration de l'efficacité du traitement. Mais au-delà d'un temps optimal, l'efficacité devient constante [157]. Les efficacités d'élimination de F^- à différents temps d'électrolyse sont représentées sur la figure 5.11. Il a été enregistré qu'une augmentation du temps d'électrolyse de 10 à 60 min permet d'obtenir une baisse de concentration des ions fluorures de 56,36 à 8,97 mg/L. Un taux d'abattement de l'ordre de 92 % est obtenu au bout d'une heure de traitement, puis augmente progressivement avec le temps de l'opération.

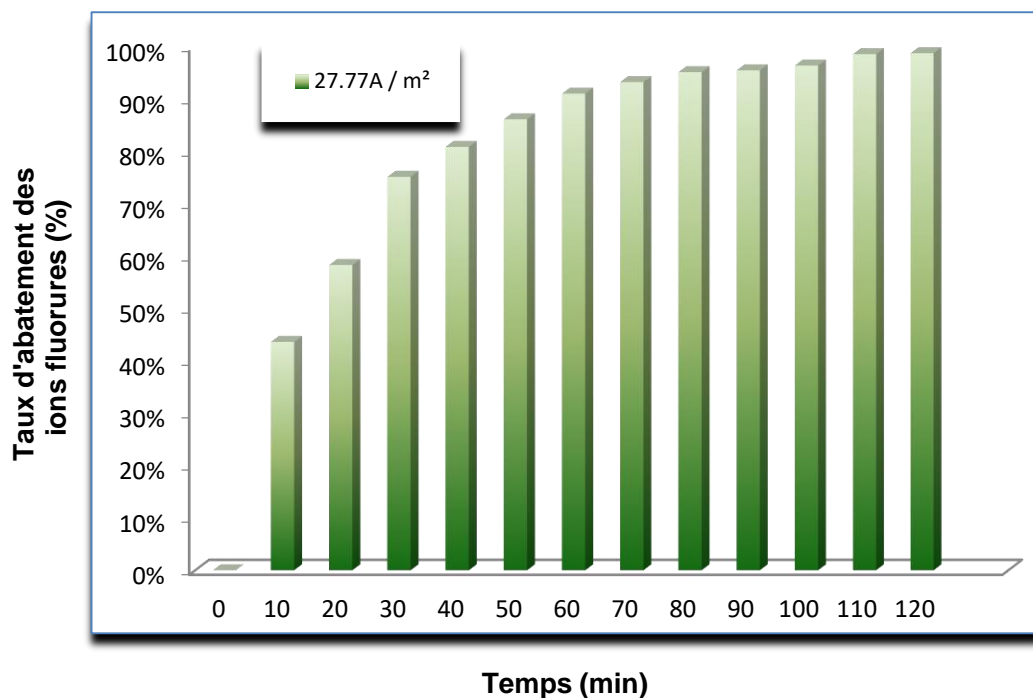


Figure 5.11 Taux d'élimination des ions fluorures en fonction du temps d'électrolyse
 $[\text{F}^-] = 100 \text{ mg/L}$, $i = 27,77 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 7$, $\text{NaCl} = 0,5 \text{ g/L}$.

Le temps d'électrolyse a un impact négatif sur le coût du traitement en raison de l'augmentation de la consommation d'énergie et d'électrodes [29]. Au fur et à mesure que le temps augmente, la dissolution du métal due à l'oxydation anodique augmente. Par conséquent, la consommation d'énergie et les coûts d'exploitation sont plus élevés. De ce fait, le temps d'électrolyse joue un rôle important dans le choix des conditions de fonctionnement du processus.

5.2.12. Effet de la concentration de NaCl

L'élimination du fluorure dépend également de la conductivité spécifique de la solution. Dans la présente étude, le NaCl a été choisi comme électrolyte de soutien en raison de son prix avantageux et de sa faible toxicité. L'effet de diverses concentrations de NaCl sur l'élimination du fluorure est illustré à la figure 5.12

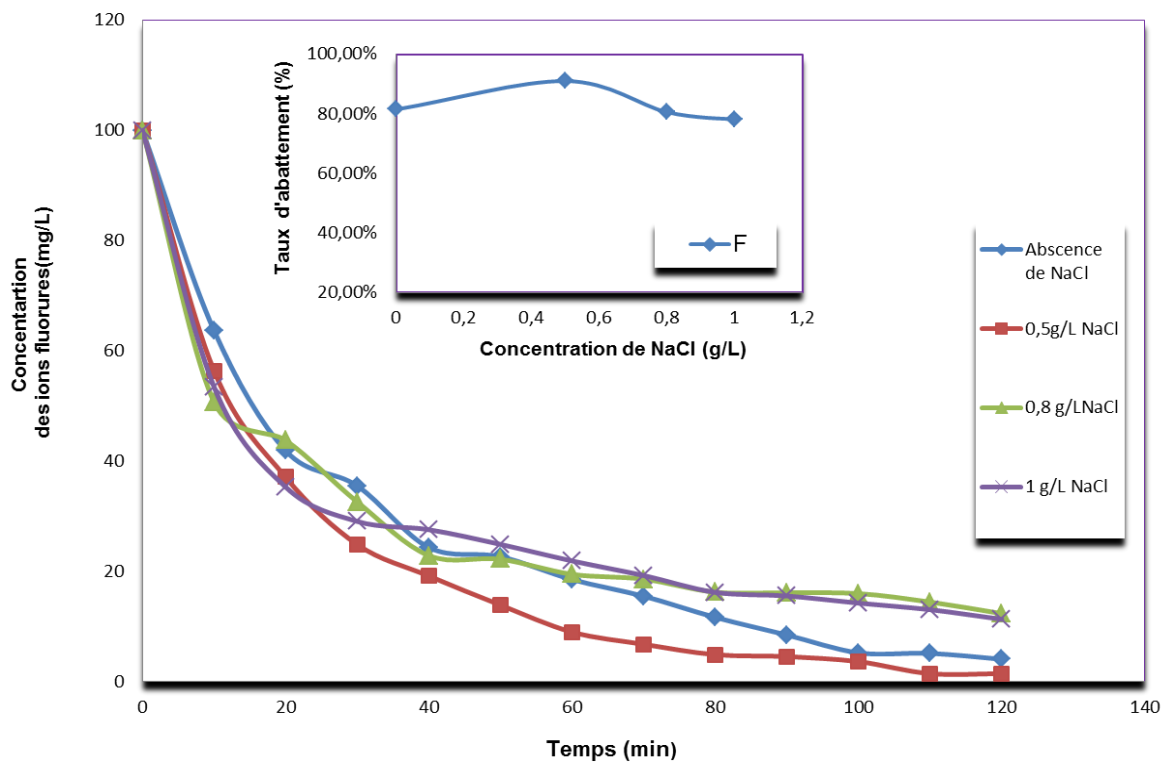


Figure 5. 12 : Effet de la concentration de l'électrolyte sur la cinétique de l'EC (a) et le Rendement d'efficacité (b).

$$[F^-]_0 = 100 \text{ mg/L}, i = 27,77 \text{ A/m}^2, \text{pH}=7.$$

A la lecture de la figure 5.12, les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la concentration de NaCl entraîne une augmentation d'élimination des ions fluorures jusqu'à une certaine limite au-dessus de laquelle la performance du processus de défluoration est réduite. Pour une heure de traitement, le pourcentage d'élimination de fluorure augmente de 81,51 % à 91,03%, après ajout d'une concentration en NaCl égale à 0,5 g/L.

L'ajout d'ions chlorures facilite le passage du courant électrique en augmentant la conductivité de la solution et provoque également la rupture des films passifs

d'électrodes en aluminium [111]. Il permet une plus grande dissolution de l'anode en aluminium en solution, augmentant ainsi l'élimination du fluorure [111].

En revanche, dans le cas d'une concentration élevée en NaCl (0,8 et 1g/L), le taux d'abattement de défluoration diminue. Cela suggère vraisemblablement un effet d'une adsorption compétitif entre Cl^- et F^- en particulier en présence d'une concentration élevée en Chlorure de sodium [111]. La concentration en NaCl à environ 0,5 g/L, l'efficacité d'élimination des polluants par EC est à son Maximum. D'autre part, une augmentation au-delà de cette valeur de la concentration en NaCl provoque une diminution substantielle des performances de l'électrocoagulation. En effet, plusieurs auteurs sont arrivés à la même conclusion [122, 153].

Afin de garantir un fonctionnement normal du procédé d'EC dans le traitement des eaux usées, il est recommandé que 20% des anions présents soient du Cl^- [158]. Néanmoins, il existe des contraintes en matière d'augmentation de la conductivité dans le traitement des eaux usées et en particulier du traitement de l'eau potable. Pour le traitement des eaux usées, en plus d'une pollution secondaire qui pourrait être produite par une augmentation de la conductivité, il existe des normes à respecter, selon que les eaux usées traitées sont consacrées soit à la réutilisation, soit à un écosystème [92].

La concentration en NaCl de 0,5 g/L donne le meilleur résultat parmi les valeurs étudiées, est considérée dans cette étude comme optimale.

5.3. Application de l'électrocoagulation sur un rejet réel

Après des expériences menées sur des solutions synthétiques, l'élimination des ions fluorures dans un réacteur bipolaire d'électrocoagulation précédemment présentée, est appliquée à un effluent industriel provenant de l'activité de traitement de surface des plaquettes de silicium précisément la désoxydation à l'aide de l'acide fluorhydrique HF, pour un temps égale à 60 minutes. Nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes pour le traitement du rejet fluoré :

- ✓ Densité de courant ($27,77 \text{ A/m}^2$) ;
- ✓ $\text{pH}=7$;
- ✓ Nombre d'électrodes en aluminium (3) ;
- ✓ Distance inter-électrodes (1 cm) ;
- ✓ Temps de traitement (60min) ;
- ✓ Volume (1,5L).
- ✓ Concentration en NaCl égale à $0,5 \text{ g/L}$

La figure 5.13 démontre que les normes de rejet en ions fluorures sont obtenues pour un temps similaire avec une légère différence dans les concentrations à celui obtenu lors de l'utilisation d'une solution synthétique. Cette différence peut être expliquée par la coexistence d'anions qui entrent en compétition avec les ions fluorures.

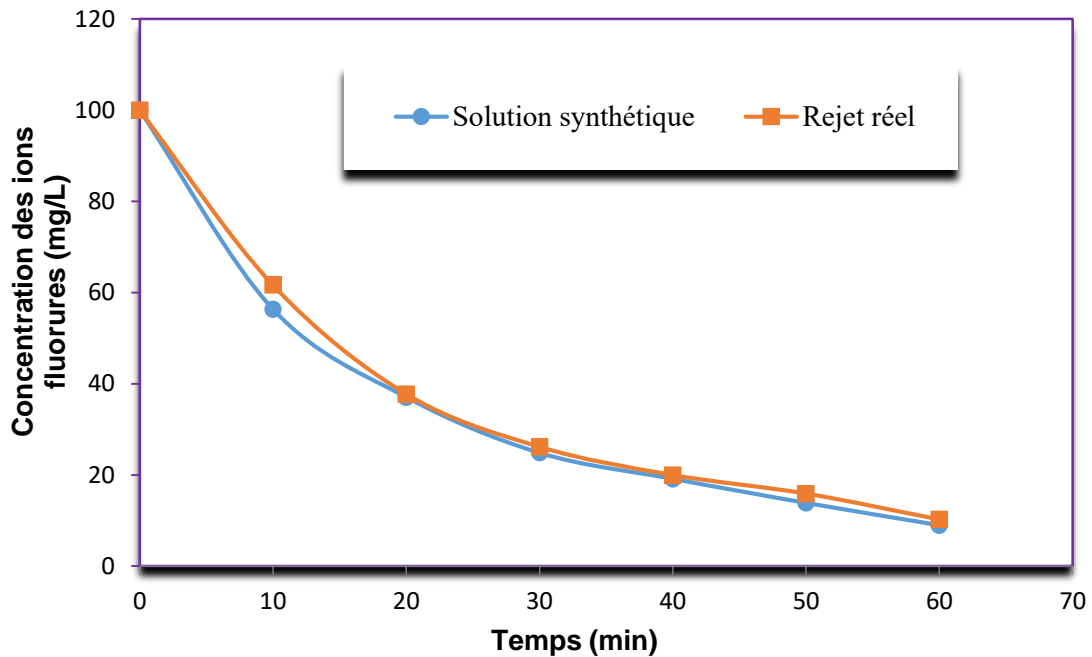


Figure 5. 13 : Elimination des ions fluorures par EC dans le cas d'un rejet réel et synthétique

Le Tableau 5.2 résume l'ensemble des caractéristiques du rejet réel avant et après traitement par électrocoagulation.

Tableau 5.2 : Caractéristiques de l'effluent avant et après 90 min d'électrocoagulation

Paramètre	Valeur avant EC	Valeur après EC
[F ⁻](mg/L)	100	4,53
pH	7	8,5
Conductivité (mS/cm)	1.15	0,92
DCO ;(mgO ₂ /L)	107	92
Aspect	Incolore	Incolore

Une augmentation du pH de 7 à 8,5 à la fin du traitement a été observée. Cette augmentation du pH est due à la formation des anions hydroxydes OH⁻ à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau selon la réaction :



Dans le procédé d'électrocoagulation, le pH de la solution augmente avec le temps en raison de l'évolution de l'hydrogène et cette évolution est principalement dépendante du courant.

5.4. Caractérisation des boues

Les traitements par les procédés électrochimiques produisent de faibles quantités de boues que les procédés de coagulation chimique classiques, ce qui représente un avantage pour notre étude. Néanmoins, c'est un facteur important à prendre en compte dans le processus de l'EC car il cause un problème de génération de déchets solides. Les caractéristiques des boues générées de l'EC dépendent des caractéristiques des eaux usées traitées et du type d'électrode utilisé [159].

Afin de définir la composition et la structure des boues générées lors de cette étude des analyses par MEB-EDX, FTIR-ATR, DRX ont été réalisées.

5.4 .1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB-EDX des boues a été réalisée pour connaître la morphologie et la composition élémentaire des boues. La production de boues dans le processus de l'EC est proportionnelle à la densité de courant et à la durée de fonctionnement, y compris les caractéristiques des eaux usées [160]. Les images MEB (a) et (b) de la figure 5.14 montre la morphologie du précipité produit par le processus d'électrocoagulation pour des densités de courant de $27,77 \text{ A/m}^2$ et $37,03 \text{ A/m}^2$ à différents grossissements.

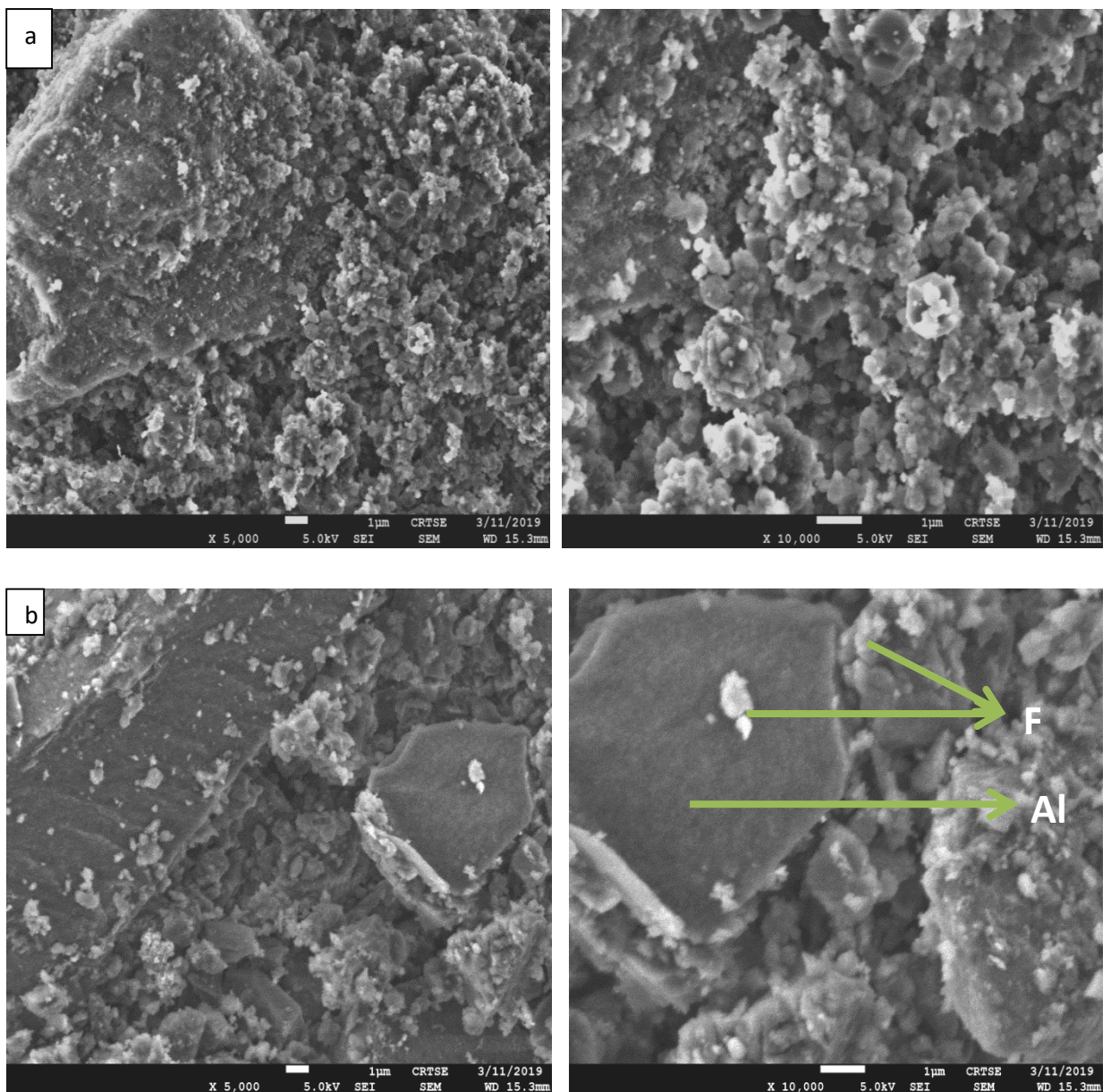
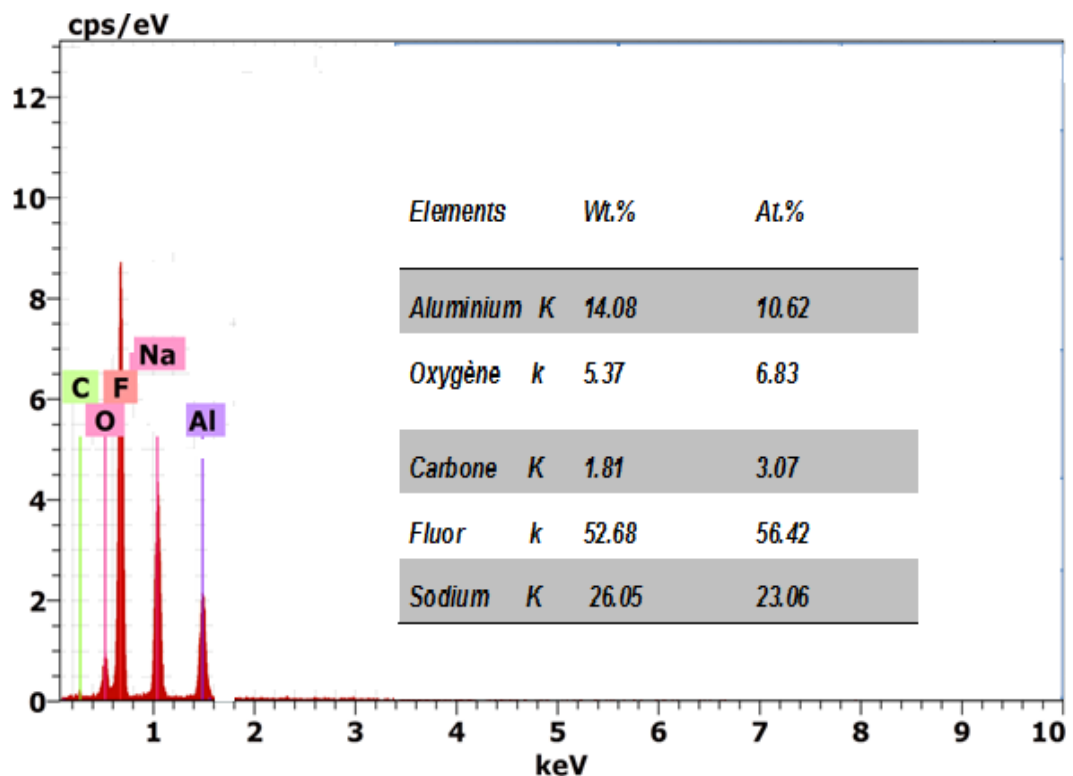


Figure 5.14 : Visualisation par MEB des floccs récupérés Apres EC
 $i = 27,77 \text{ A/m}^2$, (b) $i = 37,03 \text{ A/m}^2$, $[\text{F}^-]_0 = 100 \text{ mg / L}$, $\text{pH} = 7$.

La figure 5.14 (a) montre deux aspects morphologiques différents pour une densité de courant de $27,77 \text{ A/m}^2$. On observe des grains agglomérés de différentes tailles sous formes choux fleurs qui sont attribués majoritairement au fluor et des grains cristallisés attribués à l'aluminium. En augmentant la densité de $27,77 \text{ A/m}^2$ à $37,03 \text{ A/m}^2$ (figure 5.15 (b)), la morphologie de la boue a complètement changé et cela est dû à la différence de quantité d'aluminium dissoute au cours du processus.

Les résultats du spectre EDX sur la figure 5.15 (a), (b) et dans les tableaux complémentaires ont confirmé la présence de F retiré ($56,42 \text{ At}\%$, $i=27,77 \text{ A/m}^2$) de la solution traitée. Les autres éléments détectés dans les boues proviennent de l'adsorption des électrolytes conducteurs, des produits chimiques utilisés dans les expériences et des impuretés résiduelles des électrodes en Al.

Sur la base du résultat MEB - EDX, il a été déterminé que le fluorure, le sodium et l'aluminium constituaient la principale composante de la boue générée par le traitement électrochimique des rejets fluorés.



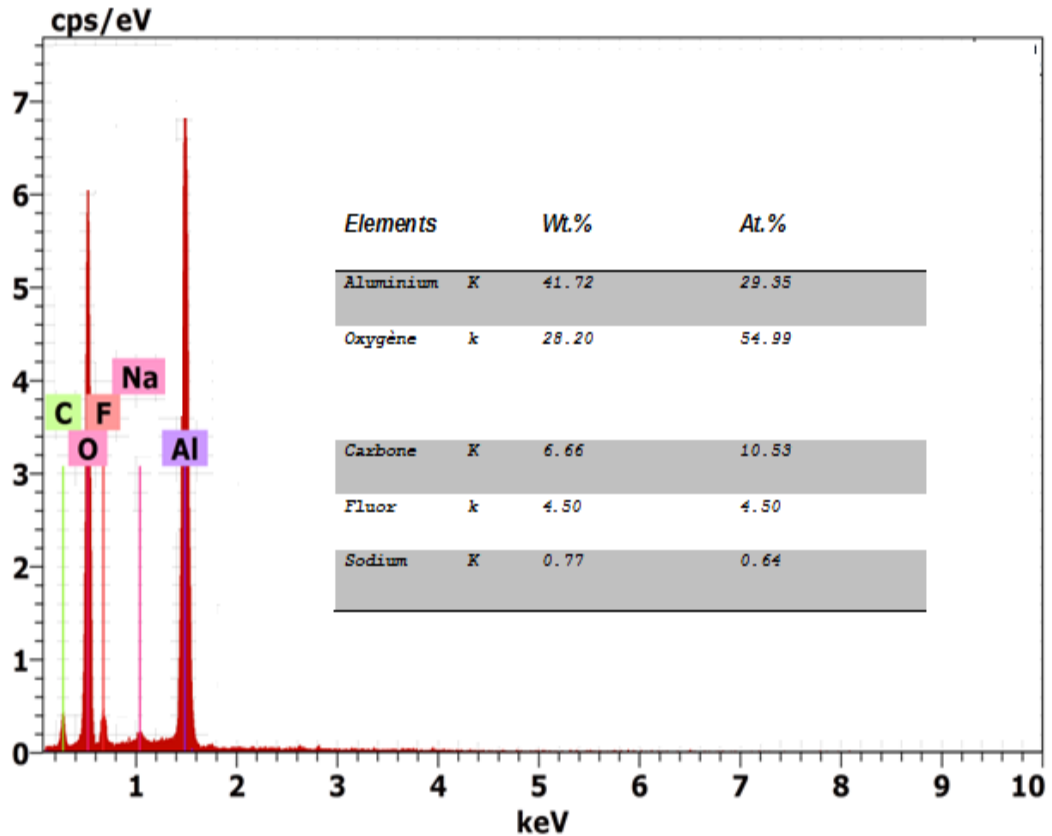


Figure 5.15 : Spectres EDX des floes récupérés après EC
(a) $i = 27,77 \text{ A/m}^2$, (b) $i = 37,03 \text{ A/m}^2$.

5.4.2. Analyse infrarouge du précipité

Des analyses FTIR-ATR allant de 450 à 4000 cm^{-1} ont été effectuées pour analyser les liaisons chimiques des floes obtenus ($27,77 \text{ A/m}^2$, $t = 120 \text{ min}$). En se référant à la figure 5.16, l'analyse spectrale infrarouge du processus de défluoration a montré une large bande entre 3600 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} attribuée à la vibration du groupe hydroxyle (O-H). Les pics de la région $700\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ correspondaient aux modes d'étirement et de flexion de Al-O [161]. Les pics situés à 551 cm^{-1} sont attribués à la limite (Al - F). La bande à 1642 cm^{-1} correspond à la déformation O-H. Cette analyse a confirmé que les fluorures étaient piégés par l'hydroxyde d'aluminium lors de l'électrocoagulation.

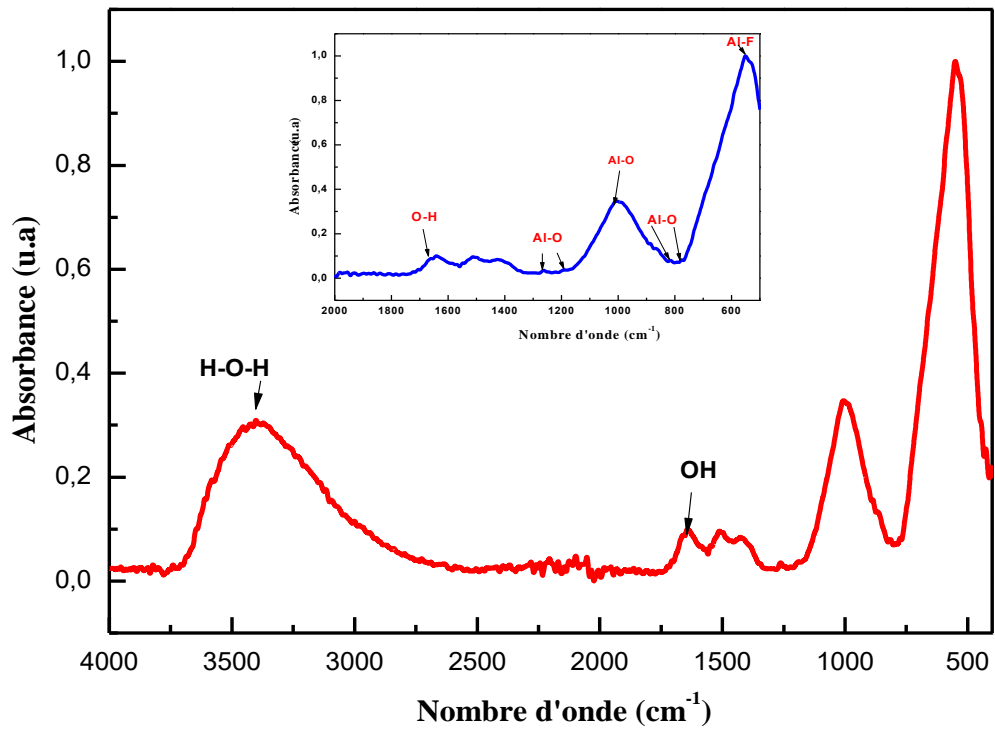


Figure 5.16 : Spectre infrarouge des éléments présents dans le précipité.

Le spectre FTIR-ATR confirme que le fluorure est éliminé par remplacement d'un groupe hydroxyle.

5.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour confirmer le mécanisme d'élimination du fluorure, nous avons procédé à une analyse de diffraction des rayons X (DRX). Comme on le voit sur la figure 5.17, les pics les plus forts apparus sont attribués à la cryolite Na_3AlF_6 . Ces pics de diffraction très fins et étendue indique que la phase est bien cristalline.

Comme mentionné en 2.15, les ions fluorures forment avec l'aluminium de différents complexes parmi ces derniers, on trouve le AlF_6^{3-} qui réagit avec l'ion sodium pour donner le Na_3AlF_6 avec un $\text{p}K=-27$. La valeur du $\text{p}K$ montre que le composé est très stable, il est aussi très peu soluble ce qui confirme sa présence dans la boue. Ces

observations confirment les hypothèses émises sur les mécanismes de défluoruration par adsorption et complexation [15, 30, 45].

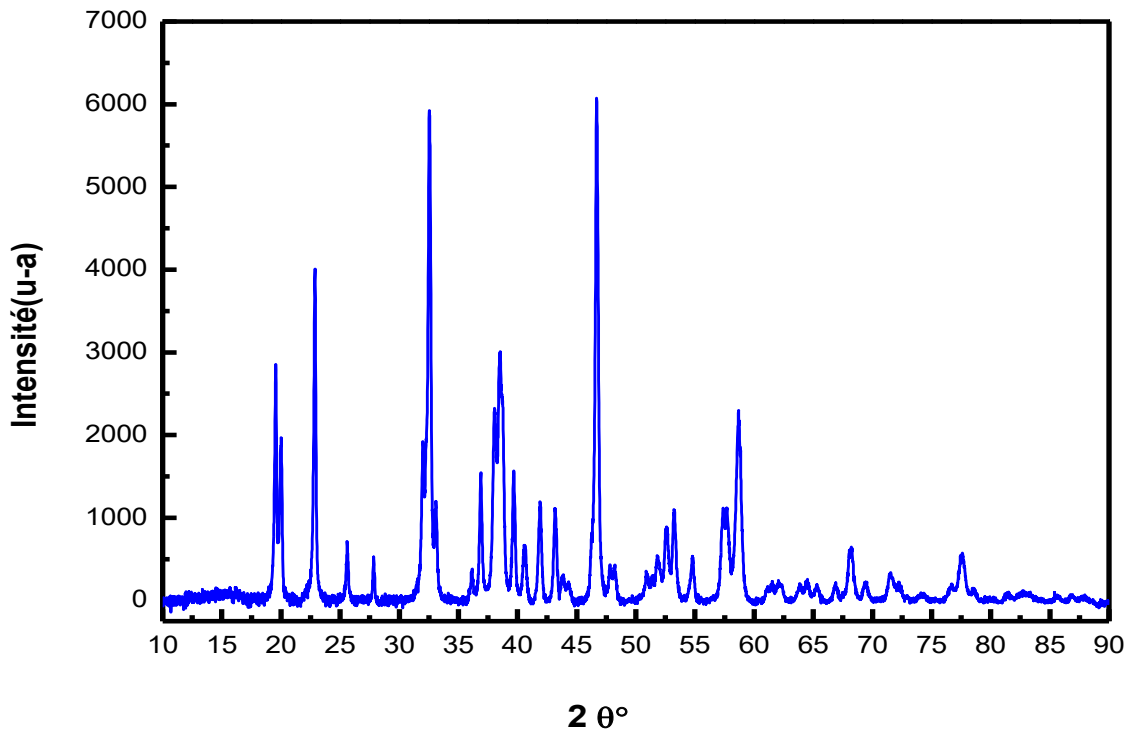


Figure 5.17 : Spectre DRX des éléments présents dans le précipité.

5.5. Evolution de la Concentration de l'Aluminium

La défluoruration par le procédé d'électrocoagulation à l'aide d'électrodes en aluminium génère une quantité d'aluminium qui varie selon le temps d'électrolyse et l'intensité de courant appliquée. L'aluminium est considéré comme un neurotoxique potentiel. Des recherches médicales et des enquêtes épidémiologiques suggèrent que l'aluminium dissous pénétrant dans le sang pourrait causer la maladie d'Alzheimer, la maladie de Lou Gehrig et d'autres formes de démence sénile. Les complexes fluorures d'aluminium augmentent également le risque de développer la maladie d'Alzheimer [128]. Il est donc nécessaire de contrôler la concentration en aluminium dans l'eau traitée.

Les résultats illustrés dans la figure 5.18, montrent l'évolution de la concentration des ions fluorures et de l'aluminium pour un temps d'électrolyse égale à 60 minutes.

Les résultats révèlent qu'après 50 minutes de traitement, la concentration en fluorure dans l'eau résultante est bien dans les normes requises (<15mg/L) par contre la concentration en aluminium est supérieure aux normes autorisées par l'OMS qui est de 5mg/L. Ceci suggère la nécessité d'un traitement supplémentaire pour réduire la teneur en aluminium dans l'eau traitée.

Une filtration suivie d'une décantation de 2h a fait baisser la concentration d'aluminium à 4,75 mg/l.

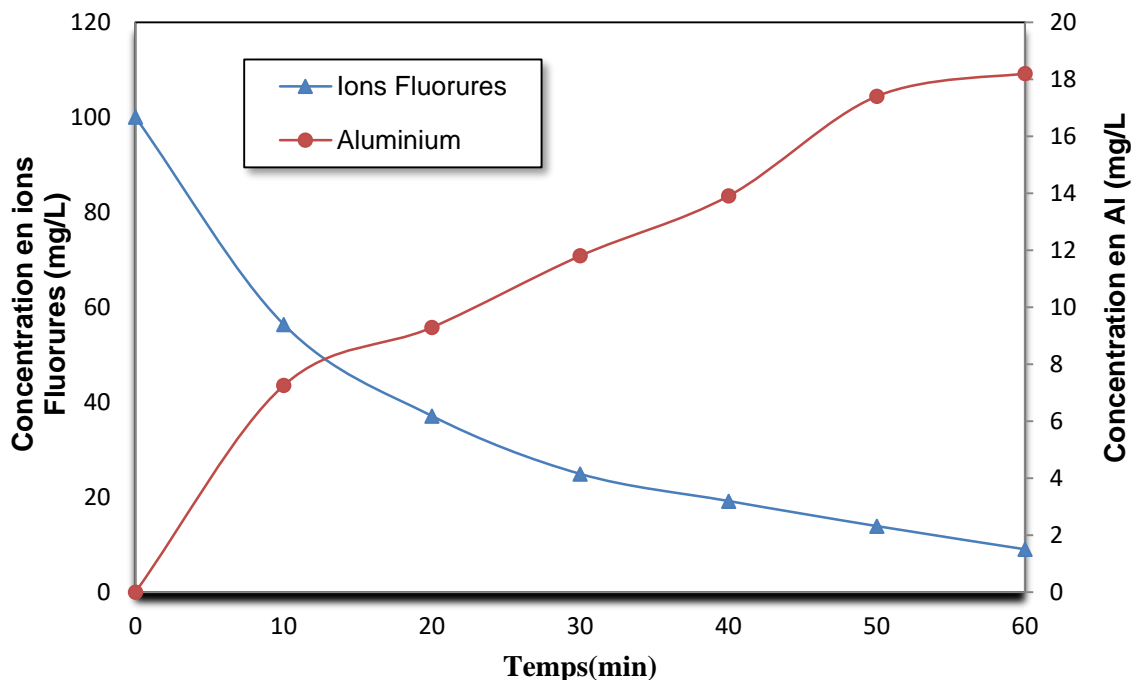


Figure 5.18 : Evolution de la concentration de l'Aluminium après EC.

5.6. Etude économique du procédé d'EC

Le coût de fonctionnement est un paramètre important car il détermine les applications de la méthode de traitement. Par conséquent, dans la présente étude, une étude économique préliminaire a été réalisée pour estimer le coût de fonctionnement du procédé de défluoration par EC.

La consommation d'énergie et la consommation des électrodes consommables sont des paramètres économiques très importants dans le processus

d'électrocoagulation. Comme tous les autres procédés électrolytiques, elles sont prises en considération dans le calcul du coût de fonctionnement, soit en \$ par litre d'effluent traité ou \$ par quantité d'ions fluorures éliminés.

Les autres coûts tels que la main d'œuvre, l'entretien, la déshydratation des boues et autres dispositions sont supposés fixes et ne sont pas inclus dans les calculs [24].

$$\text{Coût opératoire} = x C_{\text{énergie}} + y C_{\text{électrode}} \quad (5.7)$$

Ou $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{électrode}}$ sont la consommation en énergie et en électrode respectivement par quantités d'ions fluorures éliminés ou par litre d'effluent traité, lesquels sont obtenus expérimentalement.

Les variables x et y sont obtenus via le prix du marché Algérien d'Octobre 2018, et il est comme suit :

- x : Prix de l'énergie électrique US \$ 0,039 / kWh,
- y : Prix du matériel de l'électrode 2,17 US \$ / kg pour l'aluminium.

Afin d'enclencher le processus électrolytique de la cellule pour le traitement de l'effluent fluoré généré du processus photovoltaïque, une intensité de courant de 0,15 A est appliquée. Les voltages induits lors du processus électrolytique oscillent légèrement en fonction de la résistance ohmique du système. En moyenne, près de 4,5 Volts sont appliqués lors de ce processus électrochimique. Sachant cela, il est possible de déterminer la consommation énergétique par m³ de la solution traitée nécessaire pour cette unité d'électrocoagulation pour un temps égal à 60 min (Eq 5.8).

$$C_{\text{énergie}} = \frac{UIt(EC)}{V} \quad (5.8)$$

Avec :

- $C_{\text{énergie}}$: La consommation énergétique en kWh /m³ ;
- U : Le voltage dans la cellule en volt (V) ;
- I : Le courant en ampère (A) ;
- t_{EC} : Le temps d'électrocoagulation.

$$\text{Consommation énergétique} = 0,45 \text{ kWh/m}^3$$

D'après l'équation 5.9 on a :

$$C_{\text{électrode}} = \frac{ItM}{nFV} \quad (5.9)$$

$$\text{Consommation d'électrode} = 0,033 \text{ Kg/m}^3$$

La quantité d'aluminium produite, évaluée sur une base expérimentale est donc de 0,0686 g. Il est maintenant possible de comparer cette valeur avec celle calculée théoriquement à partir de la loi de Faraday.

Selon la loi de Faraday, 0,0503 g d'aluminium a été dissout. Cette valeur théorique est bien inférieure à la valeur estimée expérimentalement.

Les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation à 60 min sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5. 3 : Paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation à 60 min

C électrode (Kg/m ³)	0,033
C (kWh /m ³)	0,45
M _{exp} (g)	0,0686
M _{théo} (g)	0,0503
φ (%)	136,3%
Coût opératoire (US \$ /m ³)	0,09

5.7. Recyclage des eaux fluorées

Au vu des résultats obtenus de l'optimisation des paramètres régissant le processus d'EC en mode bipolaire, les densités de courant de 27,77 A/m² et 37,03

A/m^2 ($I= 0,15 A$ et $I=0,2 A$) (Tableau 5.4), offrent une efficacité optimale pour l'élimination des ions fluorures des eaux des bains de rinçage HF. Les concentrations finales répondent aux normes fixées par l'OMS. Un rendement de 92 à 99% a été atteint. En conséquence, elles peuvent être destinées à une réutilisation. Le Tableau 5.4 résume les résultats obtenus pour ces deux densités.

Tableau 5.4 : Paramètres expérimentaux des éliminations des ions fluorures par EC dans leurs conditions optimales.

Temps (min)	Densité de courant (A/m^2)	I (A)	pH du milieu	$[F^-]_0$ (mg/L)	$[F^-]$ finale (mg/L)	Normes OMS (mg/L)	Rendement (%)	Recommandations
60	27,77 37,03	0,15 0,20	7	100	8,97 5,92	15	91,03 94,08	L'eau de rinçage traitée peut être recyclée dans le processus
90	27,77 37,03	0,15 0,20	7	100	4,53 2,2	15	94,08 97,8	//
120	27,77 37,03	0,15 0,20	7	100	1,43 1,14	15	98,57 98,86	//

Les eaux traitées après décantation peuvent être transférées vers la station d'eau ultra pure du CRTSE ou elles subiront un traitement additionnel qui est l'OI après un conditionnement approprié. Le Tableau 5.5 regroupe les résultats de l'optimisation des différents paramètres affectant le processus d'EC, adoptés pour le traitement des eaux de bains de rinçage HF du CRTSE.

Tableau 5.5 : Paramètres considérés pour le traitement des eaux de bains de rinçage par EC.

Paramètre	Valeur
Intensité appliqué (mA)	150
pH de la solution	7
Nombre d'électrodes	3
Distance inter électrode (cm)	1
Dose de NaCl (g/L)	0,5
Température (°C)	22-25
Décantation	1h

La figure 5.19 donne un schéma sur la méthodologie élaborée à suivre pour le traitement et la réutilisation des bains de rinçage HF du CRTSE.

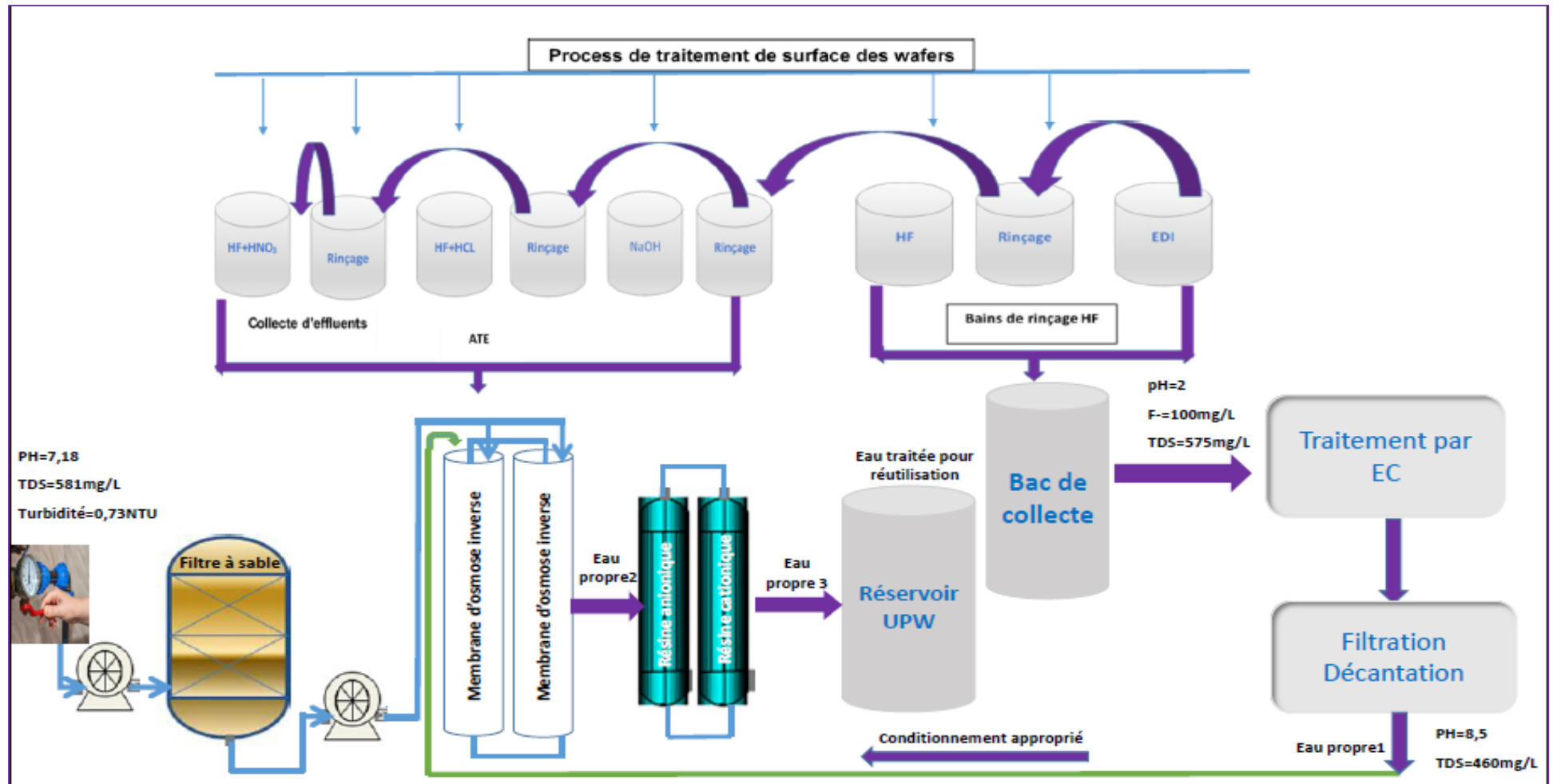


Figure 5.19: Système de traitement et réutilisation des bains de rinçage HF du CRTSE.

CHAPITRE 6

CHAPITRE 6

ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES FLUORURES ET DU SDS PAR ÉLECTROCOAGULATION

6.1. Introduction

Plusieurs Process sont utilisés dans le traitement de surface des plaquettes de silicium utilisées dans la fabrication des cellules solaires. Ces étapes de traitement engendrent des rejets à différents niveaux de contamination qui doivent être traités avant d'être rejetés. Afin d'avoir une surface de plaquette de silicium très propre, des solutions acides sont largement utilisées. Dans le but de minimiser l'adhésion des particules sur la surface des wafers, des tensioactifs tels que le SDS sont ajoutés à ces solutions acides [12].

Le Dodécylsulfate de sodium (SDS) 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 [162]. 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.

Le SDS n'est pas très toxique pour l'homme mais sa toxicité a été déterminée contre les organismes aquatiques [163]. 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 [162]. Certaines autorités environnementales fixent des normes sévères pour les tensioactifs anioniques qui vont de 1 à 4 mg/L pour les eaux résiduaires [164.165].

Plusieurs auteurs ont étudié l'élimination du SDS des eaux usées [75 163.166.167]. L'électrocoagulation s'est avérée efficace pour l'élimination du SDS en présence d'électrodes en fer [9-75].

Dans ce chapitre le traitement des solutions synthétiques contenant du Dodécylsulfate de sodium (SDS) et des ions fluorures (F^-) a été étudié en introduisant des électrodes Al-Fe.

6.2. Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EC

L'objectif des séries d'essais de ce chapitre est d'étudier l'effet des différents paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation afin de déterminer les meilleures conditions de traitement.

6.2.1. Effet de la nature du matériau des électrodes

La sélection du matériau d'électrode approprié est critique car elle détermine les réactions qui auront lieu. Comme mentionné précédemment, les électrodes Al et Fe sont les plus largement utilisées en raison de leur fiabilité et de leurs disponibilités prouvées. L'électrocoagulation s'est avérée efficace pour l'élimination du SDS en utilisant des électrodes en fer [163]. Tandis que l'aluminium donne une meilleure efficacité de défluoruration par rapport à celle du fer [169].

Dans la présente étude la performance d'électrocoagulation a été évaluée avec des électrodes sacrificielles en aluminium et en fer pour l'élimination simultanée des fluorures et du SDS présents dans les eaux de rinçage HF. Différentes configurations des électrodes ont été envisagées pour réaliser les tests d'électrocoagulation et cela en variant le nombre des plaques Al ou Fe du réacteur EC : deux configurations d'électrodes pures : 4Al, 4Fe et 6 configurations d'électrodes, 3Al-1Fe, 2Al-2Fe, 2Fe-2Al, 3Fe-1Al, 1Fe+3Al, Al-3Fe. Les résultats des essais EC sur l'effet du matériau d'électrodes sont portés sur les figures 6.1 et 6.2. Il est clair que l'efficacité du traitement est fortement dépendante du nombre de plaques Al et Fe constituant les électrodes. En utilisant des plaques Al seules (4Al), la concentration finale des fluorures est 0.651 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 ; 4,38 et 28,97mg/L respectivement. Tandis que l'emploi des plaques entièrement en fer donne la valeur la plus élevée de 85,90 mg/L. Par conséquent, plus forte est la présence des composés d'aluminium plus élevée est l'élimination des fluorures. Ceci est dû à l'affinité plus forte des coagulants à base d'aluminium envers les fluorures comparativement à celle du fer. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats d'études précédentes [169.49].

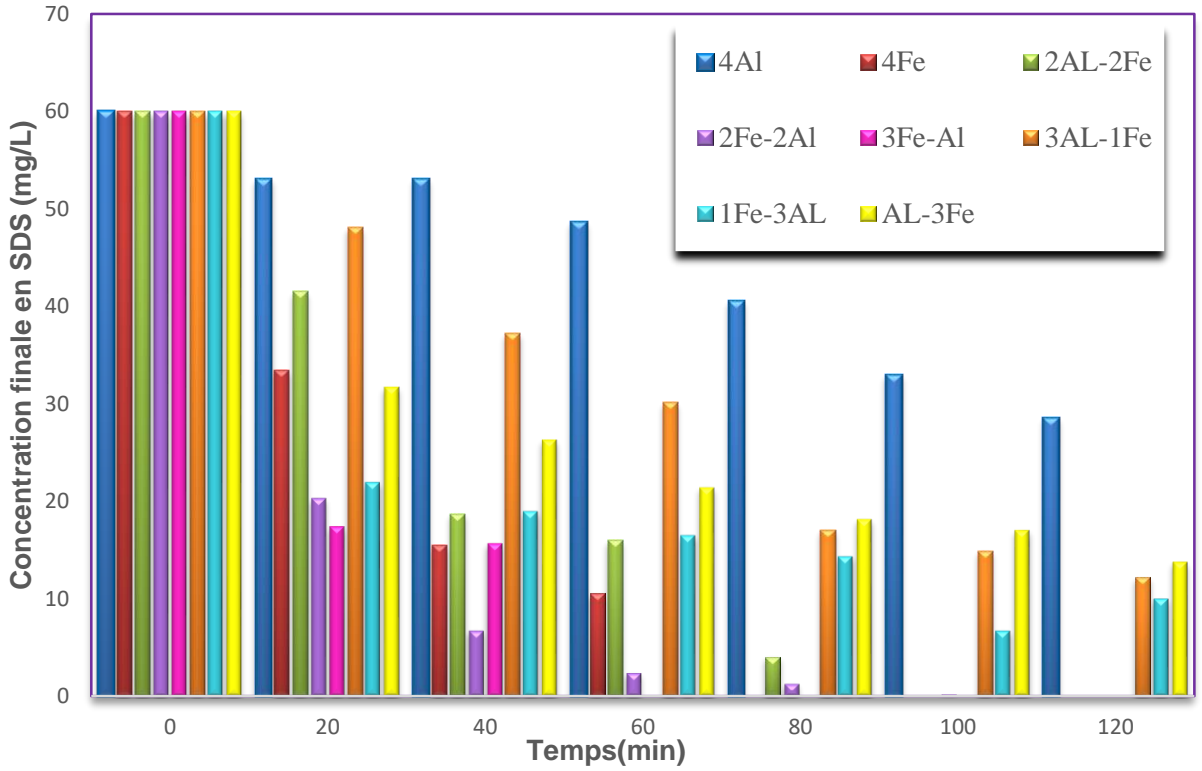


Figure 6.1 : Concentration finale du SDS en fonction de la nature des électrodes.

$[SDS]_0=60\text{mg/L}$, $[F^-]_0=100\text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $i=37,03\text{ A/m}^2$, $t=120\text{min}$.

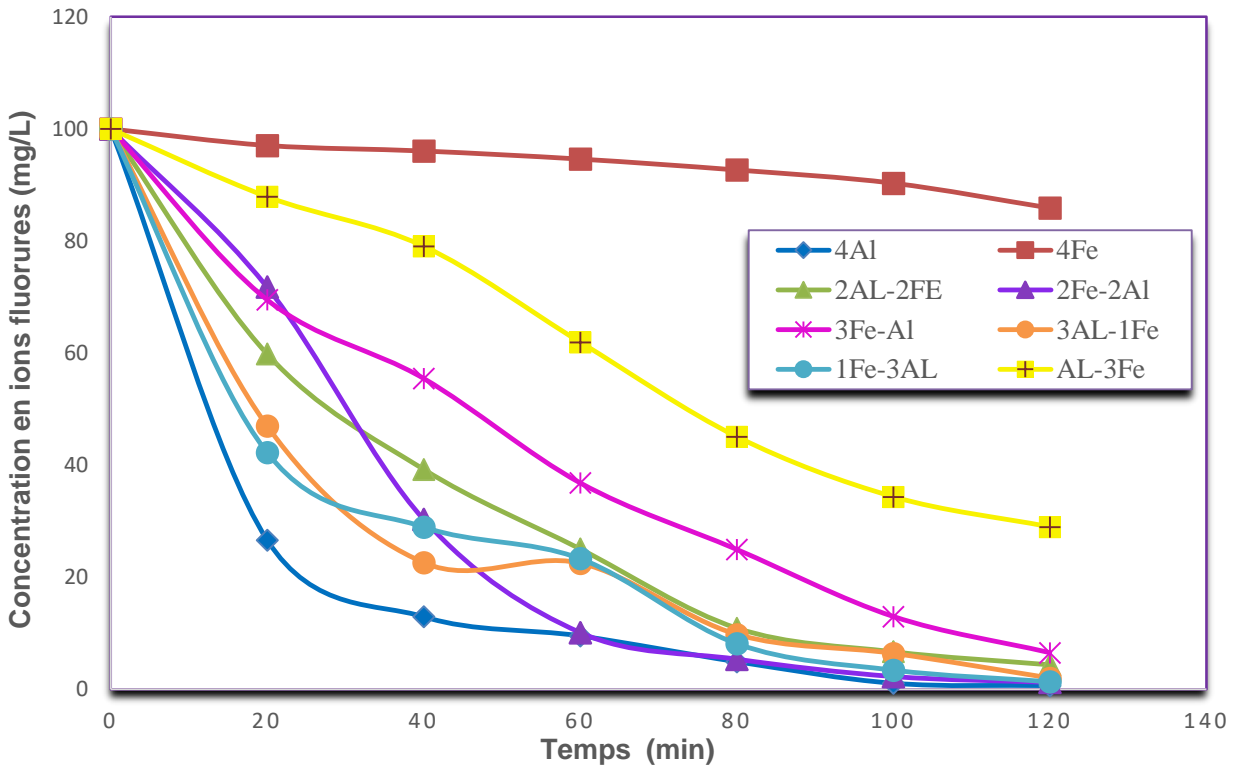


Figure 6.2 : Concentration finale des fluorures en fonction de la nature des électrodes.

$[SDS]_0=60\text{mg/L}$, $[F^-]_0=100\text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, $i=37,03\text{ A/m}^2$, $t=120\text{min}$.

L'effet des électrodes est beaucoup plus marquant dans le cas du SDS. En effet, en utilisant seules les plaques de fer comme anode (4Fe, 3Fe-AL), l'élimination du SDS est totale après 80 minutes de temps d'électrolyse. Le remplacement par deux ou trois plaques d'aluminium donne lieu à une augmentation de la concentration finale du SDS. Les valeurs correspondantes sont 1,30 ,14,35mg/L respectivement. Tandis qu'avec des plaques l'aluminium seules, la valeur de 40,46 mg/L est obtenue pour le même temps. Par conséquent, plus forte est la présence des composés de fer plus élevée est l'élimination du SDS. Des résultats similaires ont été obtenus par Aoudj et al, [75], Mahmoud *et al.* [170]. Dans le cas de l'aluminium, des résultats moins satisfaisants sont obtenus par Flilissa *et al.* [163] où un maximum de 20 % a été noté pour un PH>5.

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 [12].

Dans la plupart des études, il est prouvé que les électrodes en Al améliorent l'efficacité de l'élimination des polluants mieux que les électrodes en Fe [116] donne une meilleure clarification. Chen et al. [171] 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.

En conclusion les combinaisons d'électrodes efficaces pour le traitement des rejets HF et dans l'ordre suivant :

- Combinaison d'électrodes **Al – Al** pour éliminer les ions fluorures.
- Combinaison d'électrodes **Fe-Fe** pour éliminer la matière organique (SDS).
- Combinaison d'électrodes **Al – Fe** ou **Fe – Al** pour éliminer simultanément les F⁻ et SDS.

Sur la base des résultats obtenus, les électrodes 2Al-2Fe présente un compromis pour l'élimination simultanée des Fluorures et du SDS. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, le choix est fait sur cette combinaison pour l'étude des effets des paramètres opératoires.

6.2.2. Effet du temps de traitement

Le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur l'efficacité du traitement. L'effet du temps d'électrolyse sur l'élimination simultanée des F^- et SDS est illustré sur la figure 6.3. Une augmentation du temps d'électrolyse entraîne une augmentation de l'efficacité du procédé en ce qui concerne la réduction en SDS et en F^- .

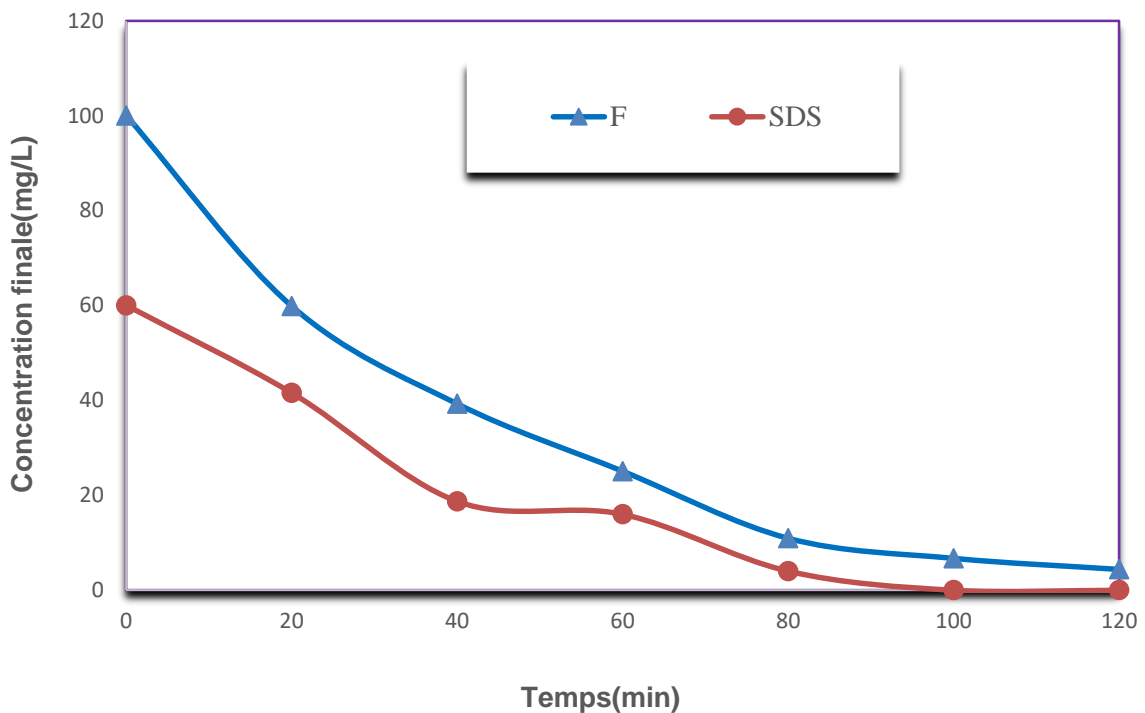


Figure 6.3 : Évolution des fluorures et SDS en fonction du temps d'électrolyse.

$[SDS]_0=60\text{mg/L}$; $[F^-]_0=100\text{ mg/L}$; $\text{pH}=7$, $i=37.03\text{ A/m}^2$, $t=120\text{min}$.

La valeur maximale de l'efficacité du procédé quant à la réduction en SDS est atteinte pour un temps d'électrocoagulation de 80 minutes, avec une diminution de concentration de 60 mg/L à 4,02 mg/L, au-delà de ce temps l'élimination est totale. Au fil du temps, une plus grande quantité de coagulant s'accumule à l'intérieur du

réacteur, ce qui est responsable de l'élimination élevée du SDS. De façon similaire, la concentration des fluorures décroît de 100 à 10,83 mg/L atteignant les normes de rejets. Au fur et à mesure que le temps d'électrolyse atteint 120 min, le pourcentage d'élimination du fluorure augmente à 95,62%. Plus est le temps d'électrolyse plus est la quantité de métal produite en raison de l'oxydation anodique, par conséquent, une consommation d'énergie plus importante ce qui engendre une augmentation du coût d'exploitation.

A partir de ces résultats le temps de 80 minutes est retenu pour la suite de l'étude expérimentale.

6.2.3. Effet de la densité du courant

En électrocoagulation, l'intensité de courant appliqué influence à la fois le taux d'enlèvement des polluants, la dissolution des anodes sacrificielles utilisées, la consommation énergétique et par conséquent le coût du procédé [94.172]. Afin de mettre en évidence l'effet de la densité de courant au cours du procédé d'EC, différentes intensités 150, 200 et 300 mA (soient 27,77, 37,03 et 55,55 A/m²) ont été testées pendant 80 minutes. Les résultats sont exposés sur la figure 6.4.

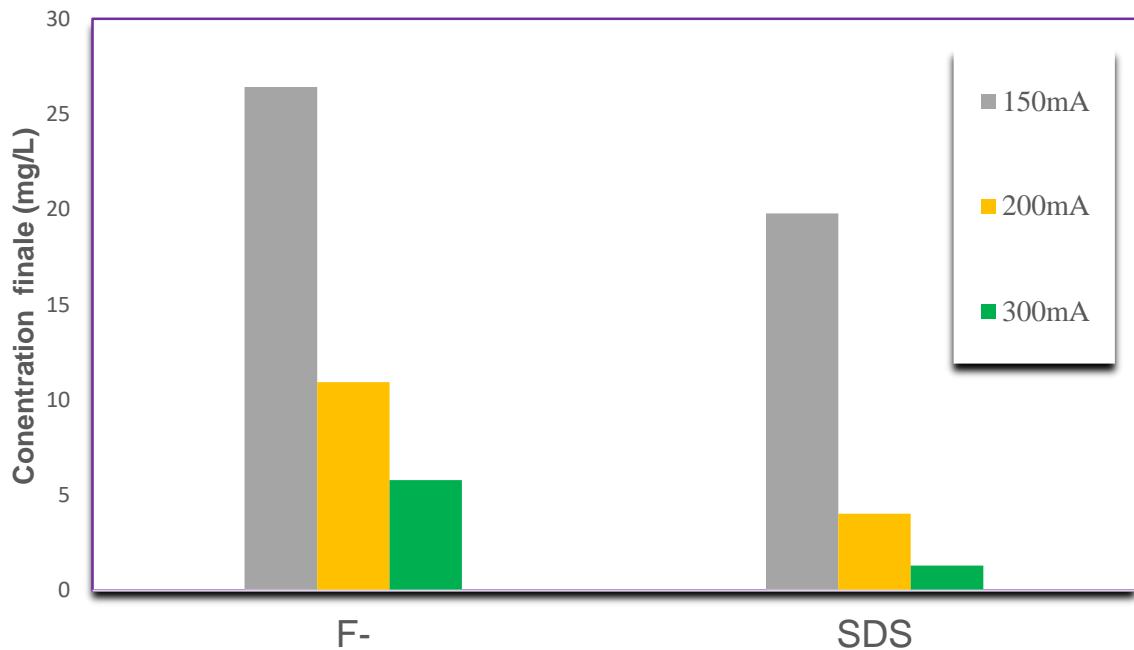


Figure 6.4 : Concentration du SDS finale et des fluorures en fonction de l'intensité de courant. $[SDS]_0=60$ mg/L, $[F^-]_0=100$ mg/L, pH=7, t=80 min, $i=37,03$ A/m².

La figure 6.4 indique que l'augmentation de la densité de courant de 27,77 à 55,55 A/m² soit une intensité de courant de 150 à 300 mA conduit à une augmentation significative de l'efficacité d'élimination des ions fluorures. La concentration finale passe de 2,42 mg/L à 5,79 mg/L. Egalement pour le SDS l'augmentation du courant entraîne des concentrations résiduelles plus faibles. En effet, quand le courant passe de 150 à 300 mA, la concentration finale passe de 19,79 à 1,30 mg/L. Il est à signaler que des essais pour un temps plus élevé (120min) ont été réalisés. Il a été constaté que pour une densité de courant de 55,55 A/m², des rendements d'élimination de 100 % et 99% ont été enregistrés pour SDS et F⁻ respectivement. À forte densité de courant, il survient une augmentation de la dissolution anodique des électrodes qui entraîne la production d'une plus grande quantité de résidus métalliques favorables à l'élimination des polluants [94].

6.2.4. Consommation d'énergie électrique

La consommation d'énergie électrique est l'un des paramètres économiques fondamental dans le processus d'électrocoagulation. Elle est calculée à travers Eq 5.8. Le tableau suivant regroupe les paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant sur l'enlèvement des fluorures et SDS par le procédé d'EC.

Tableau 6.1 : Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant.

Paramètres	valeurs		
	150	200	300
Intensité (mA)	150	200	300
Densité du courant (A/m ²)	27,77	37,03	55,55
Temps EC (min)	80	80	80
Quantité de charge (C/L)	480	640	960
Rendement SDS %	67,01	93,3	97,83
Rendement F ⁻ %	73,58	89,07	94,21
Tension (V)	7,2	8,7	11,4
C énergie (KWh/m ³)	0,957	1,54	3,03

Bien que l'élimination concomitante du SDS et F⁻ a été amélioré par l'augmentation de l'intensité du courant, cette dernière a aussi augmenté la consommation

d'énergie où les résultats montrent que lorsque la densité du courant passe de 27,77 à 55,55 A/m², la consommation d'énergie augmente de 0,957 à 3,03 KWh/m³ respectivement, de même pour la consommation d'électrode qui augmente de 0,044 à 0,089 Kg/m³ respectivement. En tenant compte de tous ces facteurs, le choix de l'intensité permettant une élimination importante des Fluorures / SDS et une consommation d'énergie moindre s'est porté vers 0,2 A.

Dans les expériences ultérieures une densité de courant de 37,03 A/m² correspondante à une intensité de courant de 0,2 A est adoptée.

6.2.5. Effet du pH initial

Le pH initial est un facteur déterminant dans le processus électrochimique. Pour évaluer l'effet du pH sur l'élimination du SDS et des ions fluorures ; des valeurs allant de 4 à 9 ont été étudiés. Pour chacun des tests, le pH final, les concentrations des fluorures et SDS ont été mesurés. Le tableau 6.2 présente les résultats obtenus.

Tableau 6.2 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'EC

Paramètres	valeurs		
	4	7	9
pH initial	4	7	9
pH final	9,43	9,02	9,72
Intensité (mA)	200	200	200
Temps _{EC} (min)	80	80	80
Tension(V)	9,43	9,2	9,5
[SDS] initiale (mg/L)	60	60	60
[SDS] Finale (mg/L)	19,25	4,02	13,27
Rendement (SDS)	67,91%	93,3%	77,88%
[F ⁻] Initiale (mg/L)	100	100	100
[F ⁻] finale (mg/L)	16,59	10,93	18,57
Rendement (F ⁻)	83,41%	89,07%	81,43%

La figure 6.5 montre l'évolution de différentes concentrations des polluants en fonction des différents pH. Les résultats obtenus indiquent que l'élimination du SDS

augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à 7 et commence à diminuer à un PH plus élevé (9).

Ces résultats sont en bon accords avec les travaux Mahmoud et al [170]. Les mêmes remarques sont enregistrées pour F^- . Comme déjà mentionné en chapitre 5.2.9 un pH élevé conduit à la formation d' $Al(OH)_4^-$ qui est soluble et inutile pour l'adsorption des polluants. De plus, la prédominance de l'espèce anionique $Fe(OH)_4^-$ (Figure 6.6) dans les conditions alcalines entraine une diminution des performances du procédé [116. 173.174].

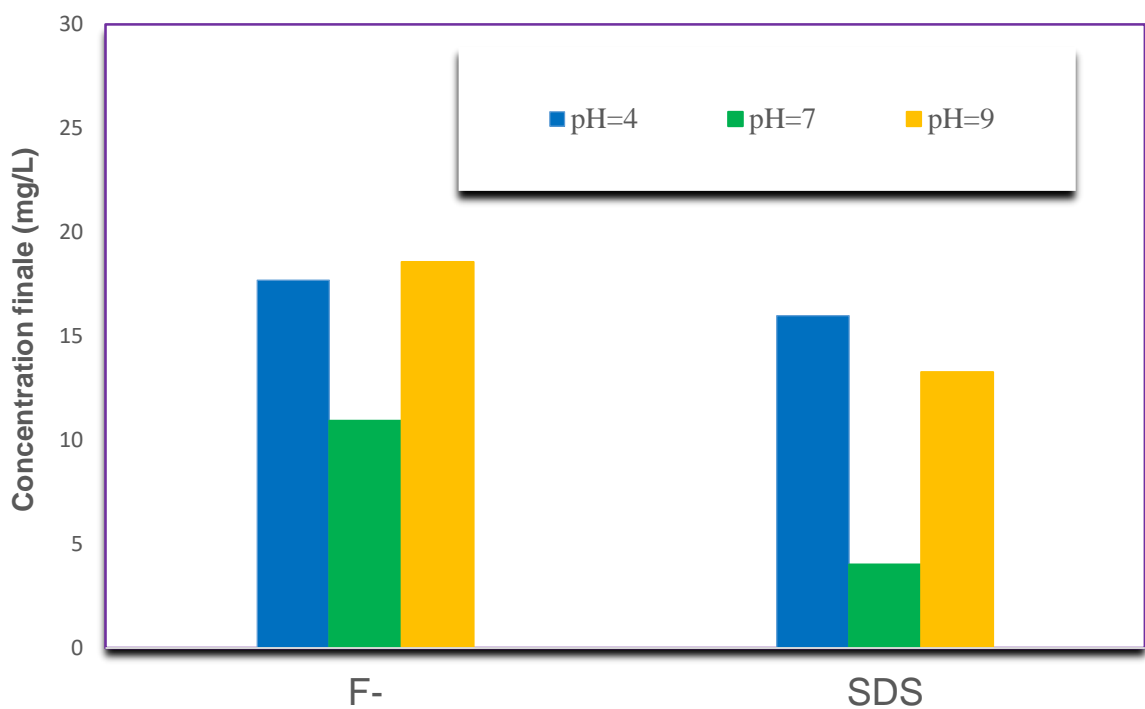


Figure 6.5 : Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction du pH initial.

$[SDS]_0=60\text{mg/L}$, $[F^-]_0=100\text{ mg/L}$, $i=37,03\text{ A/m}^2$, $t=80\text{min}$.

Dans un milieu basique, Les particules colloïdales de l'effluent sont chargées négativement de même que le coagulant, donc les forces de liaison qui unissent les particules ne constituent pas un agglomérat de forte résistance mécanique. Ainsi, il en résulte une mauvaise flottabilité des floes. Par conséquent, dans ces conditions, les concentrations résiduelles en F^- et SDS seront encore plus élevées.

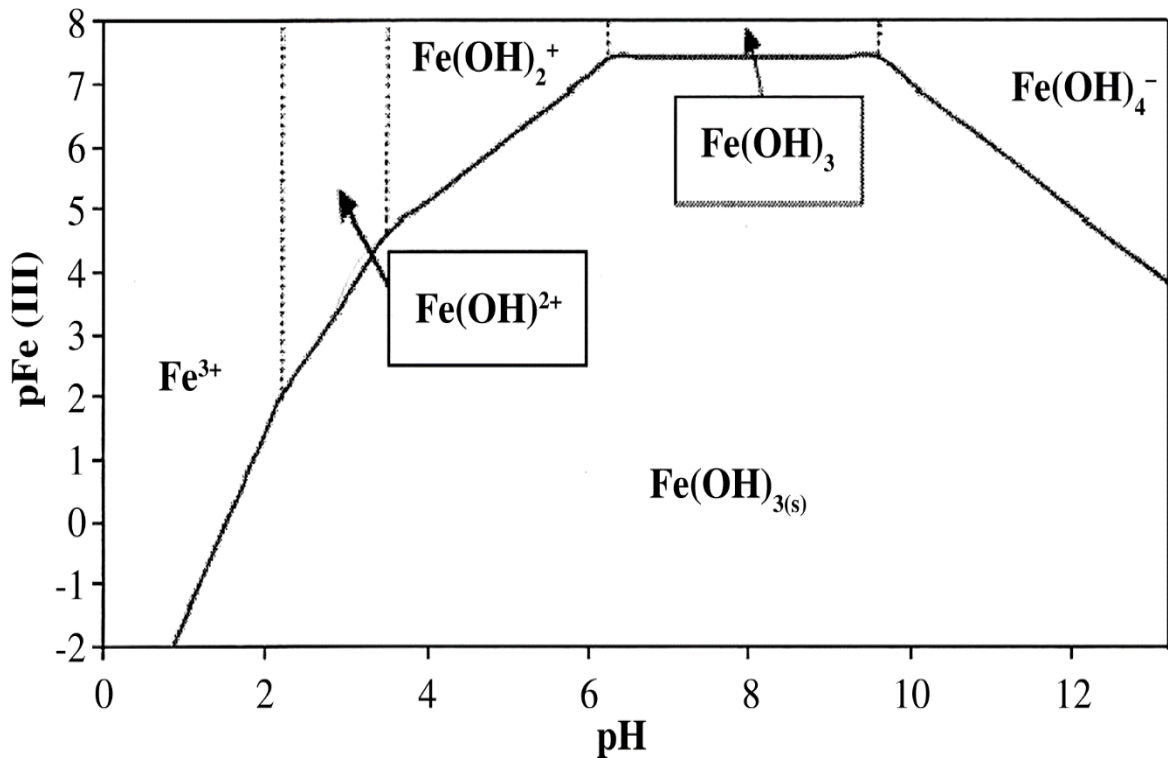


Figure 6.6 : Diagramme de zones de prédominance des espèces chimiques de Fe (III) dans une solution aqueuse [174].

En présence d'électrodes de fer et dépendamment du pH de la solution, des ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) peuvent être formés au cours du procédé d'électrocoagulation. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} produits par dissolution ont la capacité de s'associer aux ions hydroxyles et précipitent sous forme d'hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ces derniers participent ensuite à l'élimination des polluants organiques par des phénomènes de Co-précipitation et d'adsorption. Le composé insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est l'espèce prédominante en fer qui se forme dans la gamme de $\text{pH} > 6,5$ et les ions Fe^{2+} dans la gamme des pH acides ($\text{pH} < 6,5$).

De même pour l'Aluminium ou la formation d'hydroxyde amphotère $\text{Al}(\text{OH})_3$ se produit dans les pH acides, neutres et légèrement alcalins (Figure 3.3). Ce qui peut expliquer que le meilleur taux d'élimination du SDS (93.3%) est obtenu lorsque le pH initial est de 7 et un taux d'abattement de 67,91% est obtenu lorsque le pH initial est 4. Ce taux d'abattement plus élevé s'explique par le fait qu'à pH 7, les bulles d'hydrogène produits à la cathode sont plus fines et petites et facilitent l'agrégation de minuscules particules colloïdales déstabilisées [175].

Moussa et al., [88] ont conclu que la plage de pH optimal de fonctionnement du procédé d'EC en présence du fer se situe entre 5 et 9 avec un pH initial variant entre 8 et 9, afin de favoriser l'oxydation des ions ferreux, coagulants possédant une faible capacité d'adsorption des polluants.

Barrera-Díaz et al., [176] ont également étudié l'effet du pH initial sur la réduction de la matière organique en utilisant des électrodes d'AL et ont constaté que la meilleure efficacité d'élimination est atteinte dans la plage de pH de 6 à 8.

De plus, il a été constaté que le pH final augmente régulièrement au cours du processus d'électrocoagulation jusqu'à un pH basique.

Sur la base des conclusions un pH neutre offre les meilleurs rendements d'élimination du SDS et des fluorures et qui sera maintenu pour la suite de cette partie d'étude.

6.2.6. Effet de la concentration initiale des fluorures et de SDS

L'industrie photovoltaïque déverse des effluents à différents niveaux de contamination, en fonction du Process de fabrication des plaquettes de silicium. Par conséquent, la qualité de l'effluent change continuellement. Dans ce contexte une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales et gardant les autres paramètres constants. La figure 6.7(a) montre la variation de la concentration des fluorures en fonction du temps pour diverses concentrations initiales.

Les résultats illustrés sur la figure 6.7 (a), indiquent, que plus basses sont les valeurs de la concentration en fluorures, meilleures sont leurs efficacités d'élimination respectives. Effectivement, en passant d'une concentration de 30 à 100 mg/L de F^- , la concentration finale passe de 6,19 à 10,93 mg/L. De plus, une baisse de la concentration initiale des fluorures conduit à une élimination totale du SDS où un rendement d'efficacité de 100% a été obtenu pour une concentration initiale de F^- de 30 mg/L.

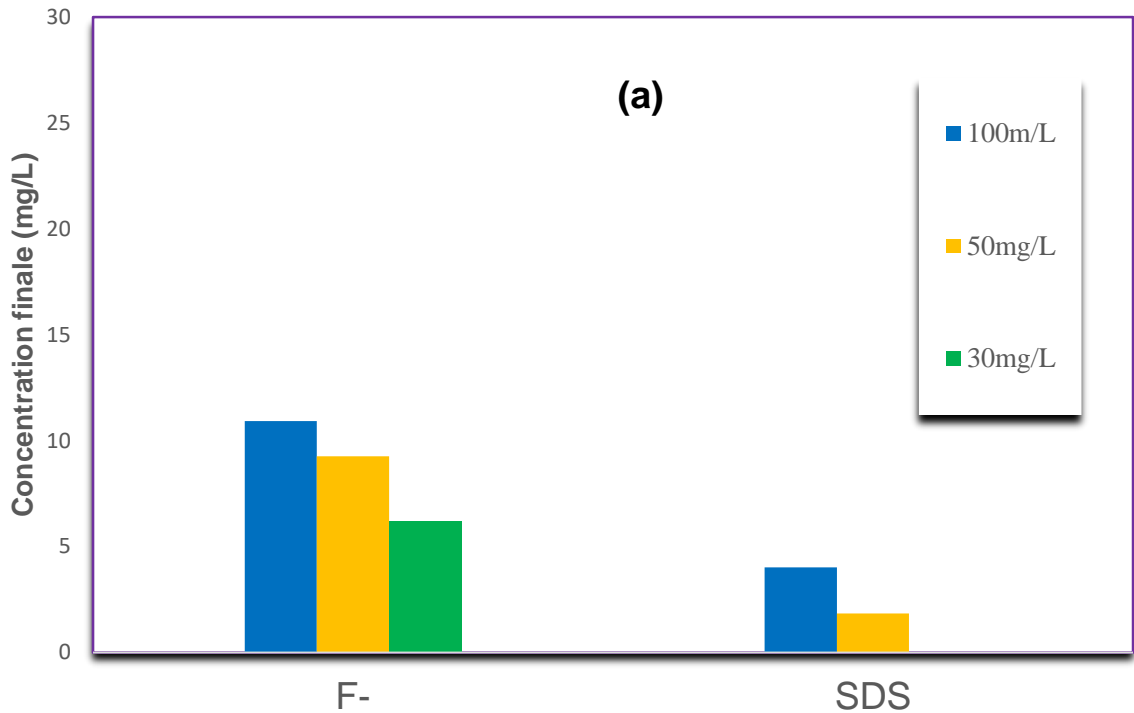


Figure 6.7(a) : Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction de leurs concentrations initiales respectives.

$[SDS]_0=60\text{mg/L}$, $\text{pH}=7$, $i=37,03\text{ A/m}^2$, $t=80\text{min}$.

Des tendances similaires sont également observées sur la figure 6.7 (b) la concentration des F^- (concentration initiale : 100mg/L) a diminué à 9,25, 10,93 et 23,44 mg/L quand la concentration initiale en SDS passe de 30, 60, à 100 mg/L , respectivement. Il a été noté que les normes de rejets n'ont pas été atteintes pour les fluorures quand la concentration initiale du SDS est égale à 100mg/L . une amélioration des conditions opératoires est alors nécessaire.

Les résultats obtenus ont révélé aussi, que plus faible et la concentration en SDS, meilleur est le rendement d'élimination. Une concentration de 30 mg/L en SDS a donné un rendement d'efficacité de 100 % en 40 minutes de temps d'électrolyse.

Il est également évident d'après les figures 6. 7(a) et 6.7(b), que l'élimination à la fois de SDS et du fluorure est sensible à la modification de leur concentration initiale

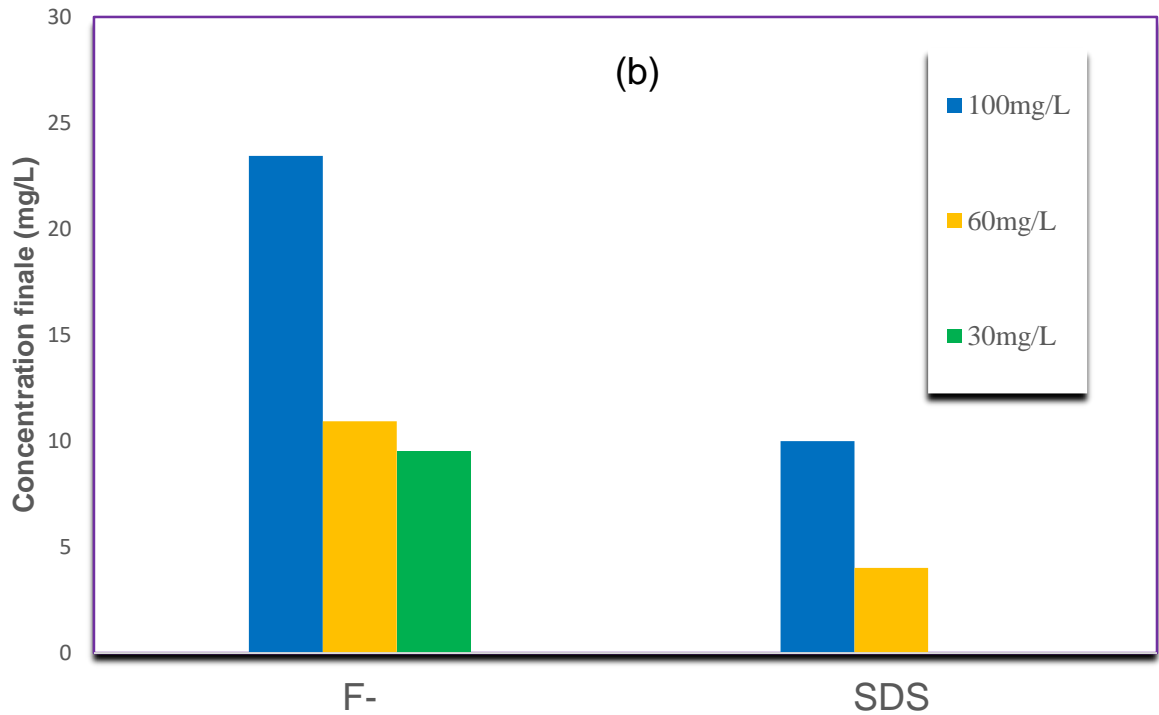


Figure 6.7(b) : Concentration finale du SDS et des fluorures en fonction de leurs concentrations initiales respectives.

$[F]_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=7$, $i=37,03\text{ A/m}^2$, $t=80\text{min}$,

6.3. Recyclage du rejet contenant simultanément F^- et SDS

En conclusion des résultats obtenus, les rejets de bains de rinçage HF contenant des fluorures et SDS simultanément, peuvent être destinés à une réutilisation. Le Tableau 6.3 résume les meilleures performances enregistrées lors de l'application du procédé d'EC pour le traitement du rejet complexe et cela en utilisant une combinaison d'électrodes de nature 2Al-2Fe.

Tableau 6.3 : Paramètres expérimentaux des éliminations des ions fluorures et SDS par EC.

Temps (min)	Densité de courant (A/m ²)	I (A)	[F ⁻] ₀ (mg/L)	[F ⁻] finale (mg/L)	Rendement (%)	[SDS] ₀ (mg/L)	[SDS] finale (mg/L)	Rendement (%)
60	37,03	0.20	100	25,06	74,94	60	15,99	73,35
	55,55	0.30		8,62	91,38		4,56	92,40
80	37,03	0.20	100	10,93	89,07	60	4,02	93,30
	55,55	0.30		5,79	94,21		1,30	97,83
120	37,03	0.15	100	4,38	95,62	60	00	100
	55,55	0.20		1,01	98,99		00	100

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Le traitement, le recyclage et la réutilisation des eaux usées industrielles constituent un thème important dans le contexte actuel, non seulement pour protéger l'environnement de la pollution, mais également pour préserver les ressources en eau. Il existe différentes technologies permettant de traiter les eaux usées industrielles et une prise de décision judicieuse est nécessaire pour choisir les technologies appropriées. Le choix dépend des objectifs souhaités du traitement des eaux usées. La récupération de produits chimiques de valeur à partir des eaux usées, recyclage et réutilisation possibles de l'eau, respect des normes en vigueur pour le rejet dans les plans d'eau et la rentabilité du processus de traitement.

Aujourd'hui, La réutilisation des eaux usées traitées fait émerger de nouveaux modèles économiques dans les pays en voie de développement.

La fabrication de modules photovoltaïques exige un processus plus respectueux vis à vis de l'environnement.

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). Aussi, 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, ce qui présente certaines limitations tel que la présence de sels métalliques, l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues générées.

Dans le cadre de cette thèse le choix a été porté sur une technique pour le traitement et la réutilisation des rejets liquides HF, à savoir l'électrocoagulation pour la multitude d'avantages qu'elle procure en termes d'efficacité, simplicité de mise en œuvre et d'un point de vue de gain énergétique non négligeable.

Les effluents traités par EC seront injectés dans la station EDI munie d'un système d'osmose inverse, rendant ainsi le potentiel de réutilisation encore plus important.

Dans la première étape de la présente étude, le procédé d'électrocoagulation (EC) a été appliqué pour le traitement de solutions synthétiques préparées à partir de NaF. Cette étude a été réalisée dans un réacteur d'électrocoagulation en mode batch en utilisant des électrodes en aluminium (Al). Au cours de cette étape, l'influence de différents paramètres sur le processus de défluoruration par électrocoagulation a été étudiée. Il a été retenu que les paramètres tels que la densité de courant, la surface active, le pH initial du milieu, le temps d'électrolyse affectaient de manière significative l'élimination du fluorure.

Le courant appliqué et le temps d'électrolyse sont les principaux paramètres qui régissent le processus EC ; ces derniers possèdent des limites. Les résultats expérimentaux démontrent que l'augmentation de la densité de courant et du temps de contact a entraîné une réduction importante de la concentration en fluorure. De plus, l'augmentation du courant appliqué entraîne une augmentation de la consommation d'énergie et une augmentation de la dissolution de l'aluminium, ce qui affecte le coût du procédé et pourrait également engendrer une pollution secondaire à savoir une concentration élevée d'aluminium résiduel à la fin du processus de traitement. Par conséquent, lors de l'application du procédé EC, la sélection de ces deux paramètres nécessite une attention particulière et un compromis doit être fait entre eux.

Les expériences ont montré que 60 minutes d'EC sont suffisantes pour atteindre les limites standards de l'environnement destinés à la décharge de fluorure en Algérie (limite de décharge 15 mg / L). Un rendement de l'ordre de 92 % a été obtenu dans des conditions de fonctionnement typiques : une densité de courant, 27,77 A/m² (I = 150 mA) ; une série d'électrodes en nombre d'électrodes de 3 et un pH initial 7, avec une faible consommation énergétique. La consommation énergétique spécifique a été estimée à 5,5 kWh / kg F.

L'application de l'électrocoagulation bipolaire par la suite, pour le traitement du rejet fluoré réel du CRTSE a permis l'obtention de résultats très intéressants et similaires aux solutions synthétiques.

Le précipité formé par l'EC a fait l'objet d'une analyse DRX, une visualisation en microscope électronique à balayage ainsi qu'une analyse FTIR-ATR.

L'image de MEB a montré que la texture du précipité est formée de grains agglomérés attribués au fluor et des grains cristallisés attribués à l'aluminium.

L'analyse EDX confirme la présence d'éléments Al, F, O et Na, ce qui indique que les floccs d'aluminium emprisonnent le fluorure.

Les analyses FTIR-ATR suggèrent que l'élimination du fluorure par EC a été effectuée au moyen d'une substitution chimique dans laquelle F a remplacé le groupe OH⁻ de Al (OH)₃ produisant Al (OH)_{3-x}F_x.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la composition des boues séchées obtenues par EC montre la formation de fluorure de sodium et d'aluminium (Na₃AlF₆).

Les données obtenues fournissent des renseignements sur les espèces et les mécanismes impliqués dans le procédé de défluoruration et laissent suggérer que les plus dominants sont l'adsorption et complexation.

Une fois les conditions optimisées l'effluent pourra subir un traitement d'affinage pour éventuel réutilisation dans la station de production d'eau ultra pure. Les concentrés issus de l'osmose inverse seront traités dans l'Atelier de Traitement des Effluents du CRTSE.

La deuxième partie de cette étude portait sur l'application du procédé d'EC bipolaire pour le traitement d'un rejet complexe contenant simultanément fluorures et SDS. L'étude de la nature du matériau des électrodes a permis de conclure que la combinaison 2AL-2Fe présente un compromis pour le traitement de ce rejet.

Lors de cette étude, le procédé a permis d'enregistrer des performances satisfaisantes en termes d'enlèvement des fluorures (89.07%) et des SDS (93.3%)

Les meilleures conditions ayant permis l'obtention de ces résultats étaient : l'application d'une densité de courant de 37,07 A/m² pendant un temps de traitement de 80 minutes à pH=7. Il est important de souligner que les performances épuratoires en termes d'élimination des polluants étaient plus importantes lorsque leurs concentrations initiales étaient faibles. Cette deuxième partie permet de montrer l'efficacité du procédé d'EC dans le traitement de rejet de bains de rinçage chargé en matières organiques.

Ainsi, les résultats de cette étude indiquent que dans certaines conditions des traitements additionnels d'affinage sont nécessaires, et dépendent de la qualité et des besoins requis pour une éventuelle réutilisation. La combinaison des traitements conventionnels (électrocoagulation /osmose inverse) devrait être mise en œuvre dans la réutilisation des eaux usées HF. De plus, ces techniques peuvent réduire les coûts d'exploitation en minimisant les exigences de prétraitement et de nettoyage, et en améliorant la qualité de l'eau du produit pour la réutilisation

Le procédé EC est un procédé bien connu pour l'élimination du fluorure et de nombreuses publications sont disponibles sur le procédé. Cependant, il existe de nouvelles recherches dans ce domaine et les recommandations suivantes peuvent aider à améliorer le traitement.

- ✓ L'analyse des coûts effectuée dans la présente étude est un coût approximatif, calculé sur la base d'expériences par lots réalisées à l'échelle du laboratoire. Des investigations détaillées des coûts du processus de traitement, couvrant tous les aspects, peuvent être effectuées.
- ✓ La teneur élevée en aluminium dans l'eau fluorée suggère la nécessité d'un traitement supplémentaire afin d'abaisser la concentration d'aluminium dans l'eau traitée. De ce fait, une étude exhaustive sur l'élimination de l'aluminium doit être entreprise.

En conclusion, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de procédés de traitement seul ou combiné, des rejets fluorés de l'industrie photovoltaïque.

APPENDICES

APPENDICES

A1. 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 combinée des ions fluorures et une électrode de référence.

A1.1. 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 (TISAB). 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 (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+}) qui sont susceptibles de fausser les résultats du dosage. Pour éviter l'interférence de ces ions, une solution tampon TISAB est ajoutée à l'échantillon avant l'analyse.

A1.2 La préparation de tampon TISAB

La préparation de la solution tampon est la suivante :

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.

La solution TISAB permet de :

- ✓ Fixer le pH entre 5 et 5,5 et éviter toute interférence d' OH^- .
- ✓ Libérer le F^- complexé
- ✓ Maintenir une force ionique constante et élevée

A1.3. 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. Pour une mesure précise, tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température, de préférence à température ambiante.

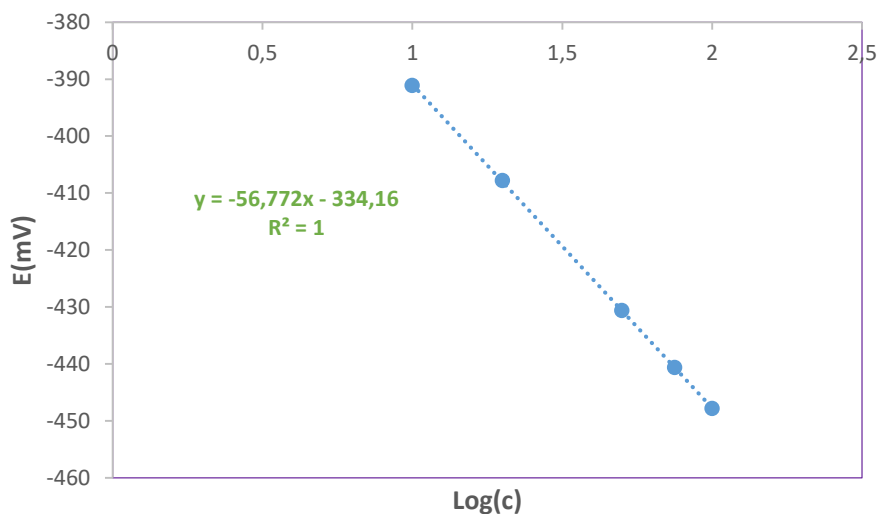


Figure A.1. : Courbe d'étalonnage pour le dosage des fluorures

A2. 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 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, 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. Ainsi par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matière organique avant et après un traitement.

A2.1. Protocole d'analyse

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

1. Prélever 2,5 ml d'échantillon (après homogénéisation) et l'introduire dans une éprouvette.
2. Tenir un tube incliné à 45°. Utiliser une pipette volumétrique pour transférer 2,00 mL (prendre en considération la gamme des réactifs) de l'échantillon dans le tube (l'échantillon préparé).
3. Mettre le réacteur à DCO sous tension. Préchauffer à 150°C.
4. Placer les tubes dans le réacteur DCO préchauffé après les avoir rincés à l'eau désionisée pour l'étape de digestion.
5. Chauffer les tubes pendant 2 heures ; ensuite attendre environ 20 minutes afin de laisser refroidir les tubes à moins de 120°C ;
6. Placer les tubes dans un support de cuve et les laisser refroidir à température ambiante.
7. Lecture de l'absorbance par spectrophotométrie

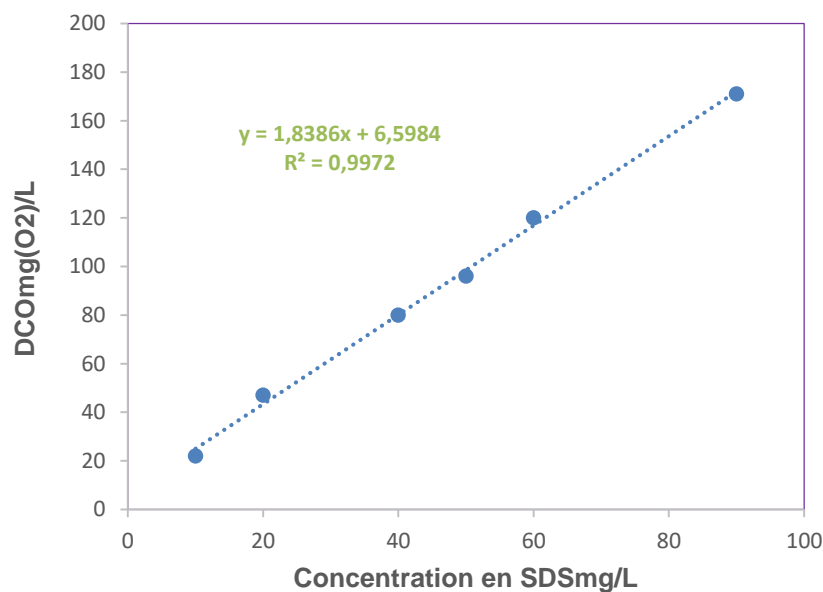


Figure A.2 : Corrélation entre DCO et concentration du SDS.

Résumé de la méthode

Dans cette méthode, l'échantillon est chauffé pendant 2 heures en présence d'un oxydant puissant, le bichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réagissent en réduisant l'ion bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en ion chromique de couleur verte (Cr^{3+}). Dans la méthode de détermination par colorimétrie ou titrimétrie, pour la concentration de 0,7 à 40,0 ou 3 à 150 mg/L, l'analyse porte sur le résidu de Cr^{6+} . Dans la méthode par colorimétrie pour la concentration de 20 à 1500 mg/L ou de 200 à 15.000 mg/L, la détermination porte sur la quantité de Cr^{3+} produite. Le réactif pour DCO contient des ions argent et mercure. L'argent agit comme catalyseur, tandis que le mercure est utilisé pour complexifier les interférences dues au chlorure. Les lectures sont obtenues à 365 nm pour la gamme de 0,7 à 40,0 mg/L, à 420 nm pour la gamme de 3 à 150 mg/L et à 620 nm pour les gammes de 20 à 1.500 mg/L et de 200 à 15.000 mg/L.

A3. Présentation de la station d'eau désionisée type GEO- 500

La production d'eau ultra-pure nécessite, l'association de techniques différentes en fonction de la qualité intrinsèque de l'eau brute et selon l'application de l'eau traitée. Le système de la station **GEO-500** est, directement

alimenté en eau du réseau, il convient parfaitement aux applications quotidiennes du laboratoire. C'est un système qui permet de produire de l'eau ultra pure. Il associe prétraitement, osmose inverse, déminéralisation échange ionique et oxydation UV en un seul appareil simple d'emploi et facile d'entretien.

3.1. Système de fonctionnement

Cet appareil est conçu pour fonctionner à partir d'un approvisionnement en eau potable de bonne qualité, et produit une eau purifiée de qualité osmose inverse, qui est ensuite collectée dans un réservoir. L'appareil fonctionne avec un panneau de contrôle à membrane tactile. L'appareil fait subir à l'eau le traitement suivant :

L'eau potable entre via un filtre et une électrovanne d'entrée à la pression de l'eau d'admission, qui est pompée au moyen d'une pompe d'alimentation, et passe par la cartouche de prétraitement. La cartouche de prétraitement a été conçue pour protéger les cartouches d'osmose inverse de toute particule en suspension ou tout colloïde et de tout chlore en excès qui risquerait d'être présent dans l'eau entrante. L'eau traitée passe ensuite par des cartouches d'osmose inverse montées en série qui divisent le flot en un débit de perméat et un débit de concentrât. Le perméat est encore davantage purifié tandis que le concentrât est envoyé vers le circuit de rejet. Elle passe ensuite par la cartouche échangeuse d'ions qui enlève les impuretés ioniques dissoutes. Finalement, l'eau traverse :

- Un détecteur de qualité de l'eau, qui mesure sa résistivité.
- Une sonde qui fournit une mesure précise de la température.

A3.2. Principe de l'osmose OI

Son principe est que le transfert ne s'effectue pas à travers des pores mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci.

Osmose : Considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée jusqu'à un équilibre de pression appelé pression osmotique.

Pression osmotique : A concentration massique égale, la pression osmotique est d'autant plus élevée que la masse molaire du soluté est faible. A titre d'exemple, la pression osmotique d'une eau de mer à 35 g.L⁻¹ est de l'ordre de 25 bars. Pour un composé macromoléculaire de masse molaire 50 000 daltons à la même concentration de 35 g.L⁻¹, elle est par contre inférieure à 0,03 bar [26].

Osmose inverse : Une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique conduira à un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution concentrée vers la solution diluée : c'est le phénomène d'osmose inverse.

A.3.3 Qualité de L'eau ultra- pure fournie par la station GEO500

La station GO-500 produit en moyen 500L/h d'eau Ultra Pure, la conductivité de cette eau à la sortie de la station est 0 ,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ce qui donne une résistivité égale à 18M Ω .cm. La figure A.3 montre que l'eau à la sortie est ultra- pure, sa conductivité est stable en fonction du temps ce qui permet aux utilisateurs d'avoir les mêmes caractéristiques de l'eau tout au long de leur procès.

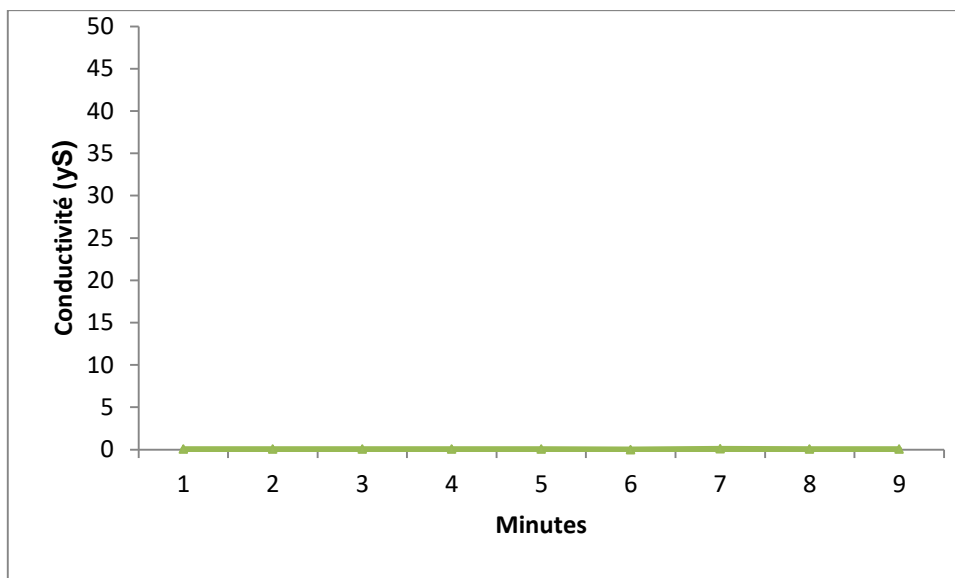


Figure A.3 : Caractéristique de l'eau Ultra pure de GO500

A.3.3 Conditions d'analyse par DRX

Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta);

Sample stage=Spinner PW3064

Diffraction system=XPRT-PRO

Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)

Scan Axis Gonio

Start Position [$^{\circ}2\theta$] 8.00

End Position [$^{\circ}2\theta$] 90.00

Step Size [$^{\circ}2\theta$] 0.0260

Scan Step Time [s] 80.00

Scan Type Continuous

PSD Mode Scanning

PSD Length [$^{\circ}2\theta$] 3.35

Offset [$^{\circ}2\theta$] 0.0000

Divergence Slit Type Fixed

Divergence Slit Size [$^{\circ}$] 0.4354

Specimen Length [mm] 10.00

Fente de divergence [$^{\circ}$] 1/4

Masque [mm] 10

Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 30 kV
Diffractometer Type	0000000000000000
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes (4s/round)

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A	: ampère.
ATE	: atelier de traitement des effluents.
AWC	: rejets acides concentrés .
BP	: bipolaire.
CAW	: eaux usées alcalines (caustic waste water).
CW-D	: eaux usées diluées alcalines (caustic wastewater diluted).
CDTA	: 1,2 –cyclohexylène diamine tétra acétique.
Cl	: chlore.
C_{énergie}	: consommation par litre d'effluent traité.
C_{électrode}	: consommation par litre d'effluent traité.
CEES	: consommation de l'énergie électrique spécifique.
d	: distance entre les électrodes (cm).
DCO	: demande chimique en oxygène ($\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$).
DBO	: demande biologique en oxygène ($\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$).
DRX	: diffraction des rayons x.
EDX	: énergie dispersive des rayons x.
ECB	: électrocoagulation bipolaire.
ED	: électrodialyse.
EDI	: eau désionisée.
F	: constante de faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).
FTIR	: infrarouge à transformé de fourrier.
FRV	: facteur de réduction volumique.
HF	: acide fluorhydrique.
HF-D	: eaux usées acide fluorhydrique dilué
HF-C	: eaux usées acide fluorhydrique concentré
HNO₃	: acide nitrique.
i	: densité de courant.
I	: intensité du courant imposé (A).
IPA	: isopropanol.
IR	: chute ohmique (volt).
IWW	: eaux usées industrielles (industrial waste water)
K	: conductivité de la solution ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).
MEB	: microscope électronique à balayage.
MES	: matières en suspensions.

MP	: monopolaire.
NF	:nanofiltration
n	: nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.
OMS	: organisation mondiale de la santé.
pH	: potentiel d'hydrogène.
pk	: constante de dissociation.
PV	: photovoltaïque.
PSG	: silicate de phosphore
PEG	: polyéthylène glycol
S	: siemens.
S	: surface d'électrode de travail.
SIA,	association américaine de l'industrie des semi-conducteurs
TDS	: taux de solides dissous.
TISAB	: solution tampon.
t_{EC}	: temps d'électrocoagulation.
U	: voltage dans la cellule en volt (v).
USD/ US \$: dollar américain.
UF	: ultra filtration.
UPW	: ultra pure water (eau ultra pure).
V	: volt.

Lettres grecques :

φ	: rendement du procédé d'électrocoagulation.
λ	: longueur d'onde.

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

1. Grant, S.B., Saphores, J.-D., Feldman, D.L., Hamilton, A.J., Fletcher, T.D., Cook, P.L.M., Stewardson, M., Sanders, B.F., Levin, L.A., Ambrose, R.F., "Taking the waste out of wastewater for human water security and ecosystem sustainability". *Science* 337, (2012) 681–686.
2. Tong, T., Elimelech, M., "The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions". *Environ. Sci. Technol.*, 50, (2016) 6846–685.
3. Peters, L., *Semiconductor International*, V. 21, n° 2, (1998)71-76.
4. Drouiche, N., Djouadi-Belkada, F., Ouslimane, T., Kefafi, A., Fathi, J., Ahmetovic, E., "Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment", *Desalination and Water Treatment*. 51 (2013) 5965–5973.
5. Won, C.-H.; Choi, J.; Chung, J. Evaluation of optimal reuse system for hydrofluoric acid wastewater. *J. Hazard. Mater.*, V.239–240 (2012), 110–117.
6. Mazighi, Lounici, H., Drouiche, N., Leenaerts, R., Abdi, N., Grib, H., Mameri, N., "Economic study of groundwater defluoridation of the North African Sahara", *Desal. Wat. Treat.*, 54, (2015), 2681–2691.
7. Çengelöglu, Y., Kir, Y. E., Ersöz, M., "Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud", *Sep. Purif. Technol.* 28, (2002), 81–86.
8. Raichur, A.M., Basu, M.J., "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides", *Sep.* 24, (2001), 121–127.
9. Reardon, E.J., Wang, Y., "A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters", *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3247–3253.

10. Drouiche, N, Palahouane, B., Aoudj, S., Hecini, M., Bouchelaghem, O., Ouslimane, T., "Defluoridation of Post Treated Photovoltaic Wastewater Using Aluminum Electrodes: Optimization of Operating Parameters and Sludge Characteristics", *J Solution Chem*, (2016).
11. Zeni, M., Riveros, R., Melo, K., Primieri, R., Lorenzini, S., "Study on fluoride reduction in artesian well water from electro dialysis process", *Desalination* 185 (2005), 241–244.
12. Aoudj, S., thèse de doctorat en génie des procédés "Développement d'un procédé électrolytique pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie des semi-conducteurs : mécanismes et modélisation", Université de Blida1, (2015).
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. Schleef, M., Worf, D., Bartels, R., Kostieva, M., "Waste water treatment for crystalline silicon solar cell production", *Photovoltaic International (PV-Tech)*, Vol.11 (2011), p.20.
15. Drouiche, N., Aoudj, S., Hecini, M., Ghaffour, N., Lounici, H., Mameri, N., "Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminum electrodes— Characteristics of products", *Journal of Hazardous Materials* 169, (2009), 65–69.
16. Wild-Scholten, Alsema, EA., Fthenakis, V., Agostinelli, G., Dekkers, H., and V Kinzig, "Fluorinated Greenhouse Gases in Photovoltaic Module Manufacturing: Potential Emissions and Abatement Strategies", 22nd European Photovoltaic Solar Energy conference, (2007), Milano.

17. Anthony Bennett, "Water processes and production: High and ultra-high purity water, Filtration & Separation" Volume 46, Issue 2, (March-April 2009), 24-27.
18. Standard Guide for Ultra-pure Water Used in the Electronics and Semiconductor Industries (ASTM D5127-13), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
19. G.T.A. Dey, Electronics Grade Water Preparation, 1st ed, 2003 (TO).
20. Global waterintel.com, Text of 'Microelectronics, (August 2016), Available from: <https://www.globalwaterintel.com/research/industrial/microelectronics>).
21. Pure water, semiconductors and the recession, <http://www.globalwaterintel.com/archive/10/10/market-insight/pure-water-semiconductors-and-the-recession.html>.
22. Tsuo, Y.S., Wang, T.H., and Ciszek, T.F. "Crystalline-Silicon Solar Cells for the 21st Century", Presented at the Electrochemical Society Annual Meeting Seattle, Washington, (1999).
23. Tsuo, Y.S., Gee, J.M., Menna, P. D.S. Strebkov, A. Pinov and V. Zadde, "Environmentally Benign Silicon Solar Cell Manufacturing", Presented at the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998).
24. Palahouane, B., Keffous, A., Naceur, M.W., Hecini, M., Bouchelaghem, O., Lami, A., Drouiche, N., "Electrochemical treatment and reclamation of water used during the rinsing of silicon wafers" Desalination and Water Treatment 154, (2019), 320–327.
25. Choubisa, S.L., Choubisa, D., "Status of industrial fluoride pollution and its diverse adverse health effects in man and domestic animals in India", Environ. Sci. Pollut. Res. 23, (2016), 7244–7254.

26. Ben Nasr, A., thèse de Doctorat en chimie "Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes", Université de Sfax, Tunisie, (2013).
27. Bicocchi, A.N., "Réorganisation de la filière de traitement des effluents industriels fluorés", Mastère spécialisé, eau potable et assainissement, Ecole nationale du génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg, (2006).
28. Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L. , Magara, Y., Fluoride in Drinking Water, World Health Organization, IWA Publishing, (2006).
29. Magnier Xavier L., "Contribution à l'étude de l'évolution de la fluorose en Maurienne", Thèse d'état, Ecole nationale vétérinaire de Lyon, France (2002).
30. Annane, O., Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou (2011).
31. Choubisa, S.L., Choubisa, D., "Status of industrial fluoride pollution and its diverse adverse health effects in man and domestic animals in India", Environ. Sci. Pollut. Res. 23, (2016), 7244–7254.
32. Choubisa, S.L.C., Joshi, D.K., Choubisa, L., "Fluorosis in some villages of Dungarpur district of Rajasthan", Fluoride 4, (1997) 223–228.
33. Choubisa, S.L., "Some observations on endemic fluorosis in domestic animals in southern Rajasthan (India)", Vet. Res. Commun. 23, (1999) 457–465.
34. Takeshita, A., Imai, K., Kato, S., Kitano, S., Hanazawa, S., 1alpha, 25-dehydroxyvitamin D3 synergism toward transforming growth factor-

beta1-induced AP-1 transcriptional activity in mouse osteoblastic cells via its nuclear receptor, *J. Biol. Chem.* 273 ,(1998) ,14738–14744.

35. Machwate, M., Julienne, A., Moukhtar, M., Lomri, A., Marie, P.J., “C-fos proto- oncogene is involved in the mitogenic effect of transforming growth factor-beta in osteoblastic cells”, *Mol. Endocrinol.* 9, (1995), 187–198.
36. Zuo H., Chen, L., Kong, M., Qiu, Lü ., Peng ., Wu, Peng., Yang, Y., Chen, K., “Toxic effects of fluoride on organisms”, *Review. Life Sciences* 198, (2018), 18–24.
37. Barathi, M., Santhana Krishna Kumar, A., Rajesh , N., “Impact of fluoride in potable water – An outlook on the existing defluoridation strategies and the road ahead”, *Review .Coordination Chemistry Reviews* 387 ,(2019), 121–128.
38. J.C. Wang, Effects of atmospheric fluoride pollution on plant and its testing and Analysis methods, *J. Anhui Agric. Sci.* 36 (2008) 4650–4651.
39. Murray, F., “Fluorides in the Environment - Effects on Plants and Animals” (Book Review), *Clean Air & Environmental Quality*, 38, (2004).
40. Umesh. Kumar Garg and Chetna. Sharma, “Electrocoagulation: Promising Technology for Removal of Fluoride from Drinking Water”, A Review, *Biological Forum – An International Journal* 8(1): (2016) 248-254.
41. Guidelines for Drinking Water Quality, First Addendum to Third edition, vol. 1, WHO, Geneva, (2006), p. 375.
42. Na, C.K., Park, H.J., *J. Hazard. Mater.* 183 ,(2010), 512–520
43. United States Environmental Pollution Agency (USEPA), National primary drinking water standards, Office of Water, EPA/816-F/03/016, (June 2003).

44. Aoudj, S., Drouiche, N., Hecini, M., Ouslimane, T., Palahouane, B., "Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater", *Procedia Engineering* 33, (2012), p.112.
45. Décret exécutif n° 26 – 160 "Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels "NA6377 (2006) .
46. Thakur, Lokendra Singh., Goyal, Hemant., Mondal, Prasenjit, "Simultaneous removal of arsenic and fluoride from synthetic solution through continuous electrocoagulation: Operating cost and sludge utilization", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, (2019), 102-829.
47. Kalpana Singh, Dilip H. Lataye, Kailas L., Wasewar, Chang Kyoo Yoo , "Removal of fluoride from aqueous solution: status and techniques" *Desalination and Water Treatment* 51, (2013), 3233–3247.
48. Bouchard, C., Kouadio, P., Ellis, D., Rahni, M., Lebrun, R.E., "Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable", *Vecteur Environnement*, 33, 4, (2000), 28-38.
49. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. , Hecini, M., "HF wastewater remediation by electrocoagulation process", *Desalination and Water Treatment*, V.51, n° 7-9, (March 2013),1596-1602.
50. Sanghratna S. Waghmare, and Tanvir Arfin., "Fluoride Removal from Water by various techniques": Review *IJISSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, Vol. 2 Issue 9, September 2015.
51. Ghorai, S., Pant, K.K., "Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed", *Chem. Eng. J.* 98, (2004), 165–173.

52. Saha, G., Maliyekkal, S.M., Sabumon, P.C., Pradeep, T., "A low cost approach to synthesize sand like AlOOH nanoarchitecture (SANA) and its application in defluoridation of water ", *J. Environ. Chem. Eng.* 3, (2015), 1303–1311.
53. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota, "Studies on Electrospun Alumina Nanofibers for the Removal of Chromium(VI) and Fluoride Toxic Ions from an Aqueous System" *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013) ,1554–1561.
54. Stephen, K.W., "Différentes méthodes de fluoruration (sels, lait, comprimés, bains de bouche et gels), *LQ.O.S*, N°19, (1980), p. 53.
55. Deng, S., Liu, H., Zhou, W., J. Huang, G. Yu, "Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water". *J. Hazard. Mater.* 186, (2011), 1360–1366.
56. Dash, S., Sahu, M.K., Sahu, E., Patel, R.K., "Fluoride removal from aqueous solutions using cerium loaded mesoporous zirconium phosphate", *New J. Chem.* 39, (2015), 7300–7308.
57. Wu, P., Wu, J., Xia, L., Liu, Y., Xu L., Song, S., "Adsorption of fluoride at the interface of water with calcined magnesium–ferri–lanthanum hydrotalcite-like compound", *RSC Adv.* 7, (2017), 26104–26112.
58. Won-Ho Choi, Ja-won Shin, Jeong-Joo Kim, Joo-Yang Park, "Calcite-packed columns for the removal of fluoride in industrial wastewater", *Desalin. Water Treat.* 30 (2011) 247–253.
59. Gupta, Vinod Kumar., Imran, Ali., Saleh, Tawfik A., Nayak, Arunim., and Agarwal, Shilpi., "Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview". *RSC Advances*, 2, (2012), 6380–6388 DOI: 10.1039/c2ra20340e.

60. Jagtap, S., Yenkie, M.K., Labhsetwar, N., Rayalu, S., "Fluoride in drinking water and defluoridation of water", *Chem. Rev.* 112, (2012), 2454–2466.
61. Meenakshi, R.C. Maheshwary, "Flouride in drinking water and its removal", *J. Hazard. Mater.* 137 (1) ,(2006), 456-463.
62. Prabhu, S.M., Meenakshi, S., "Effect of metal ions loaded onto iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for selective fluoride removal" *Desalin. Water Treat.* 52 ,(2014) ,2527–2536.
63. Meenakshi, R.C. Maheswari, G. "Hoelzel, Potential of membrane separation technology for fluoride removal from underground water", *Proc. Water Environ. Federation, Indus. Wastes*, 17, (2002), 620–636.
64. Yadav, K.K., Singh, J.K., Gupta, N., Kumar, V., A review of "nanobioremediation technologies for environmental cleanup: a novel biological approach", *J. Mater. Environ. Sci.* 8, (2017), 740–757.
65. Yadav, K.K., Gupta, N., Kumar, A., Reece, L.M., Singh, N., Rezania, S., Khan, S.A., "Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: a review on application and future prospects", *Ecol. Eng.* 120, (2018c), 276–298.
66. Ndiaye, P. I., Moulln, P., L. Dominguez, J. C. Millet, and F. Charbit, "Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation", *Desalination* 173, (2005), 25-32.
67. Gedam, V. V., Patil, J. L., Kagne, S., Sirsam, R. S, and Labhsetwar, P., "Performance evaluation of polyamide reverse osmosis membrane for removal of contaminants in ground water collected from Chandrapur district", *Journal of Membrane Science & Technology*, 2 (3), (2012), 1 – 5.
68. Shen, J., Schäfer, A., Removal of fluoride and uranium by Nanofiltration and reverse osmosis: a review. *Chemosphere* 117, (2014) , 679–691.

69. Singh, J., Singh, P., Singh, A., "Fluoride ions vs removal technologies: A study", *Arabian Journal of Chemistry* V. 9, Issue 6, (2016) 815-824 <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>.
70. Emamjomeh, M.M., Varyani, A.S., Alijani, M.H., Haj Aziman, Y., Tari, K., "Effect of temperature and pressure on removal of fluoride from ground water using Nanofiltration", *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.* 27, (2018) 166–176.
71. Bejaoui, I., Mnif, A., Hamrouni, B., "Performance of reverse osmosis and Nanofiltration in the removal of fluoride from model water and metal packaging industrial effluent", *Separ. Sci. Technol.* 49, (2014), 1135–1145.
72. Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S., El midaoui, A., "Fluoride removal Corn brackish water by electrodialysis", *Desalination*, 133, (2001), 215-223.
73. Seadar, J.D., Heneley, J.E., "Membrane separations, in: R.M. Felder, R.W. Rousseau (Eds.)", *The Separation Process Principles*, second ed., Wiley, Oxford, (2005,) 518.
74. Djouadi -Belkada, F., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., Mameri, N., "Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater". *Separation and Purification Technology* 204, (2018) ,108–115.
75. Aoudj, S., Khelifa A., Drouiche, N.," Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation –electro flotation", *Chemosphere* 180 ,(2017), 379-387.
76. Kobya, M., Ulu, E.D.F., Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, (2016),1484–1494.

77. Yadav, K., Kumar, S., Phamh, Q.B., Guptab, N., Rezania, S., Kamyab, H., Yadav, S., Vymazal, J., Kumarb, V.t., Quang Tria, D., Talaiekhozanii, A..., Prasad, S., Reece, L. M., Singhk, N., Kumar, P., Jinwoo Chod, M., “Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review” *E.E. Safety* 182, (2019), 109362.
78. Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., Fluoride removal from water by adsorption-a review. *Chem. Eng. J.* 171, (2011),811–840.
79. Mukherjee, S., Halder, G., A review on “the elimination of fluoride from contaminated wastewater”, *J. Environ. Chem. Eng.* 6, (2018),1257–1270.
80. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P., Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manag.* (2009), 91, 67–77.
81. Kimambo, V., Bhattacharya, P., Mtalo, F., Mtamba, J., Ahmad, A., “Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation” – state of the art. *Groundwater Sustain. Dev.* 9, (2019)100-223. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100223>.
82. Mumtaz, N., Pandey, G., Labhasetwar, P.K., 2015. Global fluoride occurrence, available technologies for fluoride removal and electrolytic defluoridation: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 2357–2389.
83. Dubey, S., Agarwal, M., Gupta, A., Recent developments in defluoridation of drinking water in India. In: Singh, V., Yadav, S., Yadava, R. (Eds.), *Environmental Pollution*. Springer, (2018)345–356.
84. Samrat, M.V.N., Rao, K.K., SenGupta, A.K., Riotte, J., Mudakavi, J., “Defluoridation of reject water from a reverse osmosis unit and synthetic water using adsorption”, *J. Water Proc. Eng.* 23, (2018), 327–337.

85. Moran Ayala, L.I., Paquet, M., Janowska, K., Jamard, P., Quist-Jensen, C.A., Bosio, G.N., Mártire, D.O., Fabbri, D., Boffa, V., Water defluoridation: Nanofiltration vs. (2018).
86. Owusu-Agyeman, I., Reinwald, M., Jeihanipour, A., Schäfer, A.I., "Removal of fluoride and natural organic matter from natural tropical brackish waters by Nanofiltration/ reverse osmosis with varying water chemistry". *Chemosphere* 217, 47–58.
87. Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes", *J. Environ. Manag.* 90, (2009), 1663–1679.
88. Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M.J., "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges" *J. Environ. Manag.* 186, (2017), 24–41.
89. Kabdaş, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hanci, O. Tünay, Electrocoagulation applications for industrial wastewater: a critical review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (2012) 2–45.
90. Pulkka, S., Martikainen, M., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., "Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water", A review / *Separation and Purification Technology* 132, (2014), 252–271.
91. Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., "The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology", *Chemosphere* 59, (2005), 355–367.
92. Hakizimana, J., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y.f, Drogui, C.P., Naja, J., "Electrocoagulation process in water treatment", A review of electrocoagulation modeling approaches / *Desalination* 404, (2017), 1–21.

93. Drogui, P., and al. Review of “electrochemical technologies for environmental applications”. *Recent patents on engineering* 1(3). (2007)257-272.
94. Isbath Bona Ouré Sanni “Combinaison des procédés d’électrocoagulation et d’électro-Oxydation pour le traitement des eaux usées résiduelles issues des opérations de nettoyage de cuves industrielles” mémoire pour Maître ès sciences (M. Sc.) en sciences de l’eau, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement,(2018).
95. 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, (2004), 199–210.
96. Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X. Xu H., Wang, L., R. Xu, W. Xiong, K. Ahmad, “Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive” review, *Chemical Engineering Journal* (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086>.
97. khemis, M. Etude théorique et expérimentale du procédé d’électrocoagulation : Application traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales » Thèse de doctorat, Lorraine, France, 2005.
98. Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell C.A., “A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation”, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 211, (2002), 233–248.
99. Vepsäläinen, M., Selin, J., Rantala, P., Pulliainen, M., Särkkä, H., Kuhmonen, K., Sillanpää, M., “Precipitation of dissolved sulphide in pulp and paper mill wastewater by electrocoagulation”, *Environ. Technol.* 32, (2011), 1393–1400.

100. Ferreira, D.M., Marchesiello, M., Thivel, P.X. , “Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and HCO_3^- ions by electrocoagulation”, *Sep. Purif. Technol*, 107, (2013), 109–117.
101. Lacasa, E., Canizares, P., C. Sáez, F.J. Fernández, M.A. Rodrigo, Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 137–143.
102. Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., “Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation”, *Sep. Purif. Technol.* 52, (2006), 102–109.
103. Rehbun, M., Lurie, M., “Control of organic matter by coagulation and flocculation separation”, *Water Sci. Technol.* 27, (1993), 1–20.
104. Zhu, J., Zhao, H., J. Ni, “Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process”, *Sep. Purif. Technol.* 56, (2007), 184–191.
105. Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., M. Varyani, A.S., “Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process, *Desalination* 275 (2011) 102–106.
106. 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.
107. Qu, J. and Liu, H., “Optimum conditions for Al 13 polymer formation in PACL preparation by electrolysis process”. *Chemosphere* V. 55, n° 1, (April 2004) 51-56.
108. Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., “The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology”, *Chemosphere* V.59, n°3, (April 2005) 355–367.

109. Essadki, A.H., Gourich, B., Vial, C., Delmas, H., Bennajah, M., "Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electro-flotation, in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external-loop airlift reactor". *J. Hazard Mater*, 168, (2009), 1325-1333.
110. Hashim , K. S., Shaw, A. , Al Khaddar, R. , Pedrola , M. O., Phipps D. "Defluoridation of drinking water using a new flow column electrocoagulation reactor (FCER) - Experimental, statistical, and economic approach" ,*Journal of Environmental Management*, 197, (2017),80-88.
111. Thakur, L. S., Mondal, P., "Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation". *Journal of Environmental Management* 190, (2017) ,102-112.
112. Garcia-Segura, S., Eiband, M.M., de Melo, J.V., Huitle, C. A. M., Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2017), doi: 10.1016/j.jelechem.2017.07.047.
113. Takdastan, Tabar, S. E., Neisi, A., Eslami, A., "Fluoride Removal From Drinking Water by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes, Jundishapur" *Journal of Health Science*, 6(3), (2014), pp. 39-44.
114. Palahouane, B., Drouiche, N., Aoudj, S., Bensadok, K., "Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, (2015), 127–131.
115. Drouiche, N., "Traitement des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium par réacteurs électrochimiques, "Thèse de doctorat, ENP, Alger, 2010.

116. Vepsäläinen, M., "Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters" Thèse Doctorat en science. Université de technologie Lappeenranta, Mikkeli, Finlande, 2012.
117. Guohua, Che, " Electrochemical technologies in wastewater treatment Separation and Purification" Technology Volume 38, Issue 1, (July 2004),11-41.
118. Daghrir, R., "Développement d'un procédé hybride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires". Thèse Mémoire, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2010.
119. Harif, T., Adin, A., "Size and structure evolution of kaoline $Al(OH)_3$ flocs in the electroflocculation process: a study using static light scattering", Water Res. 45, (2011), 6195–6206.
120. Zongo, Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation, application du traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie", PhD thesis report, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
121. Izquierdo, C.J., Canizares, P., Rodrigo, M.A., Leclerc, J.P., Valentin, G., Lopicque, F., "Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation", Desalination 255 (2010) 15-20.
122. Naim, M. M., Moneer, A. A., El-Said, G. F., "Predictive equations for the defluoridation by electrocoagulation technique using bipolar aluminum electrodes in the absence and presence of additives: a multivariate study," Desalination and Water Treatment, (2015) 1–13. DOI: [10.1080/19443994.2015.1007487](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1007487)
123. Thiam, A., Zhou, M., Brillas, E., Sirés, I., "Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the

coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes”, *Appl. Catal. B: Environ.* V 150-151, (2014) ,116-125.

124. Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H., “High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium”, *Sep. Purif. Technol.* 126, (2014), 7-14.
125. Trompette, J.L., Vergnes, H., “On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes”, *J. Hazard. Mater.* 163, (2009), 1282-1288.
126. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., “Development of an integrated electrocoagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment”, *Desalination and Water Treatment*. DOI:10.1080/19443994.2014.926462.
127. M.A. Sandoval, R. Fuentes, J.L. Nava, O. Coreño, Y. Li, J.H. Hernández, “Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack”, *Separation and Purification Technology* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.018>.
128. Sinha, R., Mathur, S., Brighu, U., “Aluminium removal from water after defluoridation with electrocoagulation process,” *Environmental technology*, (2015), 1–25.
129. Bessioud, S., “Traitement d'une eau de surface par électrocoagulation“, *Mémoire Magister, Université 08 mai 1945 Guelma Algérie*, 2010.
130. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., *Electrocoagulation (EC) science and applications*. *J. Hazard. Mater.* 84 (1) (2001), 29-41.
131. Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A.H., “Heavy metals removal from aqueous environments by

electrocoagulation process” a systematic review. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 13 (1), (2015)1-16.

132. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, seventeenth ed. American Public Health Association, Washington D.C (1992).
133. Mameri, N., Yeddou, A.R. , Lounici, H., Belhocine, D. , Grib, H. , Bariou, B., “Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes”, *Water Research* 32 (5) (1998)1604-1612.
134. Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., “Effects of calcium ion on enhanced defluoridation by electrocoagulation-flotation (ECF) process”. *Proceedings of the Engeneering Research Event, 8th Annual Conference in Australia*, (2004) , 263-274.
135. Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H., “Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes”, *J. Hazard. Mater.* (2007).
136. Palahouane, B., Drouiche, N., Bensadok, K., Aoudj, S., Hecini, M., “Remediation of Post Treated Fluorinated Photovoltaic Wastewater by Electrocoagulation” *Chemical engineering transactions* vol. 32, (2013).
137. Chalbi, S., Ben Mansour L., “Removal of oil from oil/ water emulsions using electroflotation process”, *J. Appl. Electrochem.* 36, (2006), 577–581.
138. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electro-flotation, *Desal. Wat. Treat.* 57, (2016) ,18398–18405.

139. Zuo, Q., Chen, X., Li, W., Chen, G., "Combined electrocoagulation and electro-flotation for removal of fluoride from drinking water," *Journal of hazardous materials*, vol. 159, n°. 2, (2008), 452–457,
140. Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H., Lee, Y.D., "Treatment of high fluoride content wastewater by continuous electrocoagulation–flotation system with bipolar aluminum electrodes," *Separation and Purification Technology*, vol. 60, n°. 1, (2008), 1–5.
141. Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology* 38, (2004), 11–41.
142. Chen, G., Chen, X., Yue, P. L., "Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater," *Journal of environmental engineering*, vol. 126, no. 9, (2000), 858–863
143. Bennajah, M., " Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur air lift", Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
144. Barrera-Díaz, C., Balderas-Hernández, P., & Bilyeu, B., "Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives". *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, (2018), 61–76. doi:10.1016/b978-0-12-813160-2.00003-1.
145. Mameri, N., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D., Yahiat, Y. "Defluoridation of sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes," *Separation and Purification Technology*, vol. 24, n°. 1(2001), 113–119.
146. Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F., Cheng, X., "Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 117, (2013), 73–80.

147. Yu M.J., Koo J.S., MYUNG G.N., CHO Y.K. ET CHO Y.M., "Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal", *Water Science and Technology*, 51(10), (2005) ,231-239.
148. Proux C., Thèse de maître ès sciences, Université Laval, France (2008).
149. Mohd Nasrullah, Lakhveer Singh & Zularisam A. Wahid., "Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density", *Journal of Energy and Environmental Engineering*, (2012), 27-31.
150. Drouiche, N., Aoudj, S., Lounici, H., Drouiche, M., Ouslimane, T., Ghaffour, N., "Fluoride removal from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters," *Procedia Engineering*, vol. 33, (2012), 385–391.
151. Danechvar H. Ashassi Sorkhabi, Kasiri , M.B., "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections", *Journal of Hazardous Materials B112* ,(2004) ,55–62.
152. Behbahani, M., Alavi Moghaddam, M.R., Arami M., "Effects of operational parameters on defluoridation efficiency using electrocoagulation process Water" *Practice & Technology Vol 6 N° 1* (2011), 0-15. doi:10.2166/WPT
153. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., & Hecini, M., "Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation". *Desalination and Water Treatment*, 57(39), (2015), 18398–18405.
154. Vasudevan, S., Kannan, B. S., Lakshmi, J., Mohanraj, S., & Sozhan, G, "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(3), (2010), 428–436.

155. Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A., Mahmoodi, N.M., "Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process". *Clean- Soil, Air, and Water* 39, (2011), 665-672.
156. Lu, J., Li, Y., Yin, M., Ma, X., Lin, S., "Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: a study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions", *Chem. Eng. J.*, 267, (2015), 86–92.
157. Bharath, M., Krishna, B.M., Manoj Kumar, B.A., "Review of electrocoagulation process for wastewater treatment, *Int. J. Chem. Technol. Res.*, 11, (2018), 289–302.
158. Comninellis, C., Chen, G., "Electrochemistry for the Environment", Springer Science + Business Media, LLC, 2010.
159. Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U. , Demirbas, E., Oncel, M. S., " Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes " , *Separation and Purification Technology* Volume 77, Issue 3, (2011), 283-293.
160. Kobya, M., Demirbas, E., "Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation", *Journal of Water Process Engineering*, Volume 8, (2015), 64-74.
161. Inorganic library of FTIR Spectra Minerals Nicodom 1998 Volume 1.
162. 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 ,(2009), 347–353.
163. 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, (2013), 6719-6728.

164. Rao, C. S., "Environmental pollution control engineering". (1995). Wiley Eastern Ltd., 301.
165. Official Journal of the European Union. Regulation No 259/2012 of the European Parliament and of the Council of 14 March 2012.
166. M.H. Dehghani, A.A. Najafpoor, K. Azam, Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant, *Desalination* 250 ,(2010) ,82–86.
167. J. Beltran-Heredia, J. Sanchez-Martin, Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with moringa oleifera seed extract, *J. Hazard. Mater.* 164, (2009) ,713–719.
168. Onder, E., Koparal, A. and Bakır Ogutveren, 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.
169. Un, U.T. Koparal, 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).
170. 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
171. 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
172. Mohora, E., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlovic, E., Dalmacija, M., "Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor", *Journal of Hazardous Materials* (2012), 235:257-264.

173. Aoudjehane, M., Benatallah, M., "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using iron electrodes *Traitement des eaux résiduaires d'une laiterie par électrocoagulation avec des électrodes de fer*". *Water Quality Research Journal* 50(2), (2015), 198-209.
174. Moreno-Casillas, H. A., Cocke D, L.Gomes, J. A. G.Morkovsky P.Parga J. R., Peterson E "Electrocoagulation mechanism for COD removal" *Sep. Purif. Technol.*56, (2007),204-211.
175. Kabdaşlı, I., Alaton, I., Hancı, T., Tünay, O., "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review". *Environmental Technology Reviews* 1, (2012), 2-45.
176. Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., _Avila-C_ordoba, L., Pav_on-Silva, T., Bilyeu, B., "Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater". *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (1) ,(2006), 34-38