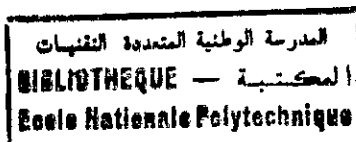


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies



THESE DE MAGISTER

présentée par

Ahmed Réda YEDDOU

Ingénieur d'Etat de l'E.N.P

Défluoruration Des Eaux du Sud Algérien Par le Procédé d'Electrocoagulation

Présentée devant le jury

Pr KERBACHI R.

Dr MAMERI N.

Dr BENSMAILI.H

Dr KERKAR B.

Dr LOUAHAB K.

Professeur à l'ENP

Maître de Conférences

Maître de Conférences

Maître de Conférences

Chargé de Cours

Président

Directeur de thèse

Examinatrice

Examinateur

Invité

1994

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHÈQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je dedie ce modeste travail à

Ma mère, mon père.

Mes soeurs et mes frères.

A toute ma famille.

A mes amis.

Enfin j'exprime toute ma reconnaissance à ceux qui ont été les précurseurs de ma volanté en l'occurence messieurs:

- HALET Farid .
- CHERGUI Abdelmalek.
- DJABALI Djafer.
- GUIRAA Abdellah.

Que tous ceux que j'ai pu oublier dans cette page veuillent bien ne pas m'en tenir rigueur et recevoir leur part de remerciements.

Résumé :

Lorsque la concentration des ions fluorures F^- dans l'eau potable dépasse la valeur de 1 mg/l, elle provoque la maladie de la fluorose dentaire. Plusieurs procédés sont utilisés pour l'élimination de l'excès des ions fluorures, pour notre part nous nous sommes proposés d'étudier le procédé d'électrocoagulation à électrodes bipolaires d'aluminium. La dissolution de l'anode d'aluminium permet la formation de complexes fluoro-aluminium et des hydroxydes d'aluminium. Ces derniers ont la capacité d'adsorber les ions fluorures et les complexes fluoro-aluminium.

Les expériences ont été réalisées sur des eaux synthétiques et sur des eaux prélevées dans le forage de Ain Boukhial dans la wilaya d'El Oued. L'influence de certains paramètres expérimentaux a été étudiée tel que celle de la densité de courant, du pH et de la surface volumique S/V.

Des résultats intéressants ont été observés mais une étude à l'échelle pilote s'impose pour confirmer l'efficacité de ce procédé.

NOTATIONS

- C_0 : concentration initiale en ions fluorures en mg/l.
- C : concentration en ions fluorures en mg/l.
- Cond: conductivité en mS/cm².
- D : débit d'alimentation de la cellule d'électrolyse en eau en l/h.
- d : distance inter électrodes en cm.
- E : énergie consommée pour traiter un mètre cube d'eau en KJ/m³.
- F : le faraday, $F = 96500$ coulombs/eq
- I : intensité de courant en Ampères.
- i : densité de courant en A/m².
- M : masse molaire de l'aluminium, $M = 27$ g.
- m_t : masse théorique de l'aluminium dissout au cours de l'électrolyse en mg.
- m_e : masse réelle de l'aluminium dissout au cours de l'électrolyse en mg.
- t_n : temps nécessaire d'électrocoagulation pour atteindre une concentration de 0.8 mg / l
- T : température en °C.
- U_e : différence de potentiel en volt.
- U_0 : différence de potentiel réversible en volt.
- η_a : surtension anodique. (volt)
- η_c : surtension cathodique. (volt)

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I: Généralités sur le fluor.

I.1 Introduction.	3
I.2 Propriétés physiques.	3
I.3 Propriétés chimiques.	4
I.4 Le fluor dans l'organisme humain.	6
I.5 Les eaux fluorurées en Algérie.	7
I.6 Origine du fluor dans les eaux du Sahara septentrional.	8

CHAPITRE II: Procédés d'élimination des ions fluorures.

II.1 Introduction.	10
II.2 Elimination par précipitation.	10
II.2.1 Précipitation par le sulfate d'aluminium.	10
II.2.2 Précipitation par la chaux.	11
II.3 Elimination par adsorption.	12
II.3.1 Adsorption sur alumine activée.	12
II.3.2 Adsorption sur le phosphate tricalcique.	13
II.4 Elimination par résine échangeuse d'ions.	14
II.5 Elimination par osmose inverse.	14
II.6 Elimination par électrodialyse.	15
II.7 Elimination par électrocoagulation.	15

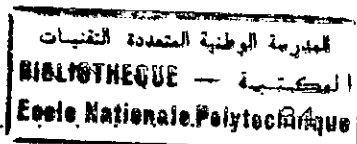
CHAPITRE III: Electrolyse_ Electrocoagulation.

III.1 Tension d'électrolyse.	19
III.2 Courbes intensités potentiels.	20
III.3 Rendement faradique.	21
III.4 Rendement énergétique.	22
III.5 Electrolyse à électrodes bipolaires.	22
III.6 Principe de l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation.	24

CHAPITRE IV: Matériel et méthodes.

IV.1 Méthodes d'analyse.	28
IV.2 Dispositif expérimental.	29
IV.3 Méthodes.	29

CHAPITRE V: Caractérisation des eaux de la région
d'El Oued.



V.1 Introduction.	
V.2 Caractéristiques hydrogéologiques des forages de la région d'El Oued.	34
V.3 Caractéristiques des eaux des forages d'El Oued.	35
V.3.1 Ions fluor.	35
V.3.2 Minéralisation totale et conductivité.	36
V.3.3 Dureté.	36
V.3.4 pH CO ₂	36
V.3.5 Température.	39
V.3.6 Chlorures et sulfates.	39
V.3.7 Sodium et potassium.	39

CHAPITRE VI: Etude sur des eaux synthétiques.

VI.1 Etude du comportement des anodes d'aluminium.	43
VI.1.1 Essais en discontinu.	43
VI.1.2 Essais en continu.	45
VI.2 Etude de l'influence des paramètres Physico-chimiques.	45
VI.2.1 Influence de la distance inter électrodes.	46
VI.2.2 Influence du pH initial.	46
VI.2.3 Influence de la concentration initiale en ions fluorures.	49
VI.2.4 Influence de la température.	51

CHAPITRE VII : Défluoruration des eaux de forage de Ain
Boukhial.

VII.1 Introduction.	54
VII.2 Courbes intensités potentiels.	54
VII.3 Essais en batch.	56
VII.3.1 Influence de la densité de courant.	56
VII.3.2 Influence de la surface volumique S/V sur l'élimination des ions fluorures.	61
VII.3.3 Relation entre le temps nécessaire t_w et la densité de courant.	65
VII.3.4 Masse d'aluminium consommée au cours de l'électrolyse.	65
VII.3.5 Influence de l'électrolyse sur les caractéristiques de l'eau.	68
VII.3.6 Aspect énergétique.	74

VII.4 Essais en cellule dynamique.	77
VII.4.1 Essais en cellules à électrodes des monopolaires	78
VII.4.2 Essais en cellules à électrodes bipolaires.	80
CONCLUSION GENERALE.	84
BIBLIOGRAPHIE.	88

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 المكتبة
 BIBLIOTHEQUE
 Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

L'alimentation en eau potable des villes est souvent une tâche ardue, où pour satisfaire les besoins de la population, on doit disposer d'eaux d'origine diverses: pluies, eaux superficielles, eaux souterraines.

L'Algérie vit actuellement ce problème crucial. C'est surtout les régions sahariennes qui sont affectées par la sécheresse. C'est le cas du Sahara septentrional dont les eaux apparaissent enrichies en composés minéraux. Cette composition est en rapport avec la constitution géologique des sols traversés(dans le cas des eaux souterraines) où les eaux en contact avec les éléments minéraux facilement solubles ne peuvent être utilisés directement pour la consommation humaine.

Un traitement des eaux s'avère donc nécessaire afin de résoudre le problème de l'alimentation en eau potable pour les besoins des populations.

L'excès des ions fluorures dans les eaux de forages de la région d'El Oued provoque la maladie de Fluorose qui touche près de 20% de la population. De ce fait, notre étude envisage l'élimination de l'excès des ions fluorures dans les eaux potables de cette région.

Dans les procédés physico-chimiques classiques de traitement des eaux, on a, souvent, recours à l'utilisation des produits chimiques des lors certains problèmes se posent. D'une part le stockage des produits chimiques nécessite une disponibilité d'installations et d'espaces généralement assez important et très coûteux, il présente aussi des risques car les produits chimiques utilisés peuvent être dangereux. D'autre part l'apport de produits chimiques dans l'eau, même s'il permet l'abattement de la pollution, est toujours accompagné d'une augmentation de la salinité qui donne une eau de qualité inférieure.

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont poussé certains industriels et chercheurs à choisir, dans beaucoup de situations, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet l'utilisation des anodes solubles dans ces procédés permet d'apporter l'élément chimique essentiel au traitement sans être obligé d'enrichir l'eau en d'autres éléments ainsi qu'une facilité de stockage qui ne nécessite pas de grands espaces et qui ne présente aucun danger.

La défluoruration des eaux par électrocoagulation à anodes d'aluminium solubles consiste en l'apport des ions aluminium Al^{3+} en solution. On a, ainsi, d'une part la formation des complexes fluoro-aluminium insolubles et d'autre part celle des hydroxydes d'aluminium qui adsorbent les ions fluorures et les complexes fluoro-aluminium et par suite sédimentent. En fait ce procédé remplacerait l'apport des ions aluminium par voie chimique sous forme de sels d'aluminium.

Le présent travail a pour objectif l'étude de ce procédé et de montrer ces apports bénéfiques à la défluoruration. Dans un premier temps nous avons caractérisé les eaux de la région d'El Oued auxquelles on s'intéresse et où on a mis en évidence l'excès des ions fluorures par rapport aux normes de l'O.M.S. Nous avons, ensuite, étudié le comportement de l'anode d'aluminium dans des eaux synthétiques aux caractéristiques proches des eaux de la région d'El Oued ainsi que l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la défluoruration par électrocoagulation. Enfin nous avons entamé la défluoruration des eaux prélevées au forage de Ain Boukhial situé dans la wilaya d'El Oued où on a utilisé des électrodes bipolaires d'aluminium et montré leurs efficacités. Les essais ont été effectués en mode batch et en mode continu.

Chapitre I

FLUOR

I.1 Introduction.

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Dans la nature les gisements riches en fluor sont constitués de fluorine (spath de fluor) CaF_2 ou de cryolite Na_3AlF_6 et d'apatite de fluor $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. [5]. Ces minéraux sont insolubles dans la plus part des eaux de surface [2]. Le pourcentage de fluor dans ces Minéraux est donné dans le tableaux n°1 [5]

Tableau n°1 : Abondance naturelle du fluor dans quelques composés fluorés

Minéraux	% Fluor
Fluorine	48
Topaze	13 - 20
Apatite	3 - 4
Titonite	0.1 - 0.5
Tourmaline	0.05 - 1.3
Biomaline	0.05 - 0.3

I.2 Propriétés physiques du fluor.

Le fluor est le premier élément des halogènes (tête de série), son numéro atomique est de 9, sa masse atomique est de 19. L'isotope naturel ^{19}F est de 100 %, il est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique, il a le plus faible rayon ionique, ses caractéristiques physiques sont résumées dans le tableau n°2 [1][2].

Tableau n°2 : Propriétés physiques du Fluor.

Point de fusion (°c)	- 223
Point d'ébullition (°c)	- 187
Masse atomique	19
Structure électronique	1s ² 2s ² 2p ⁵
Electronégativité	4.00
Rayon atomique (Å)	0.64
Rayon ionique (Å)	1.36

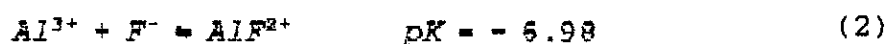
I.3 Propriétés chimiques.

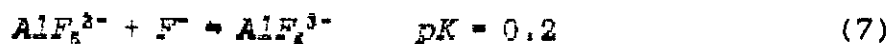
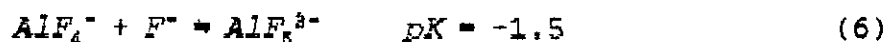
La fluorine CaF₂ est un composé peu soluble (pK est de 11.2) qui contrôle dans certaines eaux naturelles la concentration en ions fluorures suivant la réaction.



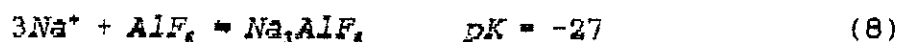
La solubilité de la fluorine dépend du pH, pour des pH légèrement acides on a peu de fluorures libres [6] tandis que les eaux à pH neutre ou plus ou moins alcalin sont favorables au transport des ions fluorures.

Les ions fluorures forment avec l'aluminium des complexes selon les réactions suivantes:





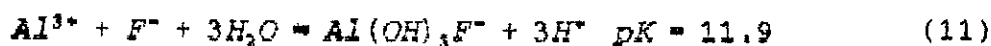
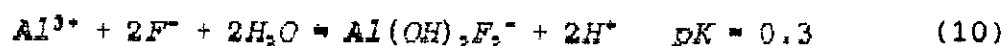
Le AlF_6^{3-} réagit avec l'ion sodium Na^+ pour donner le Na_3AlF_6 .



La valeur du pK montre que ce composé est très stable, il est aussi très peu soluble, de même pour le 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.



Il existe aussi des hydroxydes d'aluminium fluorurés tel que $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}$ qui eux forment des composés solubles [54] et se forment selon les réactions suivante.



La nature des complexes dépend beaucoup du pH. La figure n°1-a nous 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 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_2^-$. Leur abondance relative dépend de la concentration en ions fluorures F^- . La figure n°1-b nous montre que pour des concentrations variant entre 10^{-4} et 1 mole/l en ions fluorures, on a présence des AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} et AlF_6^{3-} . La

réaction d'équilibre n°7 donnant le AlF_6^{3-} peut être déplacée vers la droite lorsque les ions AlF_6^{3-} sont consommés lors de la formation de la cryolite Na_3AlF_6 qui est très peu soluble.

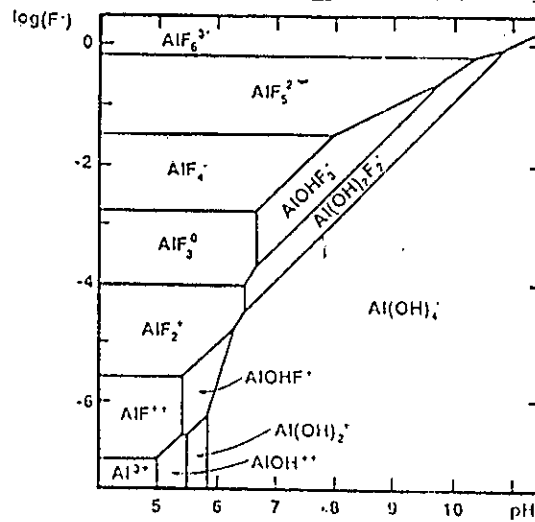


Figure n° 1-a: Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(F^-)$, pH.

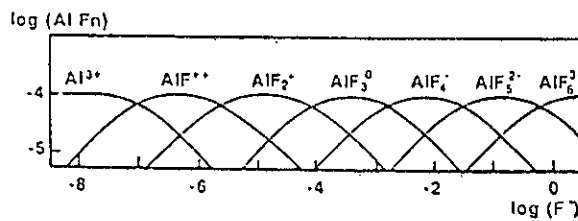


Figure n° 1-b: Diagramme de Sillén des complexes fluorures de l'aluminium

I.4 Le Fluor dans l'organisme humain

Les fluorures, après consommation, sont transportés par les vaisseaux sanguins et se fixent uniquement dans les os et les dents, le surplus étant éliminé par les reins [6]. Les ions fluorures, au contact des dents, se combinent avec certaines substances (carbonates) pour former de nouveaux

composés qui résistent bien aux attaques des acides et des bactéries responsables de la carie dentaire [7]. Ce pouvoir carioprotecteur des ions fluorures a poussé certains pays (Etats Unis d'Amérique et le Canada) dans les années 40 à procéder à la fluoruration de l'eau [18] afin d'atteindre une concentration optimale de l'ordre de 1 mg/l [6][19].

Dans la même période, certains auteurs [18] montrèrent qu'une concentration en fluorure supérieure à 1.5 mg/l pouvait provoquer la fluorose dentaire [3]. Cette dernière se manifeste par un jaunissement des dents et peut même mener à l'effritement de celles ci. De même il a été prouvé que des concentrations de l'ordre de 4 à 5 mg/l [7] provoquent la fluorose des os ou fluorose squelettique, celle ci entraîne une fragilisation des os ainsi que leurs effritements.

I.5 Les eaux fluorurées en Algérie.

La fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara Septentrional [3], celle ci possède d'importantes ressources en eaux souterraines qui sont constituées des nappes du continental intercalaire (CI) et celles du complexe terminal (CT). La nappe CI a une surface de six cents milles kilomètres carrés et une profondeur de 250 à 1000 m.

La quantité d'eau mobilisable est de trois cents millions de mètres cubes. Elle est exploitée pour l'irrigation et pour l'alimentation en eau potable. La nappe du C.T a jusqu'à 300 m de profondeur et est exploitée également pour l'irrigation et l'alimentation en eau potable. La température des eaux du CI peut atteindre 51°C et celle du CT est de l'ordre de 30°C. La concentration en fluor dans ces eaux peut atteindre 6 mg/l. Elles sont dures de l'ordre de 33 meq/l et elles sont chlorosulfatées, leur minéralisation peut atteindre 3 g/l [4][22][23].

I.6 L'origine du fluor des eaux septentrionales

La présence de fluor peut être expliquée par les phénomènes de dissolution, de précipitation ou d'attaques chimiques présents dans les sols. Les phosphates naturels peuvent renfermer plus de 30 % en fluor [5], mais on ne peut pas leur attribuer la cause de la présence du fluor dans les eaux du sud vue que celles ci ne contiennent que de très faibles quantités de phosphates[23][4]. La concentration en phosphates est inférieure à 1 mg/l dans la région du Souf. Le fluor peut être obtenu par dissolution des roches détritiques (sable, argile, grés), ce qui est le cas des nappes des sables.

La présence de l'ion sodium augmente considérablement la solubilité de CaF_2 , d'après SHOLLER [6] les eaux ayant une concentration en ion sodium supérieure au rapport de la racine carrée de la concentration en ion Ca^{2+} sur trente peuvent renfermer plus de 1 mg/l de fluorures, ce qui est le cas des eaux du sud septentrional. La présence du fluor peut aussi être attribuée aux échanges anioniques dans les intercalaires argileuses.

PROCEDES D'ELIMINATION DES IONS FLUORURES

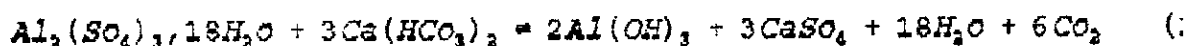
Différents procédés ont été utilisés pour rendre la concentration en ions fluorures conforme aux normes de l'O.M.S [20], nous citerons la précipitation, l'adsorption, les échanges ioniques, l'osmose inverse, l'électrodialyse et enfin l'électrocoagulation dont notre étude fait l'objet .

II.2 ELIMINATION PAR PRECIPITATION:

Plusieurs procédés sont utilisés dans le cadre de cette technique, citons à titre d'exemple la précipitation à l'alun et celle à la chaux.

II.2.1 Précipitation par l'alun ou sulfate d'aluminium:

Ce composé réagit avec l'alcalinité de l'eau pour donner un précipité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, selon la réaction suivante:



d'après RABOSKY et MILLER [24] le fluor est adsorbé par l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$,

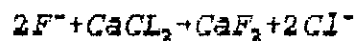
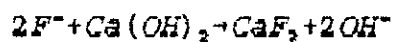
En 1958 RUSSELL CULP et HOWARD STOLTENBERG [25] utilisent ce procédé pour une eau contenant 3.6 mg/l d'ions fluorures F, ils en ont éliminé 67 %, la quantité d'alun utilisée est de 225 mg/l . Le pH optimum de floculation se trouve entre 6.5 et 7.5.

MAZOUNIE.P et MOUCHET.P en 1984 [26] montrèrent que pour un pH constant, la capacité de fixation des ions fluorures sur les hydroxydes d'aluminium diminue en augmentant la dose d'aluminium et que le fluor résiduel diminue avec la dose du sel d'alun, toujours d'après ces auteurs, plus la concentration initiale en ions fluorures est grande plus le rendement d'élimination est meilleur et ce pour une dose de sel d'aluminium constante.

LAGAUDE.A et KIRSHE.C (1988)[9] ont traité l'eau du forage de Fatick au Sénégal [9], la concentration initiale en ion fluorure est de 5.2 mg/l à l'aide d'une dose de 0.75 g/l de sel d'aluminium, ils ont atteint une concentration de 1 mg/l d'ion fluorure pour un pH optimum de 6.2 mais il a été observé une augmentation des ions sulfates SO_4^{2-} de 42 à 300 mg/l. D'après ce qui précède on voit que la quantité de sulfate d'aluminium utilisée est toujours importante, ceci pourrait provoquer un excès en ions sulfates dans les eaux traitées.

I.I.2.2 Précipitation par la chaux:

On peut faire précipiter le fluor sous forme de fluorure de calcium en ajoutant de l'hydroxyde de calcium ou du chlorure de calcium.



Il est à noter que le traitement par la chaux nécessite un ajustement du pH [27] par ajout simultané d'acide.

BENEFIELD et Coll (1982)[7] ont développé la relation donnant la concentration résiduelle d'ions fluorures F^- en fonction du pH et de la concentration résiduelle d'ions calcium Ca^{2+} .

$$[F^-] = \left(\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + 10 [Ca^{2+}] + 1500 [H^+] + 5850 \left(\frac{10^{10.4}}{[Ca^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} [H^+] \right] \quad (a)$$

Les concentrations sont exprimées en moles par litre. La résolution de cette équation leur a montré que cette méthode ne permet pas d'obtenir une concentration acceptable d'ions fluorures (concentration inférieure à 1.5 mg/l) lorsque la dureté calcique de l'eau est inférieure à 200 mg/l.

D'après DEGEMENT [8], le procédé d'élimination des ions fluorures par précipitation est peu utilisé car il n'est pas rentable économiquement.

II.3 ELIMINATION PAR ADSORPTION.

Parmi les matériaux utilisés lors de l'élimination des fluorures par adsorption, on citera les plus usuels à savoir l'alumine activée et le polyphosphate tricalcique.

II.3.1 Adsorption sur alumine activée.

Au début des années trente, BORUFF [28] puis FINK et LINDSAY [40] ont été les premiers à étudier les propriétés défluorurantes de l'alumine activée. Depuis de nombreuses publications ont mis en évidence les avantages de l'alumine activée [29,30,31,32] sur les autres procédés quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluorure. L'alumine activée est constituée à 92 % en Al_2O_3 [7]. Il est possible d'obtenir par passage sur colonne d'alumine activée une réduction des teneurs en fluorures de 93 % [36].

L'efficacité de l'alumine activée dépend de certains paramètres tel que la granulométrie et la concentration initiale en ions fluorures [4,35]. La présence des ions

bicarbonates HCO_3^- et silicates diminuent la capacité de fixation des ions fluorures [36,38], le pH optimum d'adsorption est de l'ordre de 5 à 6.5. La régénération de l'alumine activée après utilisation nécessite un lavage à la soude suivie d'une neutralisation à l'acide sulfurique [10,11] ou bien un lavage par une solution de sulfate d'alumine [39].

II.3.2 Adsorption sur le phosphate tricalcique.

Le fluor a une certaine affinité pour les phosphates tricalciques, on retrouve, en effet, toujours des concentrations notables de fluor dans les phosphates naturels comme les apatites, les phosphorites ainsi que dans les os [41]. On pense que dans l'apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ l'ion carbonate est remplacé par l'ion fluorure [40,42] ce qui entraîne la formation de fluoroapatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

Il a été démontré [46] que la capacité de fixation est indépendante de la concentration initiale en ions fluorures et du pH tant que celui-ci se trouve entre 6.5 et 8 tandis que la dureté diminue la capacité de fixation du phosphore tricalcique.

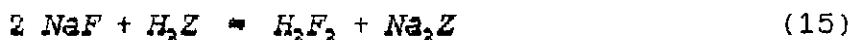
On régénère les phosphates tricalciques par lavage à la soude diluée à 1 % suivi d'un rinçage à l'acide chlorhydrique 0.7 % [46,26] pour neutraliser l'excès de la soude mais ce rinçage provoque une perte de 2 % d'adsorbant ainsi qu'une diminution de la capacité d'adsorption de 50 % [26] et on aurait même une inactivation complète après trente cycles de filtration. D'autres inconvénients de ce procédé ont été cités tel que l'enrichissement de l'eau en phosphates, sa décarbonatation partielle [26] ainsi qu'une qualité mécanique médiocre [6].

Enfin, on remarquera que dans les procédés d'adsorption une utilisation importante de produits chimiques est nécessaire

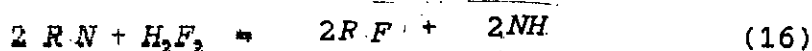
pour l'ajustement du pH avant et après traitement ainsi que pour la régénération.

II.4 ELIMINATION PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS.

En 1940 Benson et Coll [7,47] ont expérimenté un procédé en deux étapes, au cours de la première étape une résine cationique élimine les ions sodium.



Pendant la seconde étape, une résine anionique élimine le HF_2



Ce procédé leur a permis de réduire la concentration en ions fluorures de 10 mg/l à moins de 1 mg/l.

En 1974, STAEBLER [48] utilisa une résine Amberlite IRA.400 constituée de 8 % en polystyrène triméthylbenzylamonium, il a remarqué une grande augmentation du pH de 6.4 à 11.6.

Notons que cette technique reste peu avancée du fait que la plupart des législations interdisent l'utilisation des résines [26].

II.5 ELIMINATION PAR OSMOSE INVERSE.

L'osmose inverse est un procédé à membrane qui permet d'éliminer les ions de sels de l'eau en appliquant une différence de pression de part et d'autre de la membrane semi perméable supérieure à la pression osmotique [49]. Toutefois, ce procédé constitue une barrière à tout les minéraux en plus du fluor. Ceci dit, il peut s'avérer très efficace lorsqu'on

veut éliminer simultanément avec le fluor d'autres minéraux. Avant traitement par osmose inverse, il est nécessaire d'envisager un prétraitement pour l'élimination des ions calcium Ca^{2+} et des ions sulfates SO_4^{2-} susceptibles de former des précipités qui colmatent les membranes.

II.6 ELIMINATION PAR ELECTRODIALYSE.

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous d'une eau saline par migration à travers des membranes sélectives chargées sous l'action d'un champ électrique [49]. Les membranes intercalées entre les électrodes sont imperméables à l'eau et perméables respectivement aux anions et cations. Les taux de dessalement et de défluoruration peuvent être importants pour un temps de dessalement prolongé et un potentiel de polarisation stable. Ce procédé est toujours à l'étape d'étude [43].

II.7 ELIMINATION PAR ELECTROCOAGULATION.

La réduction de la teneur en fluorures par électrolyse en utilisant des électrodes d'aluminium a été peu étudiée. Dans ce procédé les ions fluorures sont attirés vers l'anode où ils réagissent avec les ions aluminium Al^{3+} pour former le AlF_3 qui précipite sous forme de cryolite AlFNa_3 , dont le pK de formation est égal à 27 et le AlF_3 , dont le pK de formation est de 17. Ces deux composés sont très peu solubles [56]. D'autre part on a la formation de polymères $\text{Al}_2(\text{OH})_4$, [50] qui adsorbent les ions fluorures F^- et les complexes fluoroaluminium et par suite sédimentent.

En 1976 BYCHIN et Coll [65] étudièrent l'élimination des ions fluorures par électrolyse utilisant un couple d'électrodes d'aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de 5 mg/l à 1 mg/l. Ils citent le problème que pose la passivation de l'anode lors de la formation de l'alumine

AlO_3 , à sa surface et ils l'évitent par changement périodique de polarisation ou par un ajout de 60 à 80 mg/l d'ions chlorures car, selon l'auteur, les ions chlorures provoquent une corrosion par piquration détruisant ainsi la couche de passivation.

En 1985, SUN-LI CHUNG [16] utilise deux électrodes d'aluminium. Il arrive à diminuer la concentration en ions fluorures de 7-4 mg/l à 1.0 mg/l pour une densité de courant de 20 A/m² et pour une consommation en masse d'aluminium de 15.1 grammes par gramme d'ions fluorures éliminés. Il note qu'une intensité de courant supérieure à 7 Ampères par mètre cube d'eau traité engendrait une grande production de bulles de gaz qui générant le phénomène d'élimination des fluorures, il note en fin d'expérience une couche d'oxyde d'aluminium qui se forme sur l'anode, il l'élimine en plongeant l'anode dans de l'acide chlorhydrique 5 % pendant quelques heures.

En 1987, LIU MING ET COLL [15] utilisent aussi un couple d'électrodes en aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en ions fluorures de 5 - 4 mg/l à 1.0 - 0.5 mg/l, la densité de courant étant égale à 14 A/m². Ils s'intéressent à l'influence de certains paramètres sur cette électrolyse, ils notent que le pH optimum d'élimination se trouve entre 5.5 et 7.0 et qu'une légère agitation au cours du traitement et une diminution de la distance inter-électrode ont un effet bénéfique sur le taux d'élimination des ions fluorures F⁻. Ils observent, Enfin, une diminution de la dureté d'environ 40 % après traitement ainsi qu'une diminution du pH de 8.0 à 7.2.

En 1992, PRISYAZHNYUK B.L [61] note que durant l'élimination des ions fluorures par électrolyse à électrode d'aluminium, il est nécessaire d'augmenter la tension pour maintenir la densité de courant constante. Pour éviter cette perte d'énergie qui est due au dépôt d'une couche de AlO_3 sur l'anode, il utilise le courant alternatif, il propose un modèle mathématique liant le taux d'élimination des ions fluorures à

la concentration initiale en ions fluorures, à la densité de courant et au temps de traitement:

$$Y = 33.42 - 1.16X_1 + 2.55X_2 + 0.21X_3 \quad (b)$$

avec

Y : taux d'élimination des ions fluorures.

X₁ : concentration initiale en ions fluorures en mg/l.

X₂ : densité de courant en A/m².

X₃ : temps de traitement en minutes.

Les intervalles de concentrations initiales, de densités de courant et des temps de traitements varient respectivement entre 18 et 5 mg/l, 50 et 240 A/m² et 5 et 9 minutes, les taux d'élimination varient entre 36 et 71%.

III.1 TENSION D'ELECTROLYSE

La cellule d'électrolyse est constituée de 2 électrodes plongeant dans un milieu caractérisé par sa conductivité ionique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes de cet ensemble provoque la dissociation des ions qui conduisent le courant électrique. Cette tension doit être supérieure à une tension minimale U_0 . Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la façon suivante:

- les anions migrent vers l'anode
- les cations migrent vers la cathode.

La réaction anodique correspond à une oxydation:



La réaction cathodique correspond à une réduction:



Les réactions aux électrodes sont plus complexes, on note souvent des réactions secondaires. La nature des électrodes à la surface conditionne le potentiel d'électrode : Leur forme, leur position, leur état de surface et la densité de courant influent sur les surtensions et le rendement énergétique de l'opération.

La tension U de cellule pour une densité de courant i est constituée de plusieurs composantes.

$$U_g = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + R_o i \quad (c)$$

avec :

U_g : tension d'électrolyse en volts.

U_0 : tension réversible en volts.

η_a : surtension globale anodique en volts.

η_c : surtension globale cathodique en volts.

$R_o i$: chute ohmique au sein de l'électrolyte.

Les réactions de transfert électronique et les surtensions d'activation sont localisées à l'interface électrode-solution dans la zone de la double couche électrique dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 Angstrom.

Les phénomènes de transfert de masse concernent des couches au voisinage des électrodes au sein desquelles sont localisés les gradients de concentration et dont les épaisseurs dépendent de l'état hydrodynamique de l'électrolyte, elles sont de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Les distances inter-électrodes sont maintenues à des valeurs les plus faibles possibles afin de minimiser les pertes de puissance par chute ohmique, elles s'étalent de quelques dixièmes de millimètres, dans certains dispositifs sophistiqués, à quelques centimètres [51].

III.2 COURBES INTENSITES POTENTIELS.

Si on établit, entre deux électrodes, une différence de potentiel variable on remarque que l'intensité est invariable et pratiquement nulle jusqu'à une certaine valeur U_0 , potentiel minimal d'électrolyse, à partir duquel l'intensité I varie presque linéairement en fonction de la tension U , on est en zone ohmique. Si on continue à augmenter la différence de potentiel la courbe s'incurve et atteint un palier, l'intensité reste alors constante quelque soit l'accroissement de la différence de potentiel appliquée, ceci est dû au phénomène de diffusion ionique au niveau des électrodes qui se traduit par l'obtention d'un courant limite I , S'il y'a plusieurs ions qui

diffusent, on peut observer plusieurs paliers de diffusion limites dans la courbe intensité-potentiel (figure n°2).

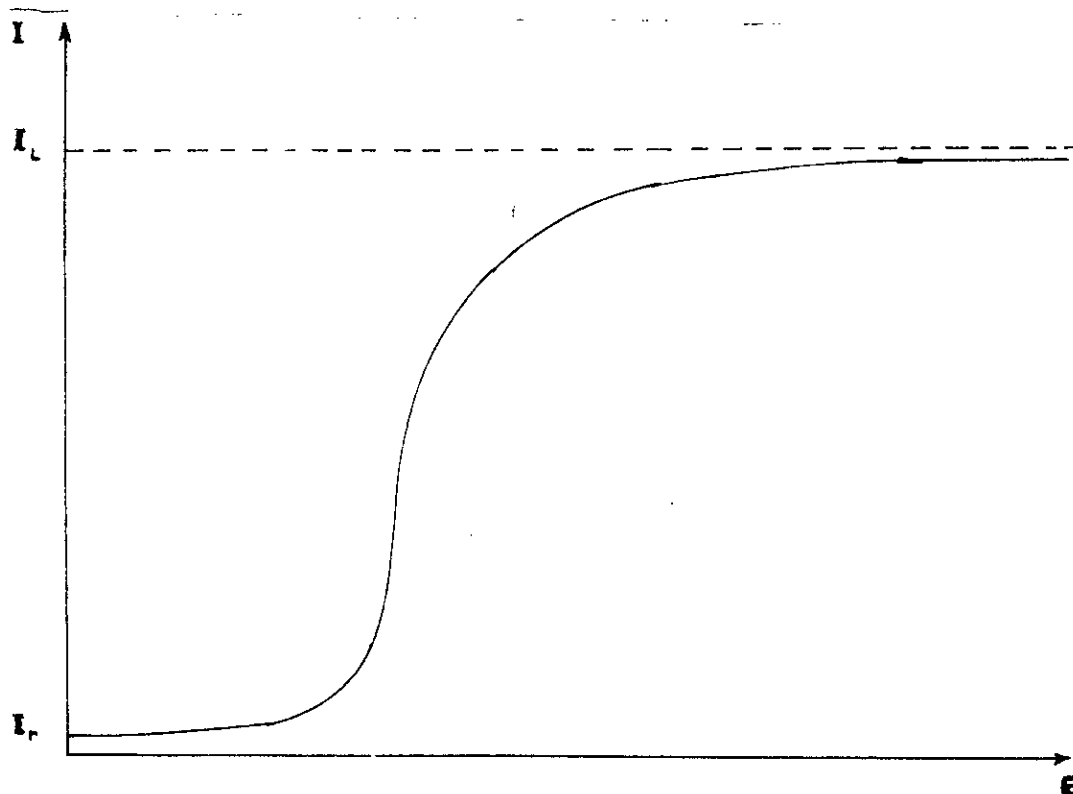


Figure n°2: Courbe intensités-potentiels.

III.3 LE RENDEMENT FARADIQUE.

Le rendement faradique est défini comme étant le rapport de la quantité d'électrolyte décomposé ou d'ions déchargés à la quantité prévue par la loi de Faraday :

avec:

$$M_{TH} = \frac{M I_{im} t}{nF} \quad (d)$$

M_{TH} : masse d'électrolyte déchargé théoriquement en gramme.

I_{im} : intensité de courant imposé en Ampère .

t : temps d'électrolyse en secondes .

n : valence de l'élément déchargé.

F : Faraday ($F = 96500$ coulombs).

Le rendement faradique, appelé aussi rendement de courant, dépend exclusivement des réactions secondaires et parasites, voir de la recombinaison des espèces et non des tensions et surtensions.

III.5 LE RENDEMENT ENERGETIQUE

Le prix de revient d'une électrolyse est fonction du travail électrique qui peut être exprimé en kiloWatt heure (1 kwh = 3600kj). Pour un rendement faradique donné, le rendement énergétique dépendra exclusivement de la chute de potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique, le rendement énergétique est donné par la relation suivante:

$$R_e = R_f \frac{U_o}{U_t} \quad (e)$$

R_e : rendement énergétique.

R_f : rendement faradique.

U_o : tension réversible en volts.

U_t : tension totale en volts.

III.6 ELECTROLYSE A ELECTRODES BIPOLAIRES

Quand une plaque conductrice est intercalée entre deux électrodes de charges opposées sous l'action d'un champ électrique, chacune des deux faces de cette plaque va porter

des charges opposées à celle de l'électrode d'en face . Lors de l'électrolyse, cette plaque chargée positivement en une face et négativement dans l'autre, va se comporter comme anode et cathode à la fois, il s'agit d'une électrode bipolaire.

En pratique un électrolyseur à électrodes bipolaires est réalisé en empilant plusieurs plaques parallèlement. seules les électrodes extrêmes sont branchées électriquement (figure n°3). Ce dispositif permet ainsi d'augmenter la surface d'électrode en opérant avec un dispositif compact.

Les avantages de ce système sont:[53]

-meilleure répartition du courant qui transite d'une électrode à l'autre par de nombreuses connections internes bien réparties .

-moindre intensité de courant, puisque le même courant passe en série dans toutes les cellules (redresseurs moins chers.)

- gain de tension par suite de moindres chutes de tensions dans les connections.

Parmi les inconvénients de ce système l'application d'une forte tension aux bornes de l'électrolyseur puisque toutes les tensions d'électrolyse s'ajoutent d'une cellule à l'autre d'où des problèmes de sécurité.

L'utilisation des électrodes bipolaires dans le traitement des eaux et plus particulièrement dans l'électrocoagulation et l'électroflotation pour éliminer les matières colloïdales a été étudiée par certains auteurs. En 1980 K.A Matis [59] étudie le traitement d'une eau de mer par électroflotation. Il utilise des électrodes bipolaires en aluminium, des rendements de traitement de 90% sont obtenus pour différentes tensions appliquées. En 1992 A.Damien[58] utilise des électrodes bipolaires en aluminium et en fer pour le traitement des eaux usées urbaines par électrocoagulation.

La DCO est réduite de 85 % et les MES de 95 % en des temps très petits, les boues obtenues sont plus hydrophobes que ceux du traitement chimique, la décantation s'en trouve améliorée et les boues sont plus compactes. Il cite, en fin, qu'une telle installation se caractérise par un faible encombrement et ne nécessite pas un stockage de produits chimiques dangereux.

III.7 PRINCIPE DE L'ELIMINATION DES IONS FLUORUES PAR ELECTROCOAGULATION.

La dissolution de l'anode d'aluminium lors de l'électrolyse de l'eau donne des ions aluminium Al^{3+} qui à des pH variant entre 5.5 et 7.0 forment de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, qui se polymérise en $Al_n(OH)_n$ [15]. Ces hydroxydes ont la capacité d'adsorber les ions fluorures. On a d'autre part une zone de concentration en ions fluorures au voisinage de l'anode (figure n°4) ce qui permet la formation du AlF_3 et celle du AlF_4^{3-} qui va ensuite se combiner avec les ions sodium pour donner du Na_3AlF_6 . Ces deux composés sont très peu solubles et s'adsorbent aussi sur les polymères d'hydroxyde d'aluminium[56]. Le tout est séparé de l'eau par décantation ou par filtration.

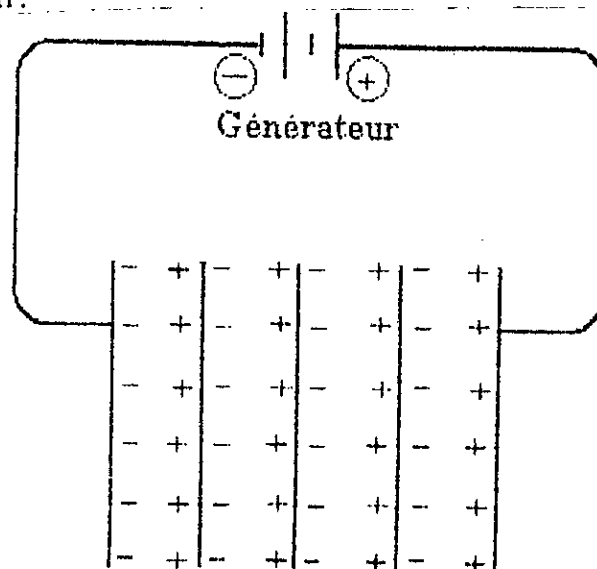
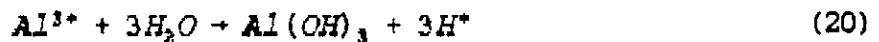
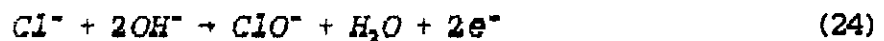
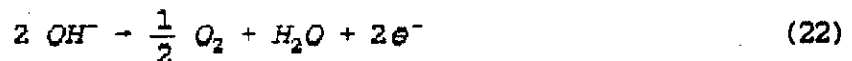


Figure n°3: Représentation schématique d'un électrolyseur à électrodes bipolaires.

Les réactions à l'anode sont :



d'autres réactions peuvent avoir lieu,



L'élimination des ions fluorures par électrocoagulation dépend beaucoup du pH, en effet celui-ci doit être entre 5.5 et 7.0. Pour des pH basiques, on a les OH⁻ qui ont environ la même masse que les ions fluorures F⁻ mais qui sont de plus grande mobilité, ceci a pour conséquence d'avoir plus d'ions OH⁻ à l'anode que les ions F⁻ ce qui limite la formation de la cryolite NaAlF₆. Pour des pH acides l'aluminium se trouve sous forme de Al³⁺ et donc on a ni les Na₃AlF₆ ni les Al_n(OH)_{3n} (voir figure n°1). Entre le pH 5.0 et 7.5 la concentration en ions H⁺ et OH⁻ est très petite ce qui permet une plus grande présence d'ions fluorures au voisinage de l'anode. Les ions fluorures F⁻ rencontrent les ions aluminium Al³⁺ pour former les AlF₆³⁻ et les AlF₃ dont la formation est favorisée vue la zone de concentration en ions fluorures ainsi que la valeur du pH.

Au niveau de la cathode il y'a dégagement d'hydrogène,



d'autres réactions peuvent survenir et provoquer l'entartrage de la cathode:



mais il faut pour cela un pH basique supérieur à huit [8] qui favorise la formation des ions carbonates CO_3^{2-} . Ce qui n'est pas le cas dans les travaux cités précédemment.

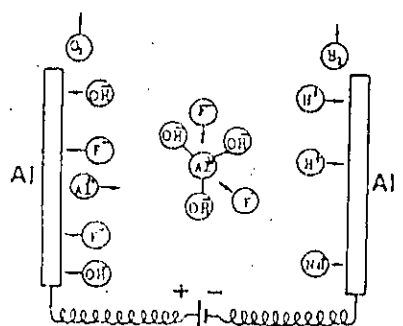


Figure n°4: Les principales réactions lors de l'électrocoagulation d'une eau fluorurée.

IV.1 METHODES D'ANALYSES. [65]

Le dosage des ions fluorures a été réalisé par méthode ionométrique. L'électrode spécifique aux ions fluorures est du type Tacussel PF4 L. Avant la mesure on ajoute à l'échantillon une solution tampon TISAB afin d'éviter l'influence des ions interférents tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} et avoir un pH compris entre 4.5 à 8 pour éviter l'interférence des ions OH^- et H^+ .

Les ions sodium Na^+ et potassium K^+ sont dosés par photométrie de flamme. Les ions calcium Ca^{2+} et magnesium Mg^{2+} sont dosés par absorption atomique. Les sulfates SO_4^{2-} et l'aluminium Al^{3+} sont dosés par méthode colorimétrique. Les chlorures Cl^- et les bicarbonates HCO_3^- sont dosés par méthode volumétrique utilisant, respectivement, un titrage au chromate de potassium 5% et à l'acide chlorhydrique N/35.

IV.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Lors de la defluoruration par électrocoagulation à anode d'aluminium, nous avons opéré en deux modes de fonctionnement:

-en mode batch avec électrodes monopolaires et bipolaires (figure n°5)

-en mode continu avec électrodes monopolaires et bipolaires (figure n°6).

La cellule utilisée lors de nos manipulations est présentée sur la figure n°7. l'entrée de l'eau fluorurée se fait en bas par l'orifice (a) et l'eau traitée est évacuée par les orifices (b) en haut de la cellule.

Pour l'ensemble du dispositif utilisé le courant est maintenu constant par un potentiostat TACUSSEL type PRT 20-2X utilisé en mode intentiostat, cet appareillage peut atteindre une intensité maximale de 2 A et une tension maximale de 20 V. Les plaques d'aluminium utilisées sont d'une pureté de 99.5% et ont les caractéristiques suivantes:

longueur 10.5 et 12.5 cm,

largeur 5 cm,

épaisseur 1 mm.

Pour le montage à électrodes bipolaires, les plaques sont placées en série parallèlement l'une par rapport à l'autre et où les électrodes extrêmes sont de largeur légèrement réduite par rapport aux autres afin d'éviter une dispersion des lignes de champs électriques. Pour le mode en batch, on assure à chaque fois une légère agitation magnétique de 40 tours par minute.

IV.3 METHODES:

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 fluorures F^- en fonction du temps et arrêtons la manipulation, une fois que la concentration en ions fluorures est inférieure à 0.8mg/l, concentration admise par les normes de L'O.M.S [7] pour l'eau potable des pays chauds (Tableau n°3).

Tableau n°3 : Les concentrations limites en ions fluorures en fonction des moyennes annuelles des températures maximales quotidiennes. [7]

températures °C	limite inf. mg/l	limite sup. mg/l
10.0 - 12.0	0.9	1.7
12.1 - 14.6	0.8	1.5
14.7 - 17.6	0.8	1.3
17.7 - 21.4	0.7	1.2
21.5 - 26.2	0.7	1.0
26.3 - 32.6	0.6	0.8

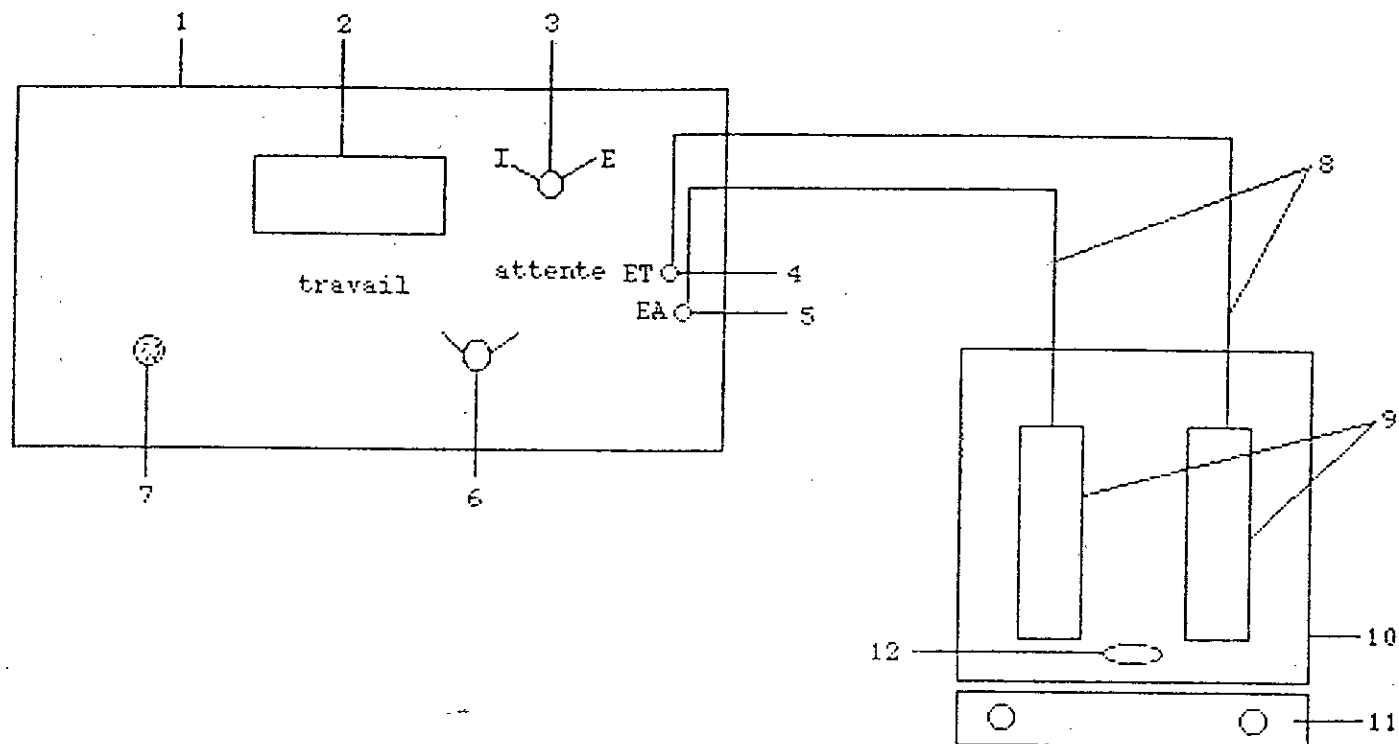
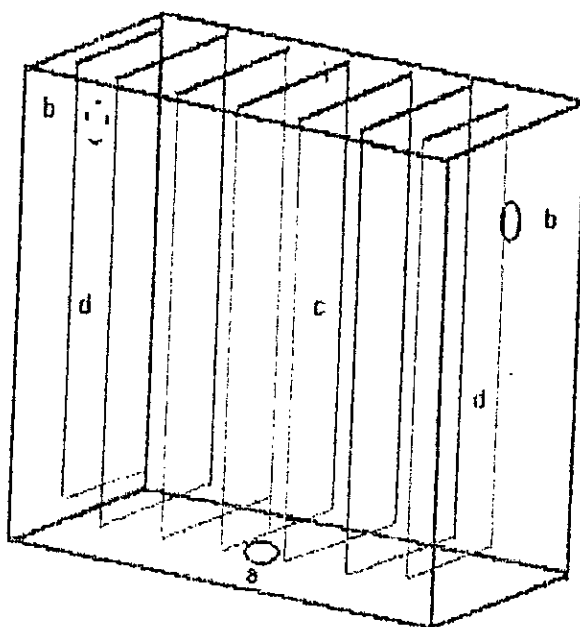


Figure n°5: Dispositif d'électrocoagulation en batch.

Légende:

- (1) Potentiostat TACUSSEL type PRT 20-2X.
- (2) Ecran.
- (3) Calibre de réglage intensité-potentiel.
- (4) ET électrode de travail.
- (5) EA électrode auxillaire.
- (6) Calibre d'attente-travail.
- (7) Calibre de réglage.
- (8) Conducteurs électriques.
- (9) Plaques aluminium-aluminium.
- (10) Récipient.
- (11) Agitateur magnétique.
- (12) Barreau magnétique.



- (a) orifices d'entrée de l'eau.
- (b) orifice de sortie de l'eau traitée.
- (c) électrodes bipolaires.
- (d) électrodes extrêmes.

Figure n°7: Cellule d'électrocoagulation.

CARACTERISATION DES EAUX DE LA REGION D'EL OUED.

V.1 INTRODUCTION.

La wilaya d'El Oued est l'une des régions du Sahara septentrional touchée par l'excès des ions fluorures dans ces eaux. Une enquête effectuée par l'INSP (Institut National de la Santé Publique) montre que 20 % de la population d'El Oued est atteinte de la maladie de fluorose [4].

Dans le cadre de notre étude, nous nous proposons de caractériser les eaux de forages de cette région et essayer de comprendre la cause de l'excès en ions fluorures dans les eaux. Pour ce faire plusieurs prélèvements ont été effectués sur des points distribués dans toute la région d'El Oued (figure n°8). Les nappes choisies appartiennent toutes à celle du complexe terminal, ce choix est motivé par le fait qu'elles sont de plus en plus utilisées pour l'alimentation en eau potable et l'irrigation.

Les éléments chimiques auxquels nous sommes intéressés sont le sodium Na^+ , le potassium K^+ , le calcium Ca^{++} , le magnésium Mg^{++} , les chlorures Cl^- , les bicarbonates HCO_3^- , les sulfates SO_4^{--} et enfin les ions fluorures F^- . Les paramètres physiques mesurés sont la température au prélèvement et la conductivité.

V.2 CARACTERISTIQUES HYDROGEOLOGIQUES.

Avant de procéder à l'exploitation de ces résultats, nous avons jugé intéressant de voir l'état hydrogéologique des nappes étudiées afin de comprendre la qualité chimique de ces eaux. Les relevés hydrogéologiques effectués sur cette zone [63] montrent des couches constituées de sable, d'argile, de gypse et de calcaire.

Cette qualité hydrogéologique est illustrée sur la figure n°9 où on présente à titre d'exemple les relevés hydrogéologiques de quelques forages. Dans le forage de Ain Boukhial, dont les eaux font l'objet de notre étude, on observe d'abord une croûte sablo-gypseuse qui s'étend sur une profondeur de 65 mètres environ, vient ensuite une couche d'argile qui s'étend jusqu'à une profondeur de 450 mètres qui est suivie d'une couche de calcaire.

La qualité de ces couches a une influence directe sur la qualité de l'eau de ces forages tel que nous allons voir.

V.3 CARACTERISTIQUES DES EAUX DE LA REGION D'EL OUED.

Les caractéristiques des eaux de forages de la région d'El Oued sont représentés dans les tableaux n°4 et 5.

V.3.1 Fluor.

Il est constaté que les eaux de la région d'El oued présentent des taux d'ions fluorures dépassant dans la plus part des cas la concentration maximale admissible, qui pour ces régions, se situerait entre 0.8 et 0.6 mg/l selon les normes de l'O.M.S (tableau n°8). La concentration en ions fluorures varie dans ces régions entre 1.6 et 4 mg/l (figure n°2). En fait le taux en ions fluorures évolue dans l'ensemble, dans le même sens que celui de la minéralisation totale. Nous pouvons, alors, émettre l'hypothèse que les mêmes phénomènes pourraient intervenir pour enrichir les eaux de cette région aussi bien du point de vu de la minéralisation totale que des ions fluorures.

Ainsi, les phénomènes de dissolution, de précipitation ou d'attaque chimique qui expliquent la présence de la plupart des sels pourraient également expliquer celle du Fluor. Les phosphates naturels peuvent renfermer plus de 3% en fluor mais les teneurs faibles en phosphore de la région du sud ne permettent pas d'attribuer la présence de fluor en excès à

celle des phosphates. En effet ,dans la région du Souf la concentration des ions phosphates est inférieure à 1 mg/l [4]. Des teneurs élevées en ions fluor peuvent être rencontrées parmi les roches détritiques (sable, argile, grés) or, dans la région d'El Oued, les terrains sont de ce type ce qui impliquerait une dissolution du fluor contenu dans ces roches .

V.3.2 Minéralisation totale et conductivité.

La minéralisation totale des eaux de la région d'El Oued est assez importante, elle est dans la plupart des cas voisine de 3 g/l. La conductivité est souvent, voisine de 4 mS/cm². Cette importante minéralisation est liée au phénomène de dissolution susceptible de se dérouler lors du contact roches - eau.

V.3.3 Dureté.

Les concentrations en calcium et magnésium sont du même ordre, elles varient entre 300 et 400 mg/l, soit une dureté qui varie entre 100 et 135 °F. ce qui rend les eaux très dures et donc entartrantes.

V.3.4 pH , CO₂.

Le pH des eaux du complexe terminal de la région d'El Oued varie entre 7.0 et 7.9 ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre. Le dégagement de CO₂ après détente à l'air libre, provoque un déséquilibre carbonique aboutissant à la précipitation de carbonate de calcium et magnésium du fait qu'ils se trouvent en forte teneur dans ces eaux .

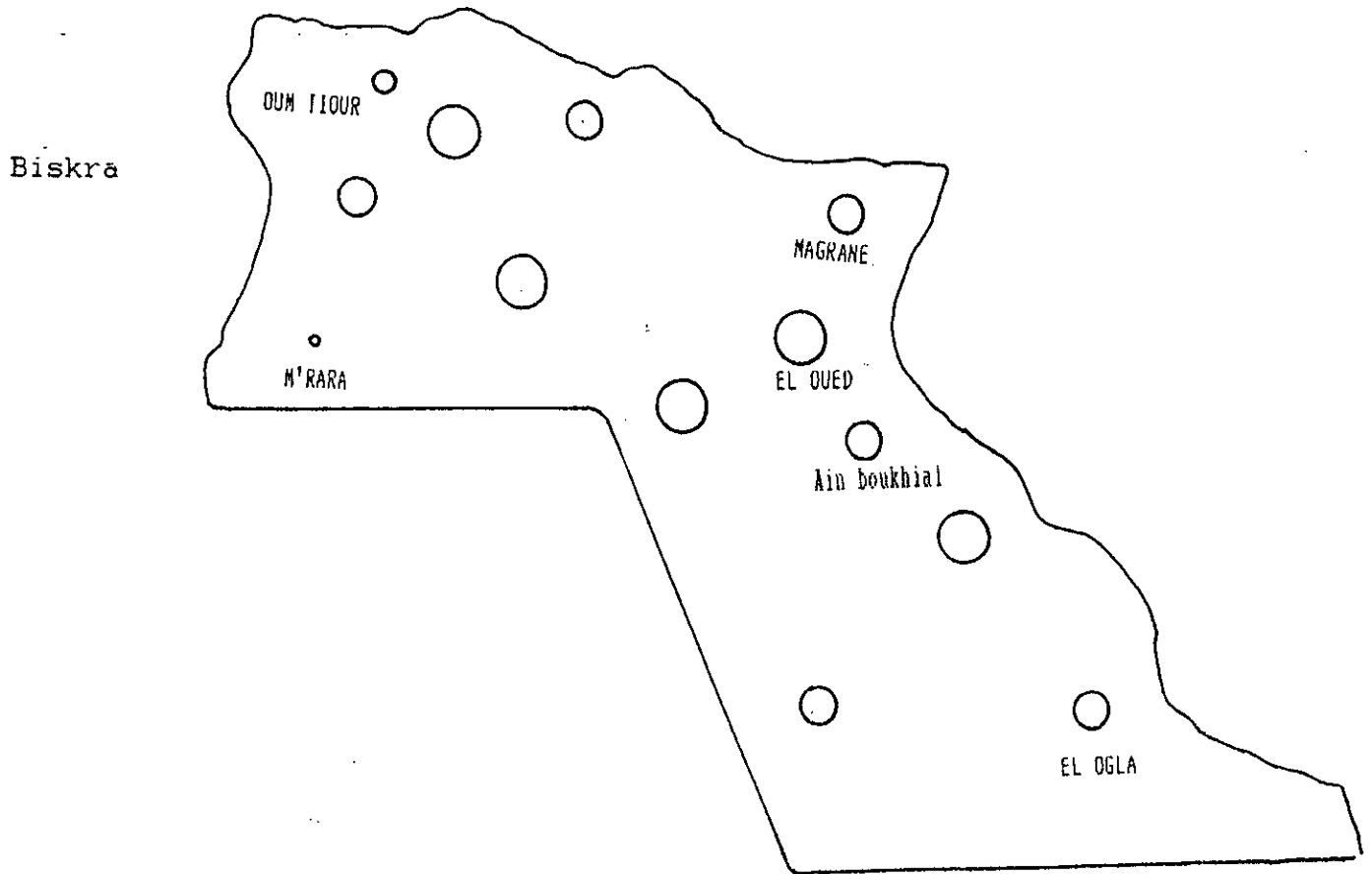
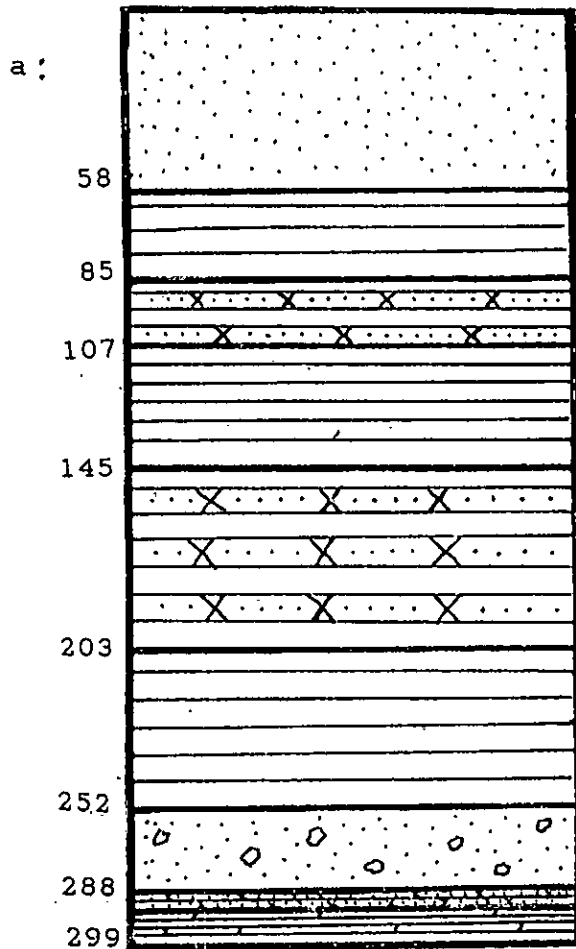


Figure n°8: Concentration en ions fluorures des eaux de forages dans la région d'El Oued.

- 3 à 4 mg/l
- 2 à 3 mg/l
- 1 à 2 mg/l
- 0 à 1 mg/l



Sable à grains fins brun-jaunâtre gypseux aux aux intercalation de grés au cimentde gypse.

Argile marneuse, brun-jaunâtre, compacte gypsée.

Argile sableuse, brun-jaunâtre, aux intercalations de grés.

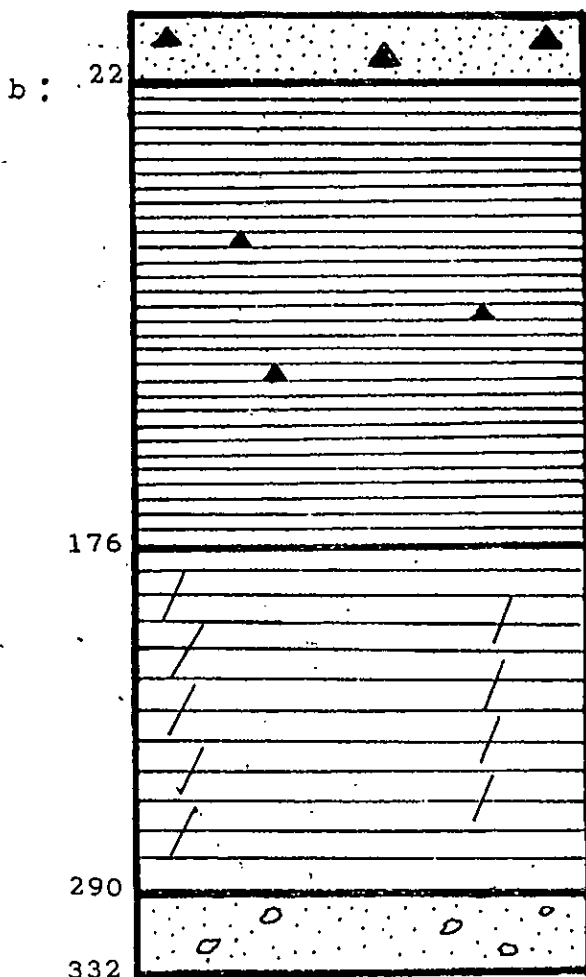
Argile marneuse, brun jaunâtre, gypseuse, compacte.

Argile sableuse, brun-jaunâtre, aux intercalation de grés, compacte.

Argile marneuse, brun jaunâtre, compacte

Sable brun-jaunâtre à grains fins, de 269 m. à grains moyens, avec gravier, aquifère.

Grés à grains fin moyen compacte, argile marneuse aux intercalations de marne gris



Sable gypsifère.

Argile sableuse avec peu de gypse.

Argile marneuse, parfois avec du sable.

sable avec gravier.

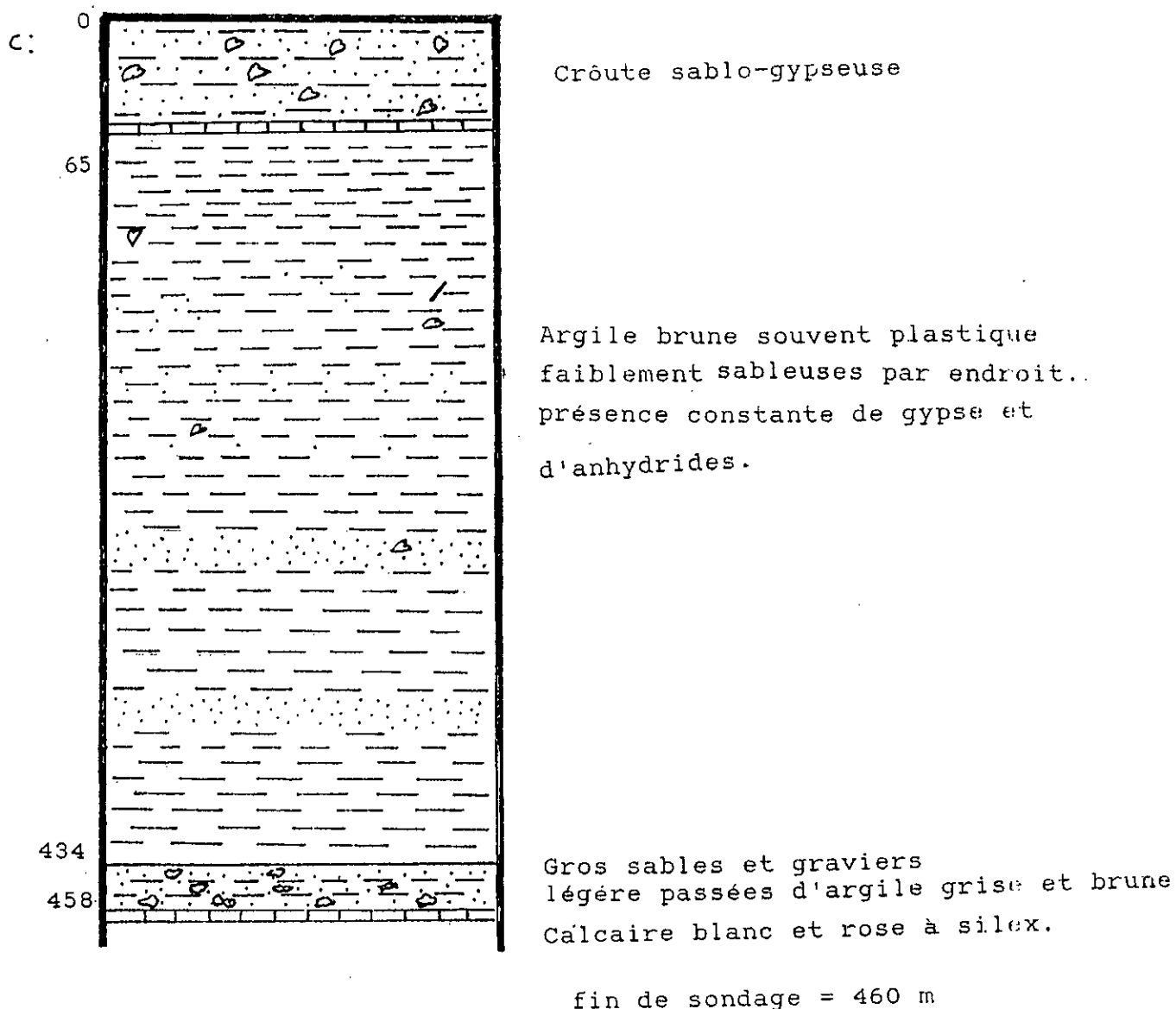


Figure n° 9

Relevés hydrogéologiques
Wilaya d'El oued:

a: forage IRIFAQUI

b: la région du Z'Goum

c: Forage de Ain Boukhial

V.3.5 Température.

Elles sont de l'ordre de 30 à 35°C lors des prélèvements.

V.3.6 Chlorures et Sulfates.

Les eaux de la nappe du complexe terminal de la région d'El Oued sont sulfato-chlorurées. On a observé dans tout nos prélèvements de grandes quantités d'ions chlorures et sulfates dont les concentrations varient respectivement entre 800 à 1000 mg/l et 500 et 1000 mg/l. La concentration en chlorures est, souvent, supérieure à celle en sulfates. Les chlorures sont généralement obtenus par dissolution des roches gypseuses et anhydridiques [63].

V.3.7 Sodium et Potassium.

Le sodium se trouve en quantités élevées. Il varie entre 300 et 500 mg/l tandis que le potassium se trouve en quantités assez faibles 1.0 à 20 mg/l.

Tableau n°4 : Caractérisation des cations des eaux de forages du CT de la région d'El oued.

Commune	Na ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	pH
T. B Larbi	220	271	270	24.5	7.8
Ain boukhial	280	242	230	17.5	7.6
Benguecha	510	350	360	30	7.3
Benguecha	475	350	340	25	7.9
Benguecha	500	360	347	13.5	7.6
Benguecha	475	420	380	4.5	7.7
Douar El ma	380	340	348	25	7.3
Douar El ma	335	350	370	10	7.8
Douar El ma	430	340	356	12	7.7
Debila	500	350	360	42.1	7.6
Debila	435	386	343	26	7.8
Debila	480	380	352	8.5	7.7
Hassani A. Krim	500	450	350	17.5	7.6
Hassani A. Krim	400	434	348	15	7.6
Hassani A. Krim	425	420	350	22.5	7.6
Sidi Aoune	380	434	346	17.5	7.9
Sidi Aoune	410	448	357	15	7.4
Sidi Aoune	450	427	340	47.5	7.8
Magrane	360	363	346	6.5	7.3
Trifaoui	500	434	350	1.0	7.3
El Allenda	490	380	346	20	7.3
Taghzout	435	343	344	3.0	7.3
Taghzout	465	461	373	-	7.6
Hanraia	455	432	343	2.5	7.7
Hanraia	470	439	350	0.5	7.5
Hanraia	375	250	245	7.5	7.7
M'rara	300	242	275	6.0	7.7

Tableau n°5 : Caractérisation des anions et mesures des conductivités des eaux de forages du CT de la région d'El oued.

Commune	Cl ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ⁻² mg/l	F ⁻ mg/l	Cond ns/cm
T. B Larbi	665	150	351	1.6	2.3
Ain boukhial	710	104	632	2.5	3.0
Benguecha	1050	125	718	2.8	4.8
Benguecha	798	105	816	2.8	4.1
Benguecha	666	151	1000	1.6	4.1
Benguecha	1050	150.5	720	3.5	4.3
Douar El ma	852	126	624	2.2	4.0
Douar El ma	798	151	677	2.9	4.0
Douar El ma	1050	108	480	2.8	4.1
Debila	795	109	1080	3.3	4.5
Debila	1030	133	576	2.8	4.2
Debila	1050	109	672	3.0	4.2
Hassani A. Krim	1010	107	840	2.9	4.2
Hassani A. Krim	795	152	864	3.0	4.1
Hassani A. Krim	532	152	1300	3.3	4.4
Sidi Aoune	1050	107	384	2.9	4.1
Sidi Aoune	1050	105	672	3.0	4.1
Sidi Aoune	813	152	1056	2.9	4.1
Magrane	899	156	576	3.5	3.5
Trifaoui	-	108	-	2.9	5.1
El Allenda	732	106	1152	4.0	4.0
Taghzout	1000	106	528	4.0	4.0
Taghzout	773	151	1100	4.0	5.1
Hamraia	1000	151	672	2.9	4.6
Hamraia	930	157	816	2.8	5.0
Hamraia	-	116	-	2.7	1.0
M'rara	1000	105	100	4.0	2.7

ETUDE SUR DES EAUX SYNTHETIQUES.

VI.1 COMPORTEMENT DES ANODES D'ALUMINIUM.

Vue l'utilisation des électrodes d'aluminium dans notre procédé, il est très important pour nous de savoir le comportement de l'anode d'aluminium dans une eau aux caractéristiques proches de celles des eaux de la région d'El Oued auxquelles on s'intéresse (tableau n°6). On a déterminé la quantité d'aluminium dissoute pour différentes densités de courant et de tensions. Les manipulations ont-été réalisées en cellules à électrode monopolaires, le volume d'eau électrolysé étant de 1 l.

Dans un premier temps, on a procédé à des essais en discontinu ensuite on a opéré en mode continu.

Tableau n°6 : Caractéristiques de l'eau synthétique.

Ions	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻
Concentration [mg/l]	280	200	20	200	700	942	100	3

V.1.1 Essais en discontinu.

On impose à la cellule d'électrolyse des densités de courant variant entre 0 et 40 A/m². On mesure la différence de potentiel U_a aux bornes de la cellule ainsi que la perte en masse des anodes d'aluminium. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau n°7. On constate pour tout les cas que la masse d'aluminium dissoute est supérieure à celle prévue par la loi de Faraday, le rendement faradique est toujours supérieur à 100 %, il varie entre 103 et 120%. D'autre auteurs [62] ont déjà obtenu des rendements de cette grandeur dans le

procédé d'électroflottation des eaux usées urbaines. Les rendements ainsi obtenus peuvent s'expliquer par le fait que la corrosion de l'aluminium résulte d'une piquration par le biais des chlorures, présents en assez grande quantité dans notre eau 800 mg/l, ils provoquent des crevasses permettant ainsi à des particules d'aluminium métallique de se détacher de l'anode et d'être comptabilisé par erreur en tant que masse dissoute à l'anode par électrolyse, on notera ici la coloration grise des dépôts sur les anodes après électrolyse qui, justement, montre la présence de l'aluminium métallique. Il est donc clair que dans notre cas la passivation de l'aluminium par Al_2O_3 , n'est pas importante ou est inexistante.

Nous observons, enfin, l'augmentation attendue de la vitesse de dissolution de l'aluminium en solution en fonction de la densité de courant.

Tableau n°7: Pertes de masse d'aluminium au cours de l'électrolyse pour différentes densités de courant. (* l'électrode a été abandonnée pendant 14h30 dans l'eau).

I mA	i A/m ²	U _c volt	Q c	η mg	η _p mg	m ug/s	Rdt %
0	0	0	0	-	* 8.5	-	-
20	3.30	1.04	261.27	24.36	26.50	2.03	109
50	8.33	1.25	301.35	28.10	30.00	4.98	106
100	17.39	1.64	341.15	32.00	33.00	9.61	103
100	25.00	2.00	733.51	68.41	72.00	9.82	105
100	40.00	2.4	4824.6	45.02	55.00	11.14	122

V.1.2 Essais en cellule dynamiqués.

On impose à la cellule d'électrolyse une densité de courant constante égale à 20 A/m^2 . On fait circuler dans la cellule un débit de 1.52 l/h .

La manipulation dure trois heures. On constate un rendement faradique supérieur à 100%. La tension U_{aux} aux bornes de la cellule ne varie pratiquement pas et reste égale à 1.7 volts ce qui nous montre que la résistance de l'interface métal solution n'a pas changé, ceci confirme qu'on n'a pas passivation de l'anode d'aluminium au cours de l'électrolyse.

De ce qui précède on conclut l'absence du problème de passivation anodique de l'aluminium lors de l'électrolyse des eaux de la régions d'El oued, ce qui assurera un bon approvisionnement de la solution en ions aluminium pour former les hydroxydes d'aluminium et les complexes fluoroaluminium nécessaires à l'élimination des ions fluorures. Mais d'un autre côté la forte dissolution de l'aluminium pourrait poser le problème d'un fort enrichissement de l'eau en ions aluminium. Cet aspect seront traité dans les chapitres suivants.

VI.2 Influence des paramètres expérimentaux.

Les manipulations de cette partie ont été réalisées sur des échantillons préparés en dissolvant du NaF dans de l'eau distillée, leur conductivités sont alors de 40 à 80 microsiemens par centimètre. L'objectif étant de voir l'influence des paramètres expérimentaux sur le procédé d'élimination des ions fluorures par électrocoagulation tel que le pH, la température, la distance inter-électrodes et la concentration initiale en ions fluorures. Le dispositif expérimental est celui de la figure n°5, le volume traité est d'un litre, la surface des électrodes est de 62.5 cm^2 la cellule d'électrolyse est du type électrodes monopolaires.

VI.2.1 Influence de la distance inter-électrodes.

Nous avons fixés la densité de courant, le potentiel, la température et nous avons fait varier la distance inter électrodes de 0.5 à 3 cm. Ces valeurs ont été choisies d'un point de vu pratique, en effet des distances inférieures à 0.5 cm sont plus difficiles à réaliser industriellement et aussi pour éviter les courts circuits, la formation des complexes fluoroaluminium et des hydroxydes d'aluminium risque d'établir un contact direct entre les deux électrodes. Les valeurs supérieures à 3 cm ne serait pas intéressantes la résistance ohmique serait très grande.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure n°10. Les allures des courbes nous montrent que plus la distance inter-électrodes croit plus le temps nécessaire t_w pour atteindre la concentration de 0.8 mg/l en ions fluorures augmente. Cela peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles distances inter-électrodes, le dégagement de l'hydrogène à la cathode permet, par le phénomène de flottation, d'extraire les floes de complexes fluoroaluminium et de permettre ainsi la formation de nouveaux complexes fluoroaluminium.

Toute fois travailler à de très faibles distances inter-électrodes à des densités de courant élevées peut créer des contacts directs entre les électrodes, provoquant ainsi des courts circuits. C'est pour cette raison que nous avons opéré par la suite avec une distance moyenne de 2 cm qui est celle utilisée dans certaines installations de procédés d'électrocoagulation[58].

VI.2.2 Influence du pH initial.

Vue l'importance du pH dans la formation des complexes fluoroaluminium ainsi que celle des hydroxydes d'aluminium [54,56], nous avons étudié l'influence du pH initial sur

Influence de la distance inter-électrodes

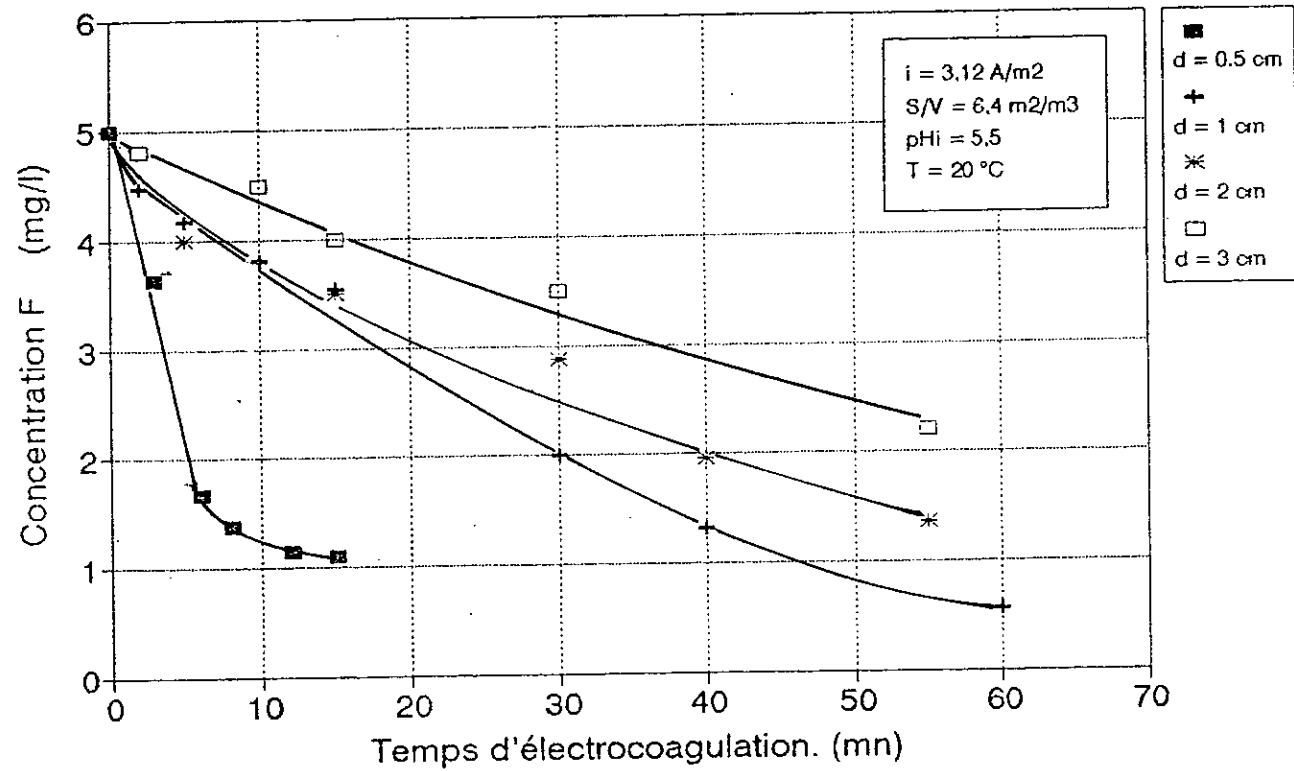


Figure N° : 10

l'élimination des ions fluorures. Tous les paramètres sont fixés sauf le pH que nous avons fait varier de 4.4 à 9.0 en ajoutant des solutions d'acide chlorhydrique ou de la soude. La figure n°11 montre l'évolution de concentration des ions fluorures en fonction du temps pour différents pH initiaux. On peut distinguer que c'est dans l'intervalle des pH 5 à 7.6 qu'on obtient les traitements les plus efficaces, en effet dans cet intervalle l'aluminium se trouve majoritairement sous forme d'hydroxydes et la formation des complexes fluoroaluminium est favorisée [15,54,56]. Il est à noter qu'au cours de l'expérience le pH de la solution converge à chaque fois vers une valeur voisine de 8.

Les eaux du Sahara septentrional ont un pH de 7 à 7.8 il n'est donc pas nécessaire d'ajuster le pH de ces eaux lors de leur traitement par électrocoagulation comme c'est le cas dans le procédé de defluoruration par adsorption sur alumine activée.

VI.2.3 Influence de la concentration initiale en ions fluorures.

Les eaux du Sahara septentrional ayant des concentrations variables suivant les régions allant de quelques dixièmes de milligramme par litre à une dizaine de milligrammes (voir chapitre V). Pour déterminer si le procédé d'électrocoagulation était applicable dans cette gamme de concentration, nous fixons la densité de courant et le pH initial pour toutes les manipulations et on fait varier la concentration initiale. Les conductivités ont des valeurs qui varient entre 40 et 80 microsiemens par centimètre. La figure n°12 illustre les résultats obtenus.

Il est observé que plus la concentration initiale est grande plus le temps nécessaire t_n pour atteindre la concentration de 0.8 mg/l est important. De même il est observé, pour l'ensemble des concentrations, une réduction

Influence du pH initial

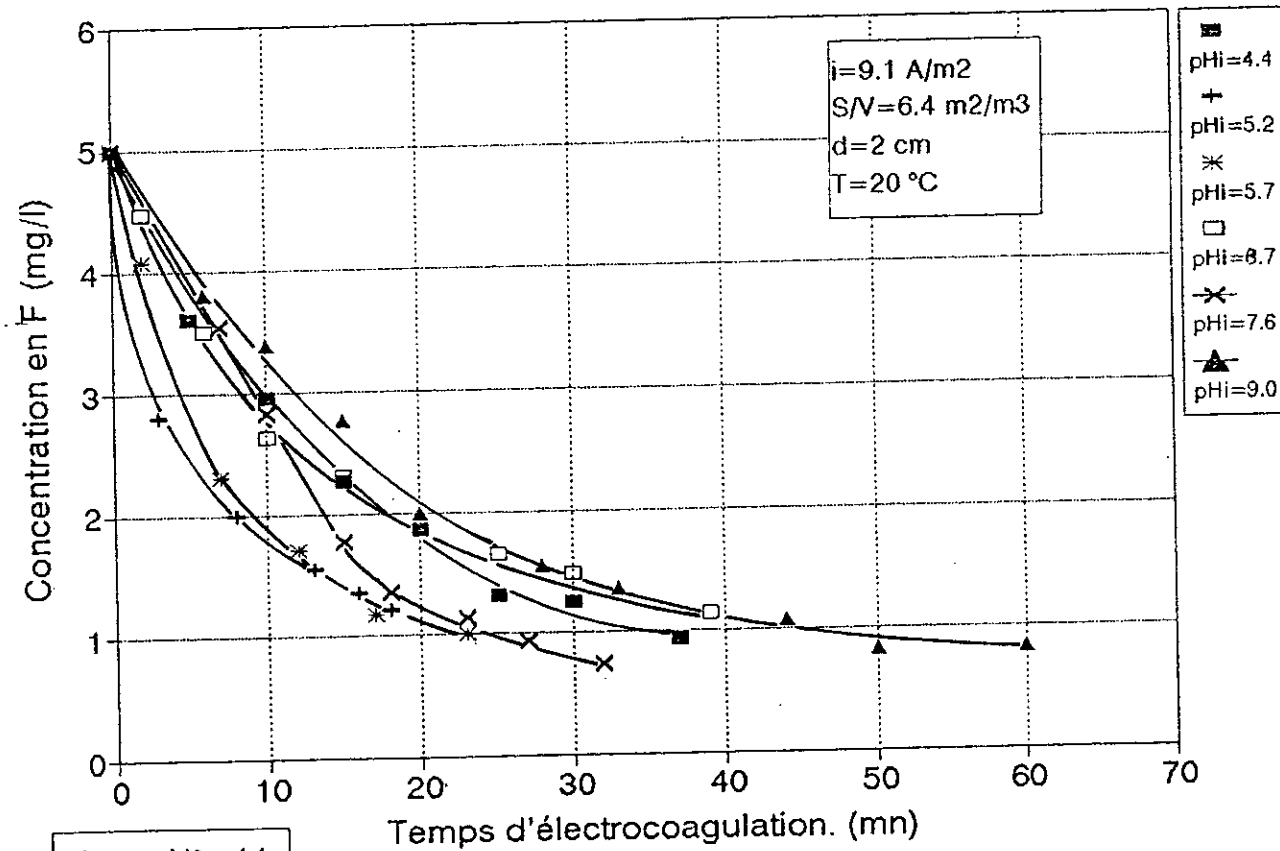


Figure N° : 11

Influence de la concentration initiale

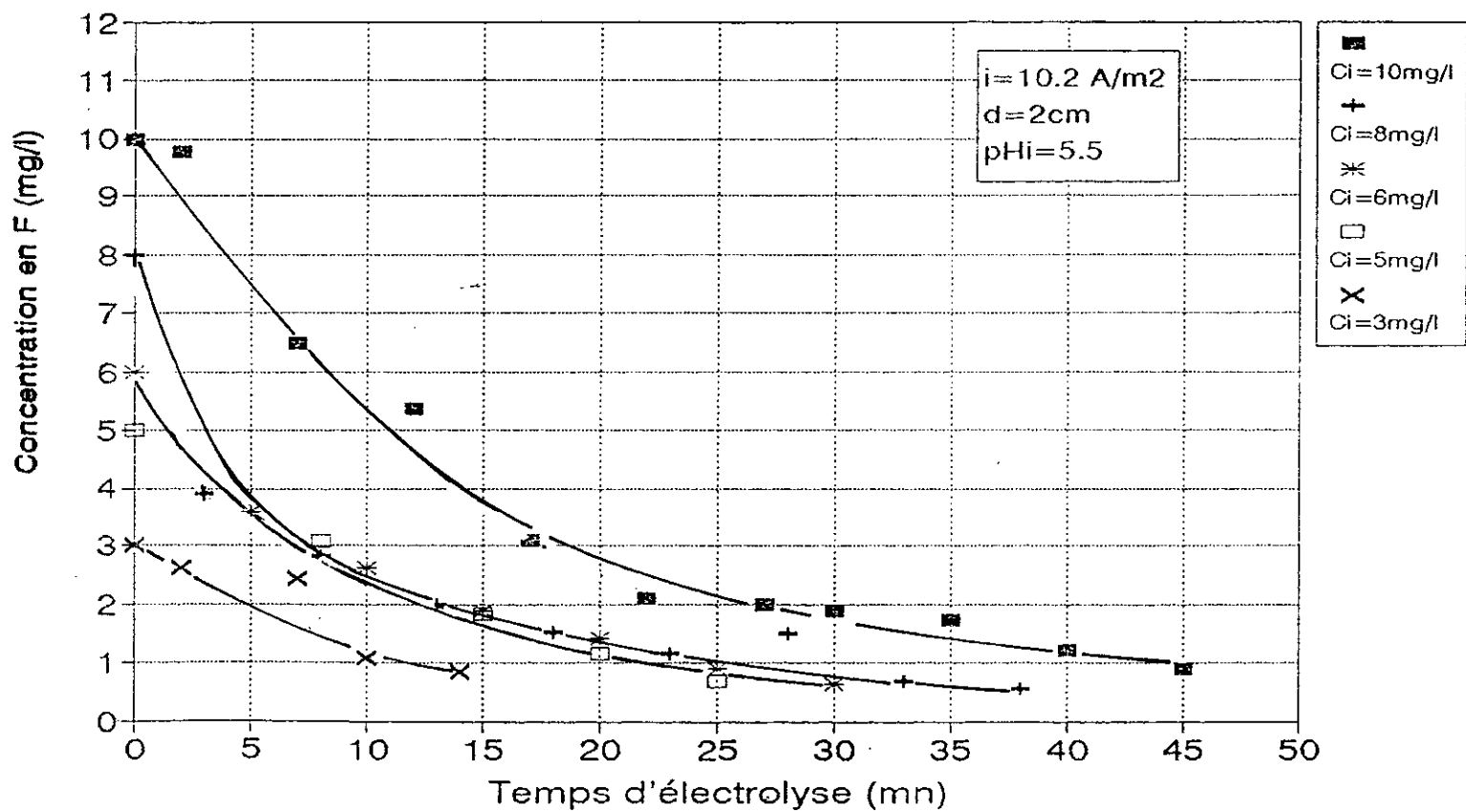


Figure N°: 12

rapide des ions fluorures au début de l'électrolyse qui dès l'élimination de l'ordre de 70% des ions fluorures devient plus lente. Des taux d'élimination de l'ordre 90% en ions fluorures sont atteints.

VI.2.4 Influence de la température.

Les eaux du sahara septentrional sont à des températures comprises entre 20 et 55 °C. Nous nous sommes intéressés à déterminer l'influence qu'aurait le paramètre température dans cette gamme de températures sur le procédé de defluoruration par électrocoagulation par anode d'aluminium. Les résultats, présentés sur la figure n°13, montrent que l'augmentation de la température s'accompagne d'une diminution des performances de la defluoruration par électrocoagulation. Cela peut s'expliquer d'une part par le fait, qu'à températures croissantes, la désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium croit et d'autre part par la destruction des complexes fluoroaluminium sous l'effet de l'augmentation de la température [41]. Pour confirmer ce résultat, on prend une solution électrolysée précédemment, celle-ci ne contient plus que 0.19 mg/l en ions fluorures, on l'homogénéise par une légère agitation puis on prélève cinq échantillons qu'on ramène respectivement aux températures 20, 30, 40, 50, 55 °C, on les filtre et on dose les ions fluorures.

La figure n°14 illustre les résultats obtenus. Plus la température est grande plus la concentration en ions fluorures est importante, ce qui confirme la désorption des ions fluorures ainsi que l'instabilité des complexes fluoroaluminium à haute températures. Il apparait ainsi qu'opérait à basses températures permettrait d'atteindre de meilleurs performances pour le procédé d'électrocoagulation par anode d'aluminium.

Influence de la température.

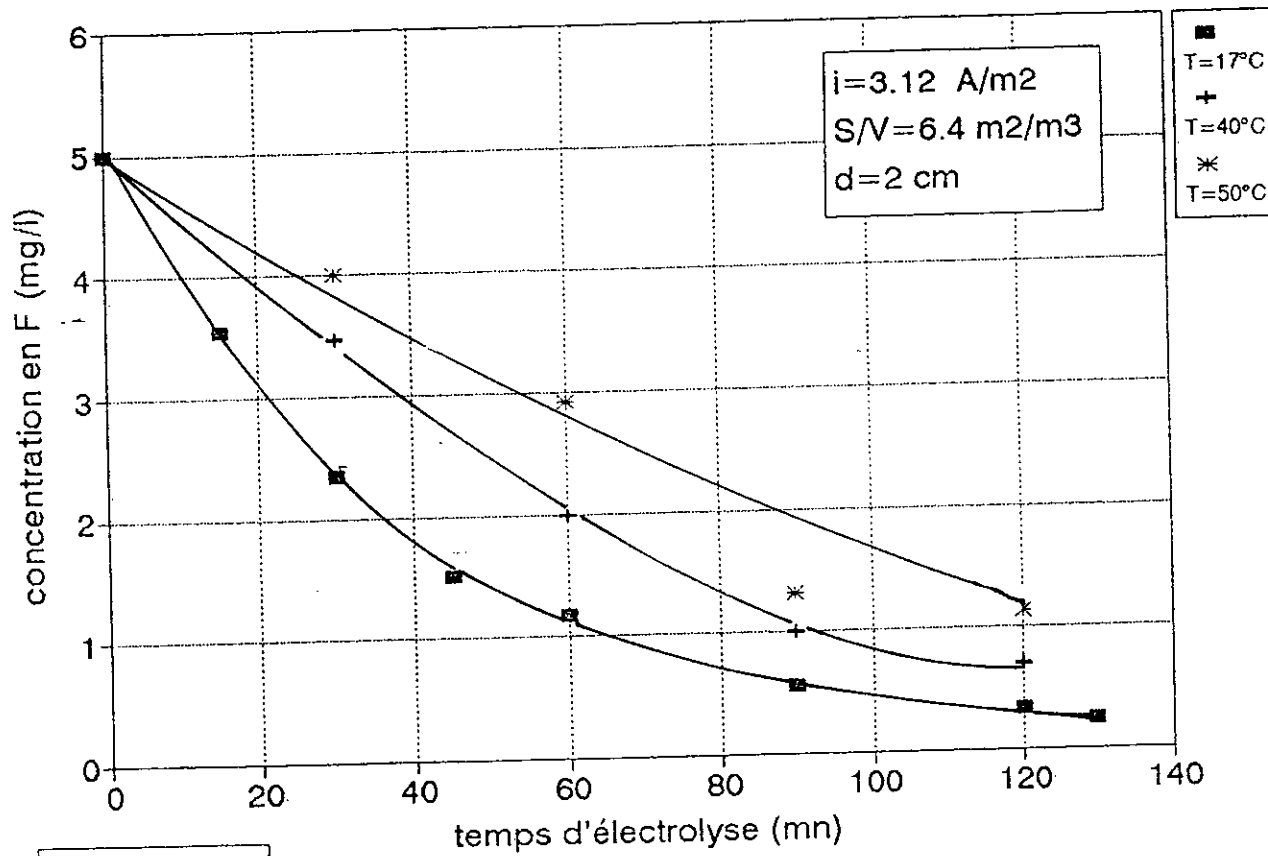


Figure N°: 13

Relargage des ions fluorures en fonction de la température

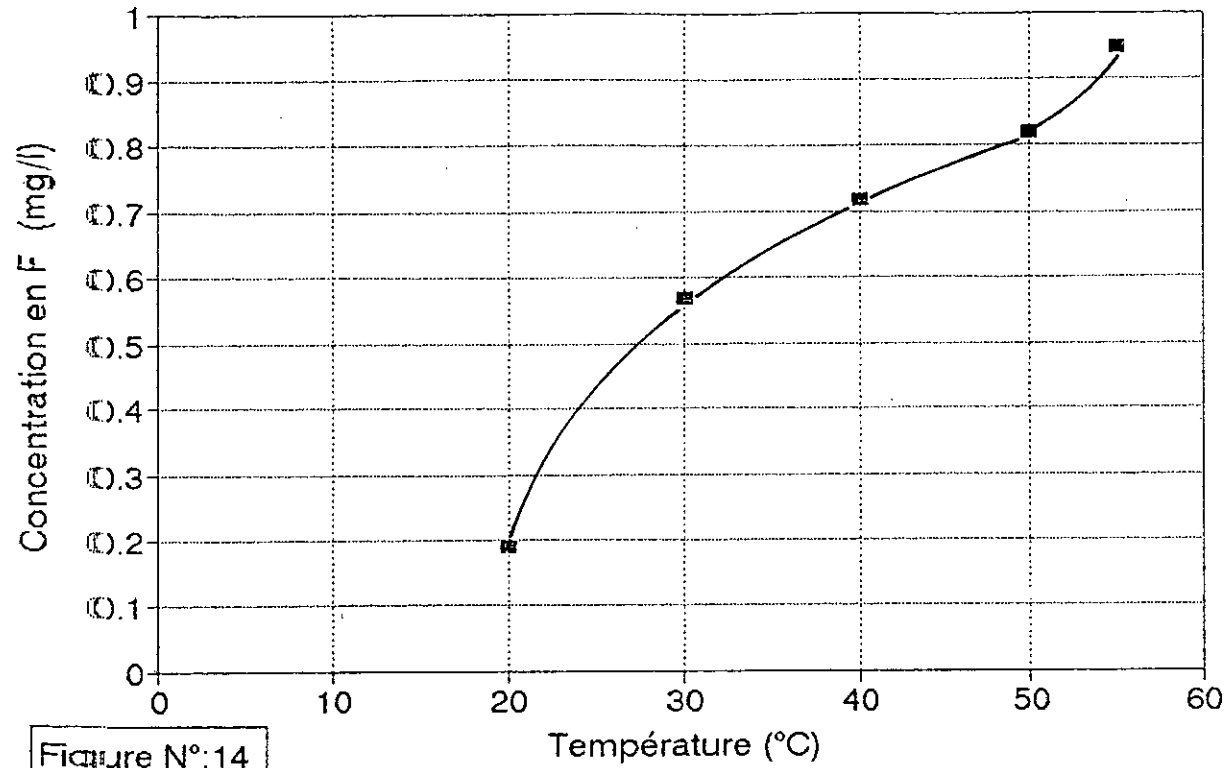


Figure N°:14

Chapitre VII

DEFLUORURATION DES EAUX DE FORAGE DE AIN BOUKHIAL.

VII.1 INTRODUCTION.

Dans les manipulations qui vont suivre, on utilise une eau prélevée d'un forage, d'une profondeur de 434 m, de la région de Ain Boukhial dans la wilaya d'El Oued. Cette eau est utilisée en alimentation d'eau potable. Ses caractéristiques sont présentées sur le tableau n°9. Une analyse qualitative et quantitative de cette eau nous montre une assez forte minéralisation qui est de l'ordre de 2 g/l, on observe essentiellement une dureté de l'ordre de 78 degrés français, une forte concentration en sodium Na^+ 280 mg/l ainsi qu'en ions chlorures et sulfates 710 et 632 mg/l. La concentration en ions fluorures est de 2.5 mg/l.

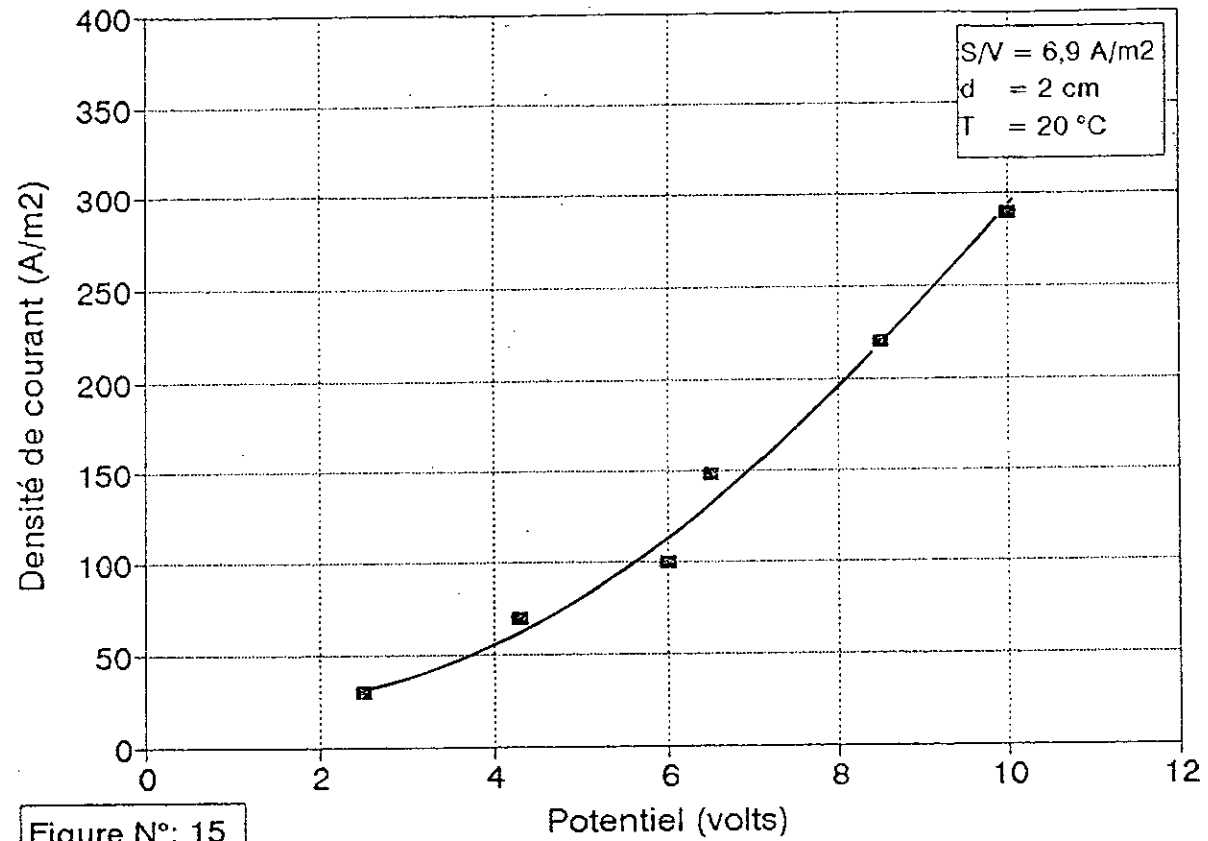
Le dispositif expérimental est celui de la figure n°5,6 (chapitre V). Au cours de ces manipulations, on suit l'évolution de la concentration en ions fluorures pour différentes densités de courant et cela aussi bien dans le cas d'une électrocoagulation à électrodes monopolaires et celui d'une électrocoagulation à électrodes bipolaires où on a envisagé le cas de 2, 4 et 5 cellules. Dans une première étape les expériences sont réalisées en mode batch, pour enfin être menées en cellule dynamique.

Préalablement, on a élaboré la courbe intensité-potentiel afin de pouvoir opérer ensuite en zone ohmique.

VII.2 COURBE INTENSITE-POTENTIEL.

On impose des tensions variant entre 1 et 20 volts et on mesure l'intensité correspondante. La figure n°15 montre un potentiel de décomposition de 2.5 V dû à la somme de la

Courbe intensités-potentiels



résistance ohmique RI , de la surtension de décharge de l'hydrogène sur la cathode d'aluminium et à la valeur absolue de la différence des potentiels aux électrodes. Au-delà la densité de courant évolue linéairement en fonction du potentiel appliqué. Dans cette gamme de tensions on n'atteint pas le palier donnant le courant limite. On est dans la zone à courant ohmique.

VII.3 ESSAIS EN BATCH.

VII.3.1 Influence de la densité de courant.

Nous nous intéressons, dans cette étude, à évaluer l'influence de la densité de courant sur l'opération de défluoruration. Pour ce faire, nous avons opéré à l'aide d'une paire d'électrodes monopolaires et avons suivi l'évolution de la concentration en fluorures en fonction du temps. Les résultats obtenus, présentés sur la figure n°16, nous montrent que pour toutes les densités de courant, on obtient des taux d'élimination en ions fluorures de l'ordre de 80 %. En effet à partir d'une concentration en ions fluorures de 2.5 mg/l on arrive en fin d'électrolyse à des concentrations allant jusqu'à 0.6 mg/l, cependant une élimination de 68 %, dans notre cas, est suffisante pour atteindre une concentration 0.8 mg/l en ions fluorures désirée.

On constate que la diminution des ions fluorures est, dans un premier temps, rapide et devient par la suite lente. Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la densité de courant est grande.

A titre d'exemple, pour une densité de courant de 29 A/m² la concentration de 0.8 mg/l est atteinte au bout d'environ 25 minutes alors que pour une densité de courant de 145 A/m² quatre minutes, seulement, suffisent pour l'obtention de cette concentration.

Influence de la densité de courant Electrocoagulation monopolaire.

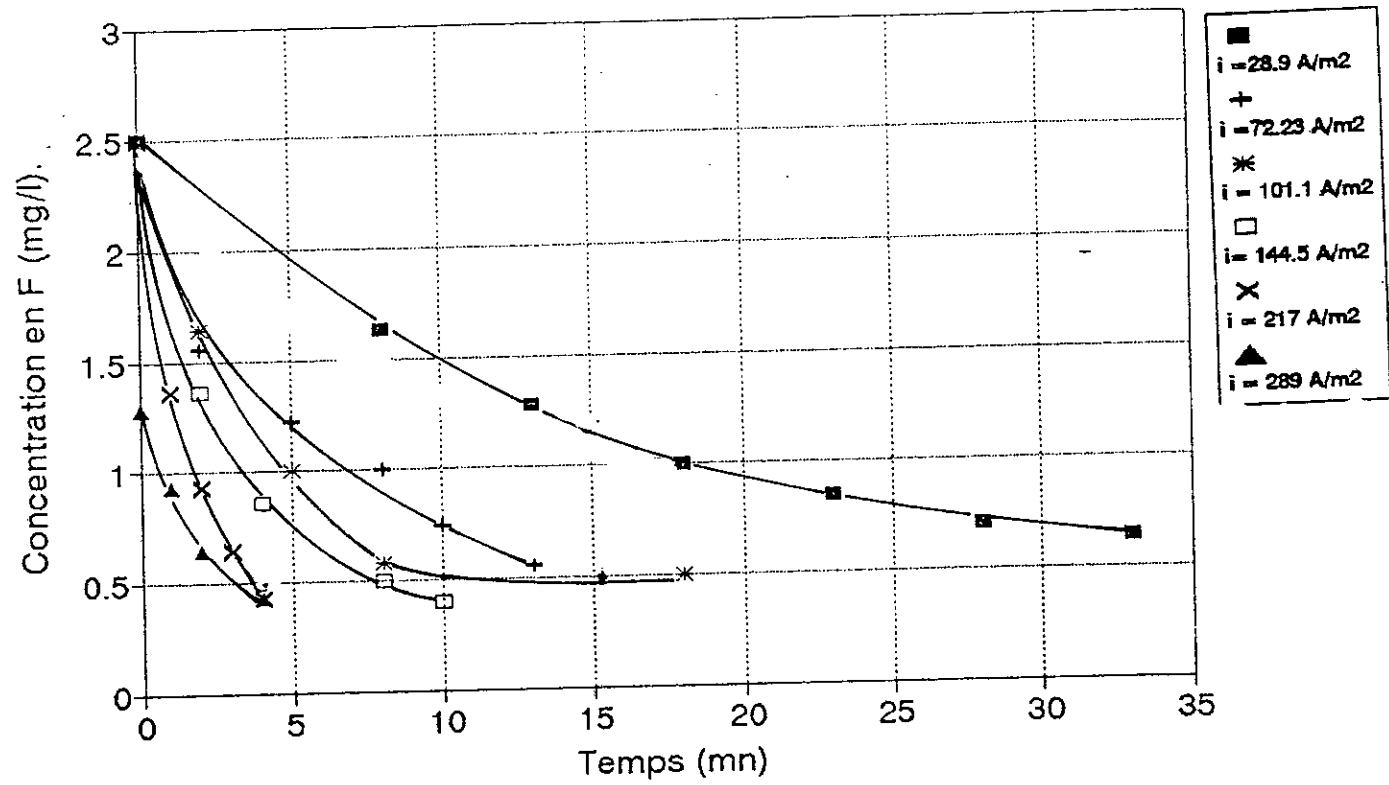


Figure N° 16

Evolution du temps nécessaire t_n en fonction de la densité de courant

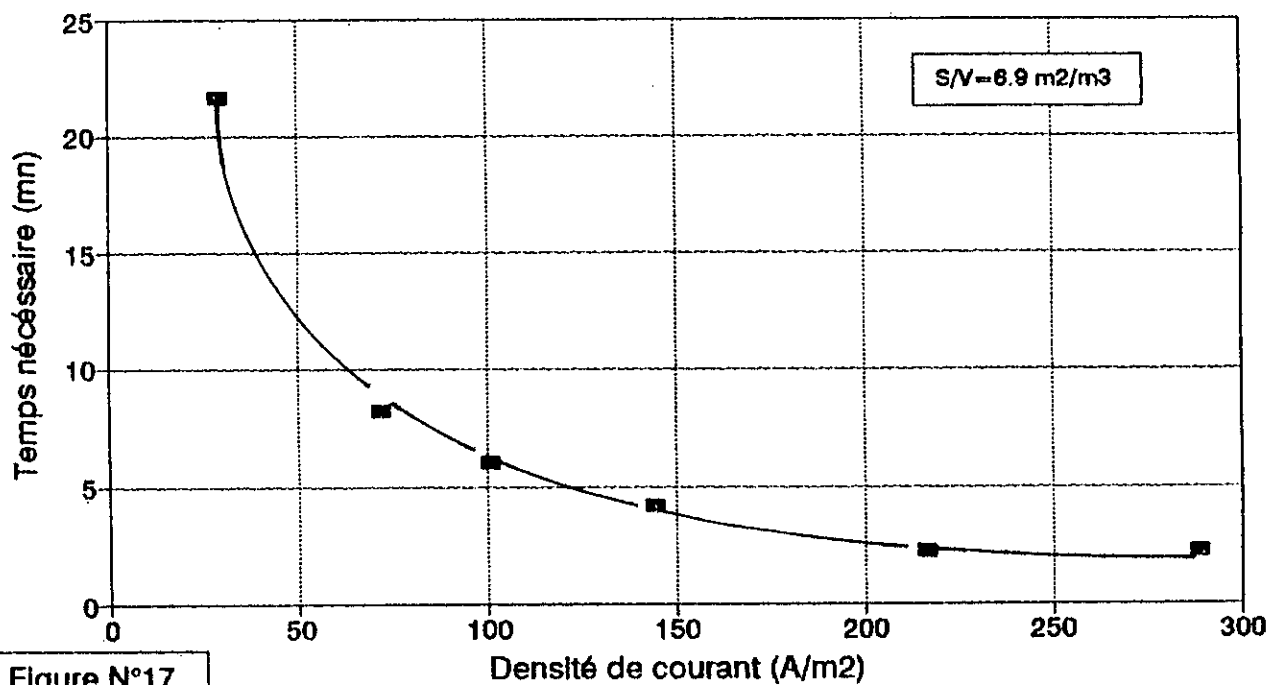


Figure N°17

L'allure de la courbe de la concentration en ions fluorures en fonction du temps est du type:

$$dc/dt = -Kc \quad (f)$$

avec t: temps d'électrolyse.

c: concentration en ions fluorures.

K: constante cinétique qui dépend de la densité de courant.

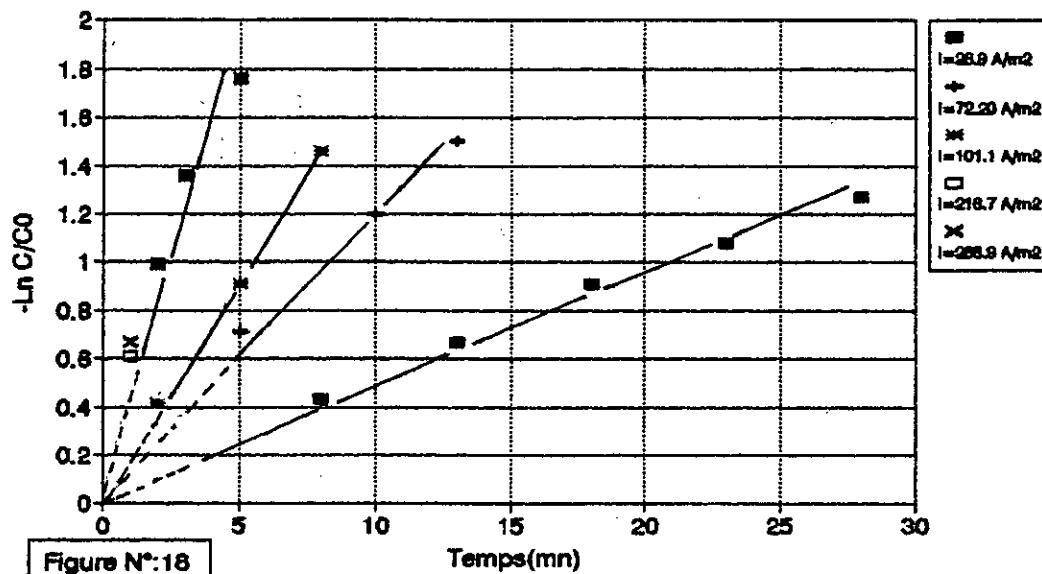
soit $C = C_0 e^{-Kt}$ (g) avec C_0 concentration initiale en ions fluorures. Cette même allure a été trouvée par Liu Ming et coll [15] lorsqu'ils appliquent une faible agitation comme dans notre cas. Le tracé de la courbe représentant $-\ln C/C_0$ en fonction de temps d'électrocoagulation lors de l'élimination des ions fluorures, pour différentes densités de courant, donne l'allure d'une droite (figure n°18). les pentes de ces droites représentant les constantes cinétiques K.

Elles augmentent avec la densité de courant. Pour les densités de courant i égales à 29, 72, 101 et 290 A/m², K est respectivement égale à 0.05, 0.12, 0.17, 0.5 mn⁻¹

Le tracé de la courbe représentant t_w en fonction de la densité de courant (figure n°17) nous montre que plus la densité de courant est grande plus le temps t_w est petit. Mais à partir d'une certaine densité de courant, voisine de 200 A/m², le temps t_w est pratiquement indépendant de la densité de courant.

La vitesse d'élimination des ions fluorures dépend de la concentration en ions fluorures, en effet d'après l'équation (f) plus la concentration en ions fluorures est grande plus la vitesse est grande. Ce qui peut s'expliquer au niveau de notre eau par la probabilité de rencontre des ions fluorures F⁻ avec les hydroxydes d'aluminium et les ions aluminium Al³⁺ pour former les complexes fluoroaluminium. Il est évident que celle-ci diminue lorsque la quantité des ions fluorures est moins importante. La cinétique d'élimination des ions fluorures est du premier ordre (Equation (f)).

Représentation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps d'électrolyse.



D'après STUMM et Coll[54] la cinétique de formation des complexes fluoroaluminium dans les eaux naturelles est souvent du second ordre. Cette cinétique est différente de celle de l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation. En effet celle-ci dépend de deux mécanismes l'un est la formation des complexes fluoroaluminium et l'autre est l'adsorption des ions fluorures sur les hydroxydes d'aluminium[15,16].

VII.3.2 Influence de la surface volumique S/V sur l'élimination des ions fluorures.

Nous appellerons la surface volumique S/V, le rapport de la surface des électrodes d'échange (d'anodes) par le volume d'eau électrolysée.

Vue l'importance de la surface d'échange dans l'opération d'électrolyse nous nous sommes intéressés à l'influence de S/V. Celui-ci étant varié par simple augmentation du nombre d'électrodes bipolaires. Les figures n°19,20,21 nous montrent que, pour une densité de courant donnée, plus S/V augmente plus le temps nécessaire pour avoir 0.8 mg/l t_w diminue. En fait une installation à électrodes bipolaires équivaut à plusieurs cellules d'électrolyse travaillant en même temps et avec une même densité de courant, ce qui fait que la quantité d'aluminium nécessaire pour éliminer les ions fluorures est obtenue en des temps de plus en plus réduits. Pour une densité de courant de 29 A/m² le temps t_w est égal à 21.6 minutes pour une surface volumique de 6.9 m²/m³ et il n'est que de 4.5 minutes pour un S/V de 27 m²/m³. La figure n°22 nous montre l'évolution de t_w en fonction de la densité de courant à différentes surfaces volumiques.

On observe que pour S/V supérieur à 27 A/m² et pour des densités de courant supérieures à environ 50 A/m² l'influence de S/V n'est plus importante puisqu'on a dans ces cas

électrolyse à électrodes bipolaires deux cellules

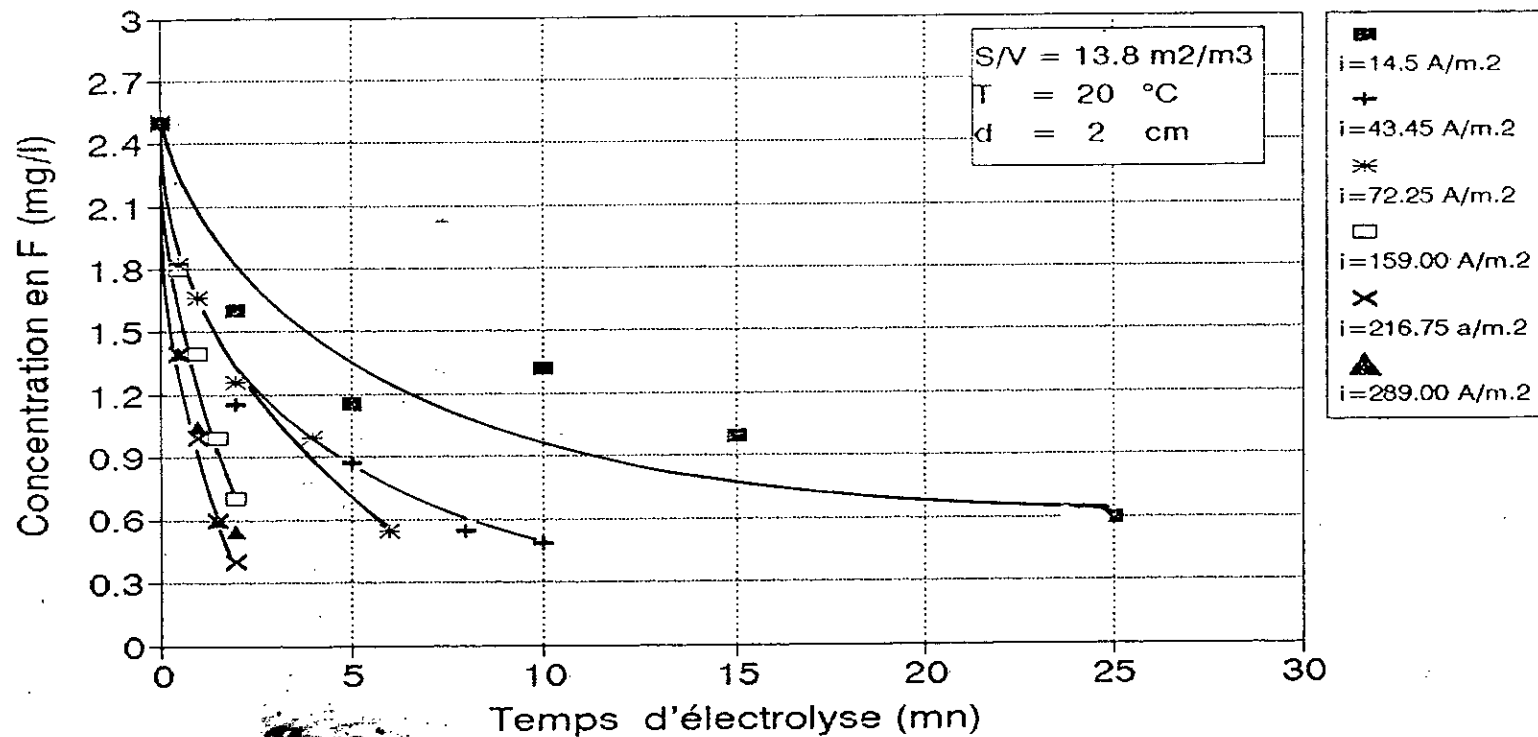


Figure N°: 19

Electrocoagulation à électrodes bipolaires: Quatre cellules

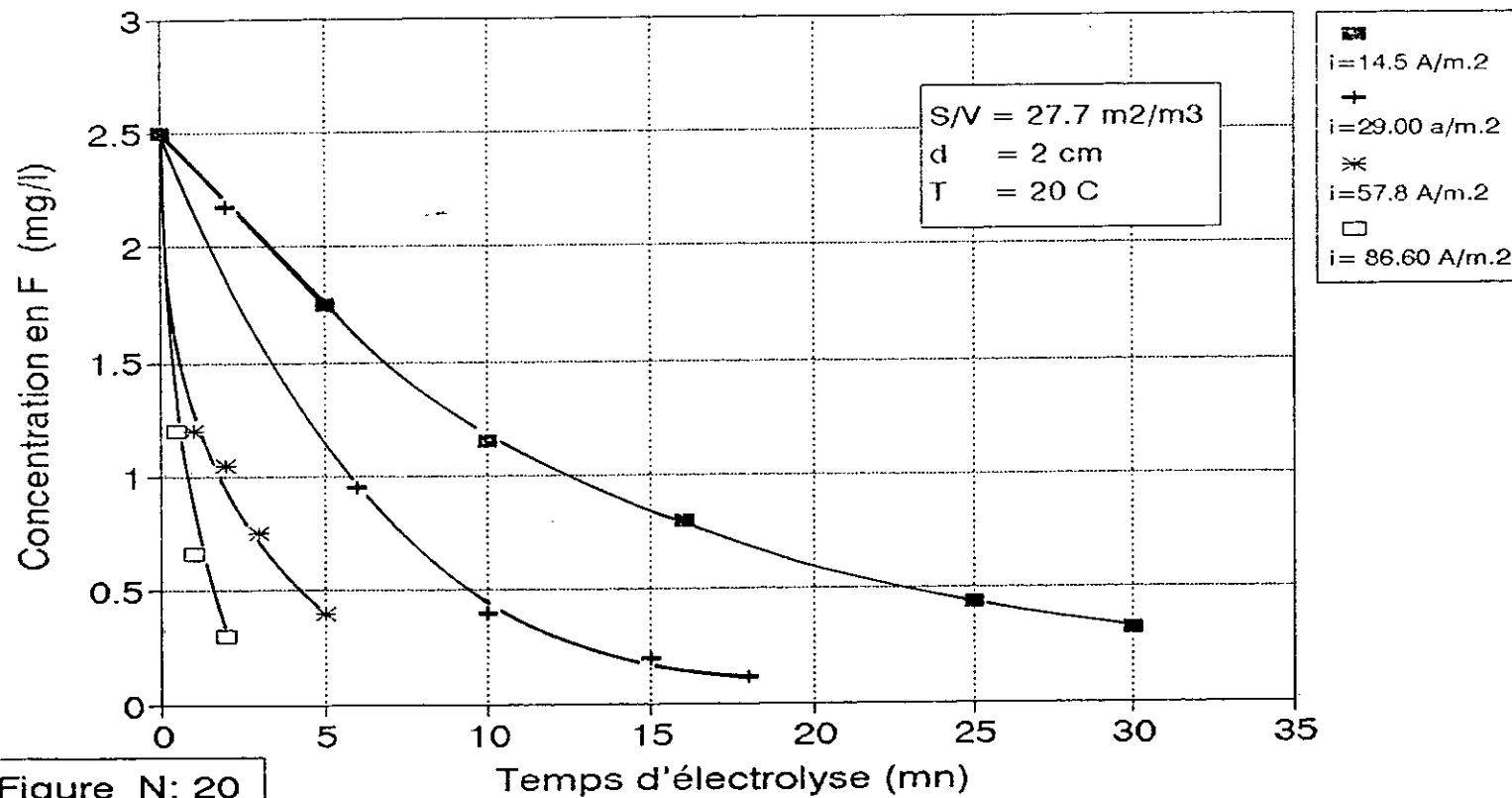


Figure N: 20

Electrocoagulation à électrodes bipolaires: Cinq cellules

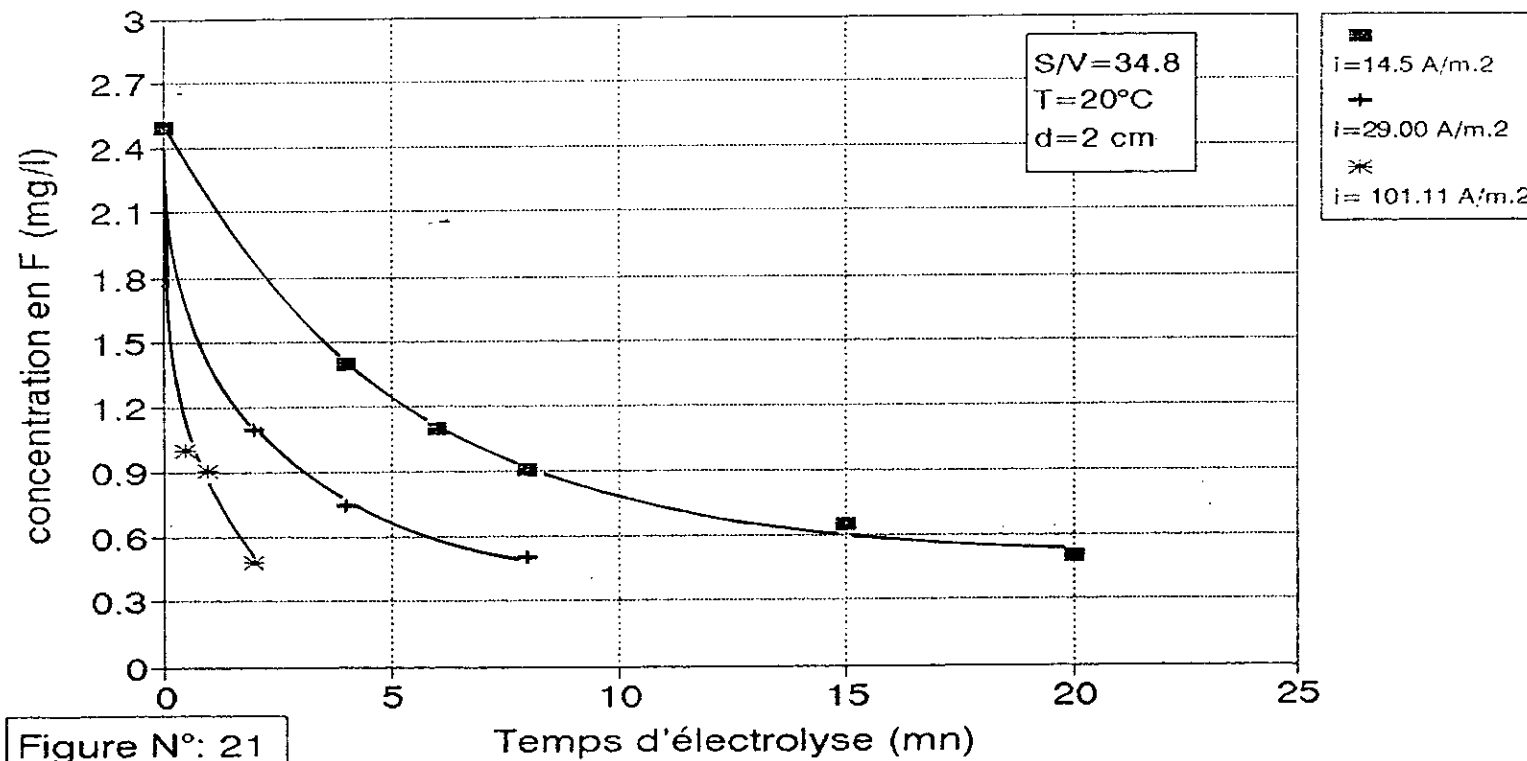


Figure N°: 21

Temps nécessaire d'électrocoagulation. pour différentes densités de courant

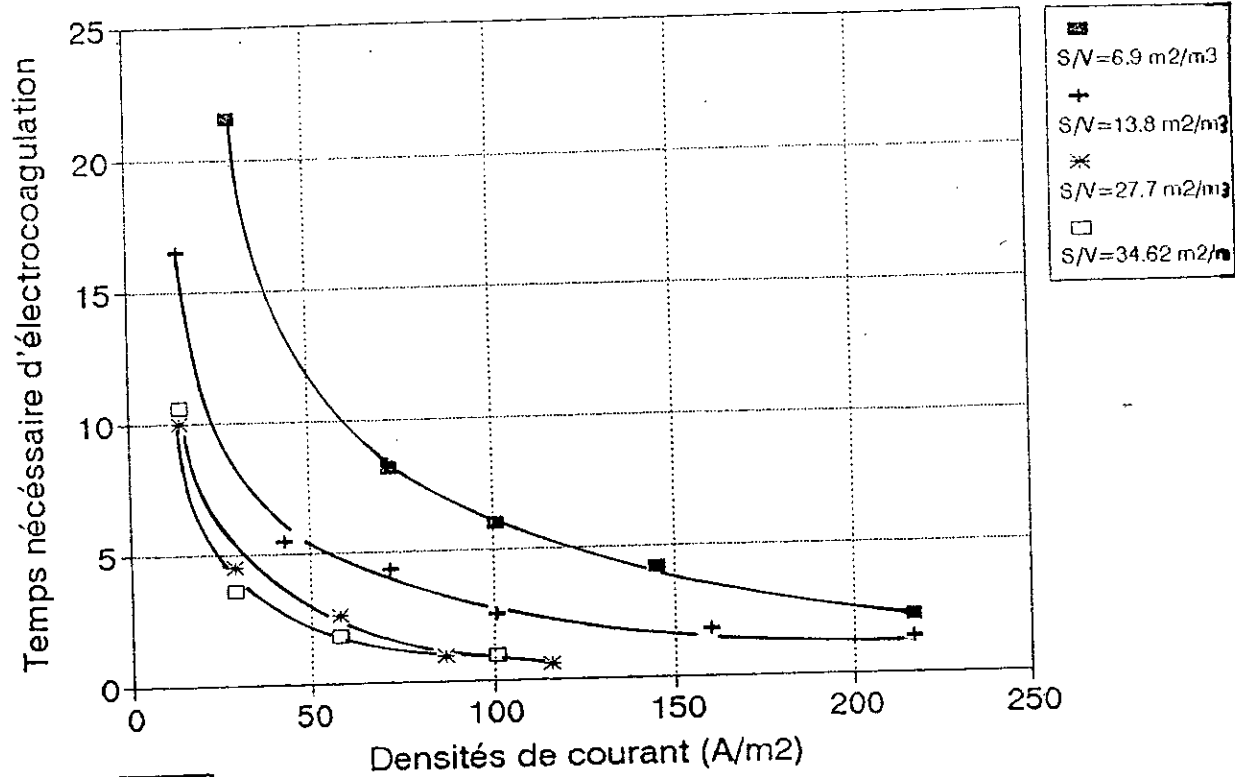


Figure N° : 22

pratiquement les mêmes temps t_w . Cependant au dessous de cette valeur de 50 A/m² l'influence de la surface volumique est importante pour toutes les densités de courant. En effet, pour une densité de courant de 29 A/m² on a un temps t_w égale à 21.6 minutes pour S/V égal 6.9 m²/m³ alors qu'il est de 3.6 minutes pour un S/V de 35.4 A/m². De même pour la densité de courant de 15 A/m², on a t_w égal à 16.5 minutes pour S/V égal à 13.8 m²/m³ et il est de 10 minutes pour un S/V de 27.7 m²/m³.

VII.3.2 Relation entre le temps nécessaire t_w et la densité de courant.

On trace les courbes représentant t_w en fonction de l'inverse de la densité de courant (figure n°23) pour différentes surfaces volumique S/V. On a, dans tout les cas, l'allure d'une droite qui, extrapolée, passe par l'origine. On conclura donc que t_w est inversement proportionnel à la densité de courant i , on peut écrire que $t_w = B/i$ (h) avec B constante qui varie selon le nombre de cellules, B étant la pente des droites représentant t_w en fonction de $1/i$. Pour une, deux, quatre et cinq cellules B est respectivement égal à 4.1, 1.7, 0.9 mn.A. En exprimant t_w en seconde on aura la relation $t_w = 246/nI$, avec n nombre de cellules.

En fait cette relation obéit à la loi de faraday car on a, pratiquement, dans toutes les manipulations la même masse théorique d'aluminium nécessaire pour l'élimination des ions fluorures ce qui est illustré par le tableau n°8, cette masse est de l'ordre de 20 à 22 mg d'aluminium pour éliminer 1.7 mg d'ions fluor

VII.3.3 Masse d'aluminium consommée au cours de l'électrolyse.

On a vu que la masse théorique d'aluminium nécessaire pour éliminer 1.7 mg d'ions fluorures est de l'ordre de 20 à 22 mg soit un rapport massique aluminium_fluorure Al/F égal à 11.5 - 12. En réalité la masse d'aluminium consommée est bien

Evolution de t_n en fonction de $1/l$

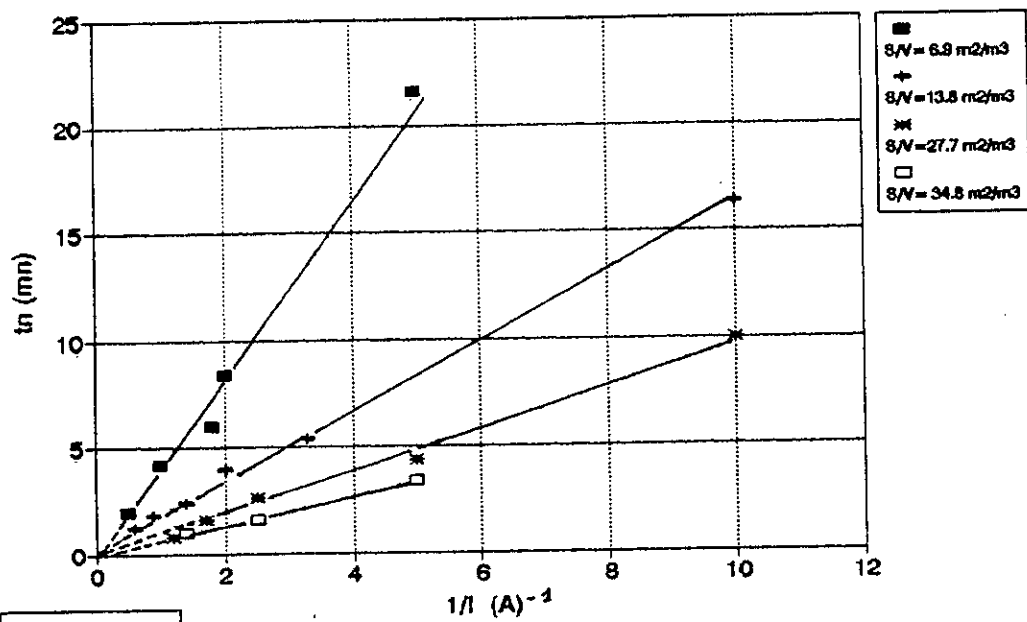


Figure N°:23

supérieure. La figure n°24 nous montre que cette masse est pratiquement la même pour toutes les densités de courant, elle est de l'ordre de 30 mg soit en réalité un rapport massique Al/F égal à 16 - 17.5 et un rendement faradique de 130 - 140%, ce qui correspond à ce qu'on a obtenu lors de l'électrocoagulation de l'eau synthétique. Les rapports massiques Al/F obtenus par LIU MING et coll sont du même ordre.

Tableau n°8: Masse théorique d'aluminium dissout au cours de l'électrolyse pour différentes densités de courant et surfaces volumiques.

nbre cellules	i A/m ²	t_N mn	m_t
1	28.90	21.6	24.17
	72.25	8.2	22.94
	101.10	6.0	23.50
	288.90	2.2	24.60
2	14.45	16.5	18.46
	72.25	4.3	24.06
	101.15	2.5	19.60
	160.00	1.8	22.00
4	14.45	10.0	22.40
	28.90	4.5	20.12
	57.80	2.6	23.28
5	28.90	3.6	20.15
	57.80	1.8	20.15
	101.15	1.0	19.60

VII.3.4 Influence de l'électrocoagulation sur les caractéristiques de l'eau.

Il est important de caractériser l'eau après traitement et ce pour voir les changements qui peuvent y parvenir notamment

Masse d'aluminium dissoute au cours de l'électrocoagulation.

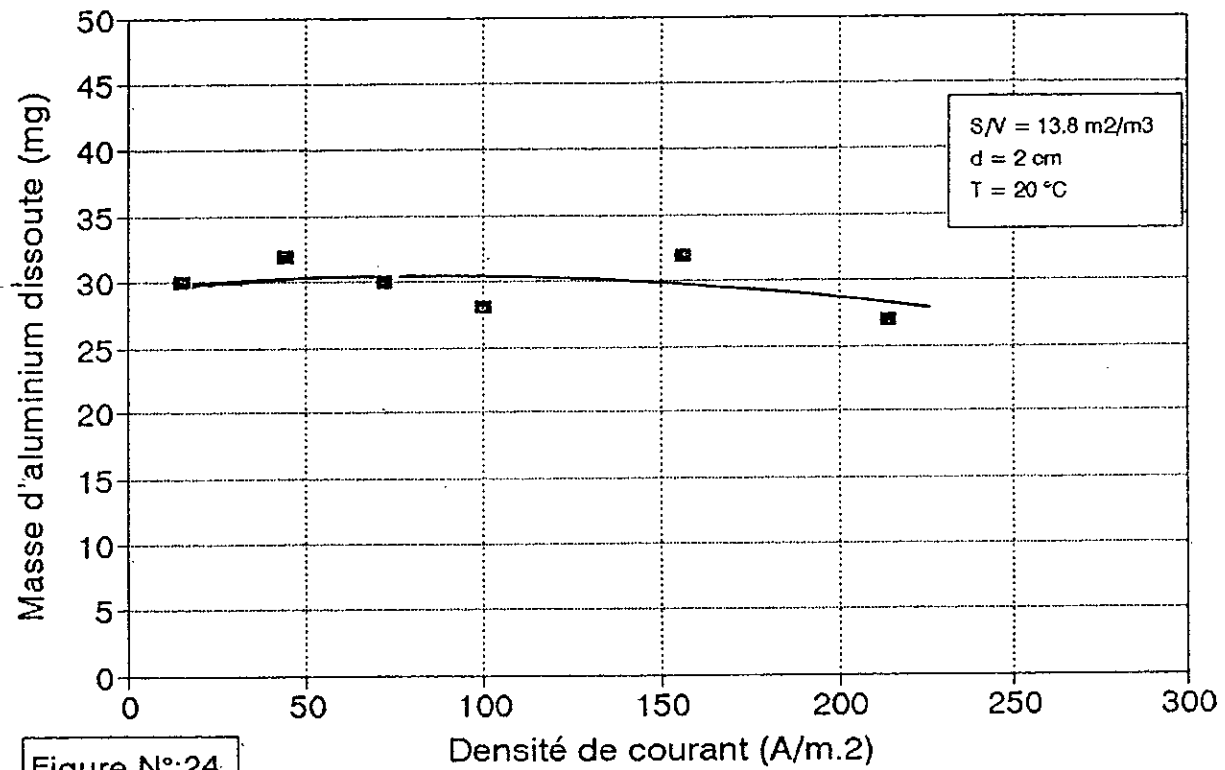


Figure N°:24

en ce qui concerne la minéralisation, le pH et la concentration en aluminium.

L'ensemble des caractéristiques de l'eau avant et après traitement sont rapportées sur le tableau n°9. Nous constatons ainsi que la conductivité de la solution traitée ne varie pas, elle reste toujours égale à 3 mS/cm. Pour la minéralisation, on observe une légère diminution. A l'entrée, pour un litre d'eau traitée, elle est égale à 2111 mg, elle est devenue, après traitement, 2020 mg, soit une diminution de 5%. On a éliminé 3 % en chlorures, 7 % en sulfates et 6 % en sodium. La dureté n'a pratiquement pas changé. Ce résultat est différent de celui de Prisyazhnyuk[61] qui nota une déminéralisation d'environ 40 %. On précisera que son eau ne contenait que 0.2 gramme de minéralisation totale et qu'il a appliqué des densités de courant allant jusqu'à 240 A/m².

Les minéraux éliminés vont se retrouver sous forme de complexes et de composés insolubles et constituent ainsi avec les hydroxydes d'aluminium la boue formée. Le sodium ne formera, donc, pas seulement le Na_3AlF_6 , puisque dans ce cas, d'après la réaction n°8, on aurait eu une diminution en sodium inférieure ou égale à 1.0 mg par litre.

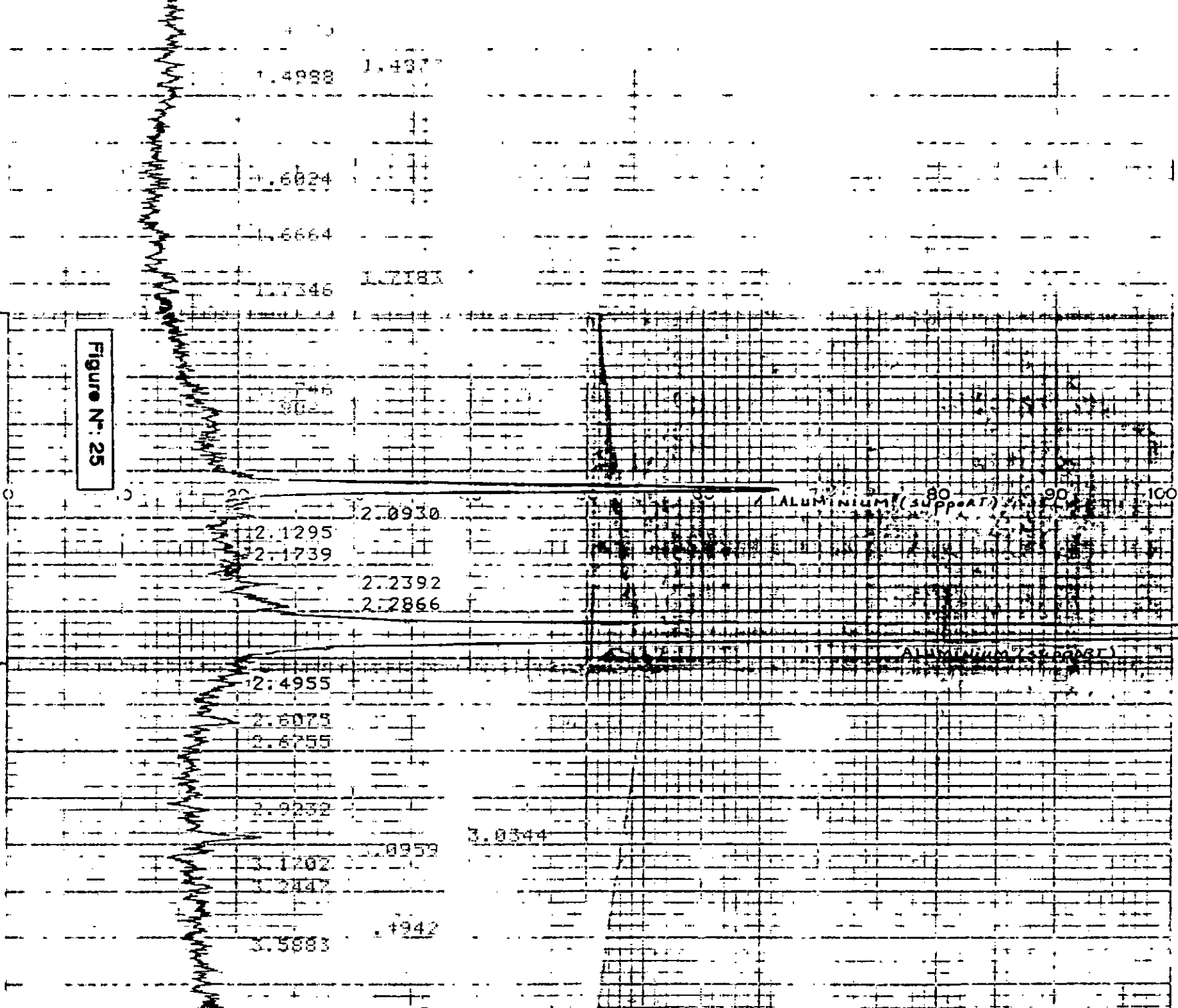
La diminution des ions chlorures étant minime ceci confirme la corrosion de l'anode d'aluminium par le phénomène d'hydrolyse par les chlorures.

Une analyse de la boue par rayon X figure n°25 révèle la présence de composés en aluminium amorphes.

En ce qui concerne le pH nous observons que dans chaque cas, il diminue de 7.9 à 7.0 (figures n° 26 & 27) correspondant ainsi au minimum de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et du NaAlF_6 . [15,16], la même évolution du pH a été constatée chez

PM 593, /A03

Figure N°: 25



pH final en fonction de la densité de courant

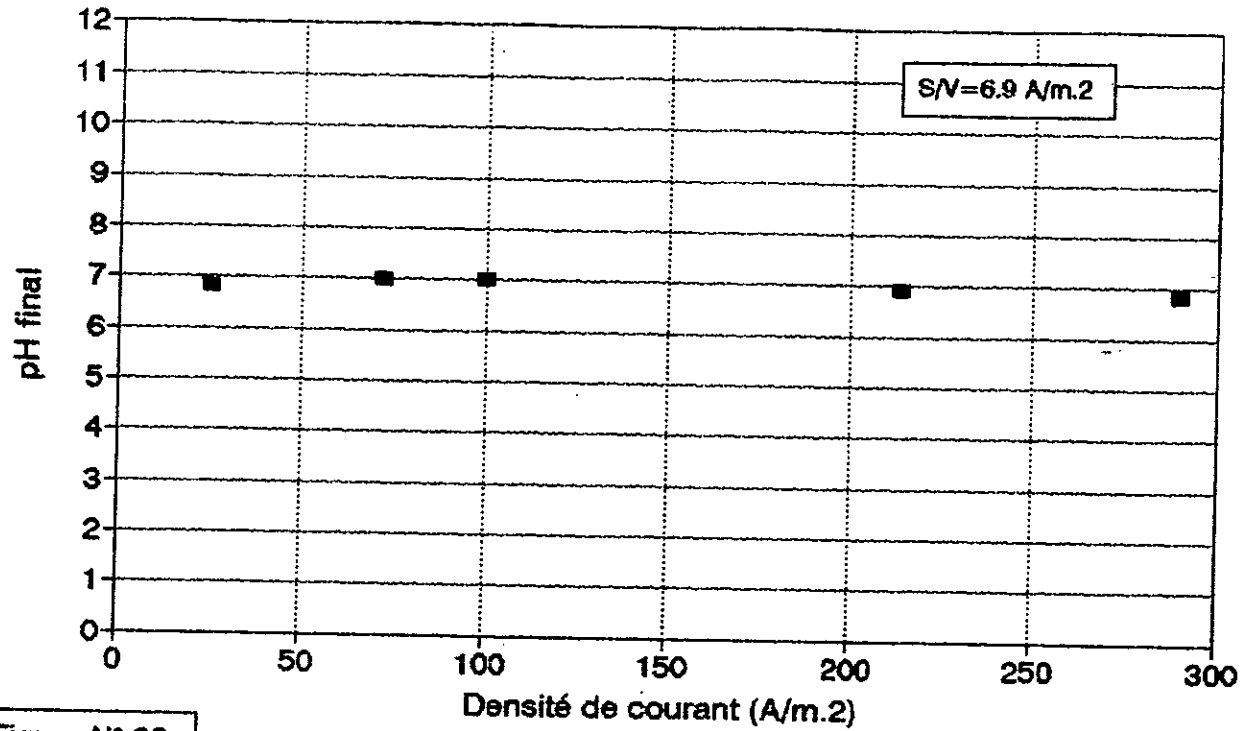


Figure N°:28

Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation.

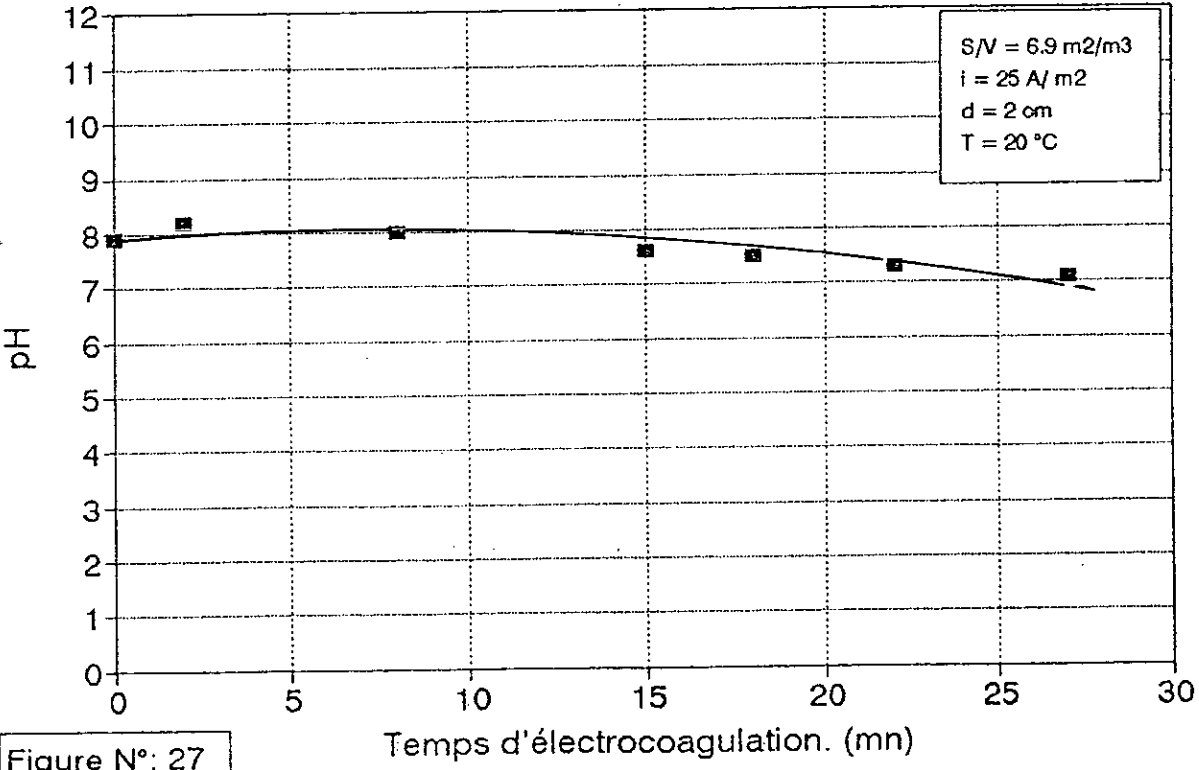


Figure N°: 27

les autres auteurs [15,16,61]. Cette acidification est due à l'apport des ions aluminium Al^{3+} qui consomment les ions hydroxydes OH^- pour former les hydroxydes d'aluminium, la quantité d'aluminium mise en jeu étant assez importante, aussi la présence des ions chlorures favorise la formation des hydroxydes d'aluminium.

Une analyse de la concentration des ions aluminium avant et après traitement, nous montre qu'on a 0.04 mg/l de Al^{3+} avant électrolyse cette concentration devient de l'ordre de 10^{-3} après traitement. Ce résultat nous montre qu'il n'y a pas de risque de contaminer notre eau par un excès d'ions aluminium en utilisant ce procédé d'autant plus que l'aluminium, en ce pH, se trouve pratiquement entièrement sous forme de composés solides [56].

En fin, nous noterons que la turbidité augmente après traitement et atteint une valeur de 122 NTU. Ceci est prévisible du fait de la présence des hydroxydes d'aluminium et des complexes fluoroaluminium qui sont à l'état solide. Une décantation en éprouvette de un litre pendant quarante cinq minutes nous permet de la ramener à dix et elle atteint une valeur de 1.9 après filtration sur papier filtre.

Tableau n°9: Caractéristiques de l'eau de forage de Ain Boukhial avant et Après traitement

Ions	Concentration mg/l	
	Avant traitement	Après traitement
Ca^{++}	242	239
Mg^{++}	230	228
Cl^-	710	686
Na^+	280	264
K^+	17.4	17.1
SO_4^{--}	632	586
Al^{3+}	0.043	$< 10^3$

VII.3.5 Aspect énergétique .

Pour avoir une évaluation de la consommation énergétique de l'opération d'électrolyse, au niveau de la cellule d'électrolyse seulement, puisque notre étude a été limitée à l'échelle laboratoire, l'énergie consommée par unité de volume est calculée par la relation:

$$E = UIt_{10}^{-3}/V \quad (i)$$

avec

- E: énergie consommée par unité de volume Kj/m^3
 U: tension inter électrode en Volts,
 I: intensité de courant en Ampères,
 t_{10} : temps nécessaire pour atteindre
 une concentration en ions fluorures
 égal à 0.8 mg/l en secondes,
 V: volume d'eau électrolysé en m^3 .

La figure n°28 illustre les quantités d'énergies consommées au cours des électrolyses. Nous observons dans tout les cas, bipolaire et monopolaire, qu'on consomme moins d'énergie pour les faibles densités de courant. Cette énergie diminue en utilisant plus d'électrodes bipolaires. En effet pour la cellule à électrodes monopolaires l'énergie varie entre 800 et 2700 KJ/m^3 tandis qu'elle ne dépasse pas les 800 KJ/m^3 pour les électrolyses à électrodes bipolaires. Il est évident que l'augmentation du nombre des électrodes bipolaires implique l'application de tensions plus grandes pour maintenir les mêmes densités de courant, mais les temps d'électrolyse sont sensiblement réduits vu que l'apport des ions aluminium Al^{3+} nécessaire à l'élimination des ions fluorures se fait par plusieurs anodes en même temps ce qui diminue la valeur du produit UIt_{10} .

L'élimination des ions fluorures est essentiellement liée à la quantité d'aluminium qu'on dissout dans l'eau. Laquelle

Consommation énergétique au cours de l'électrolyse

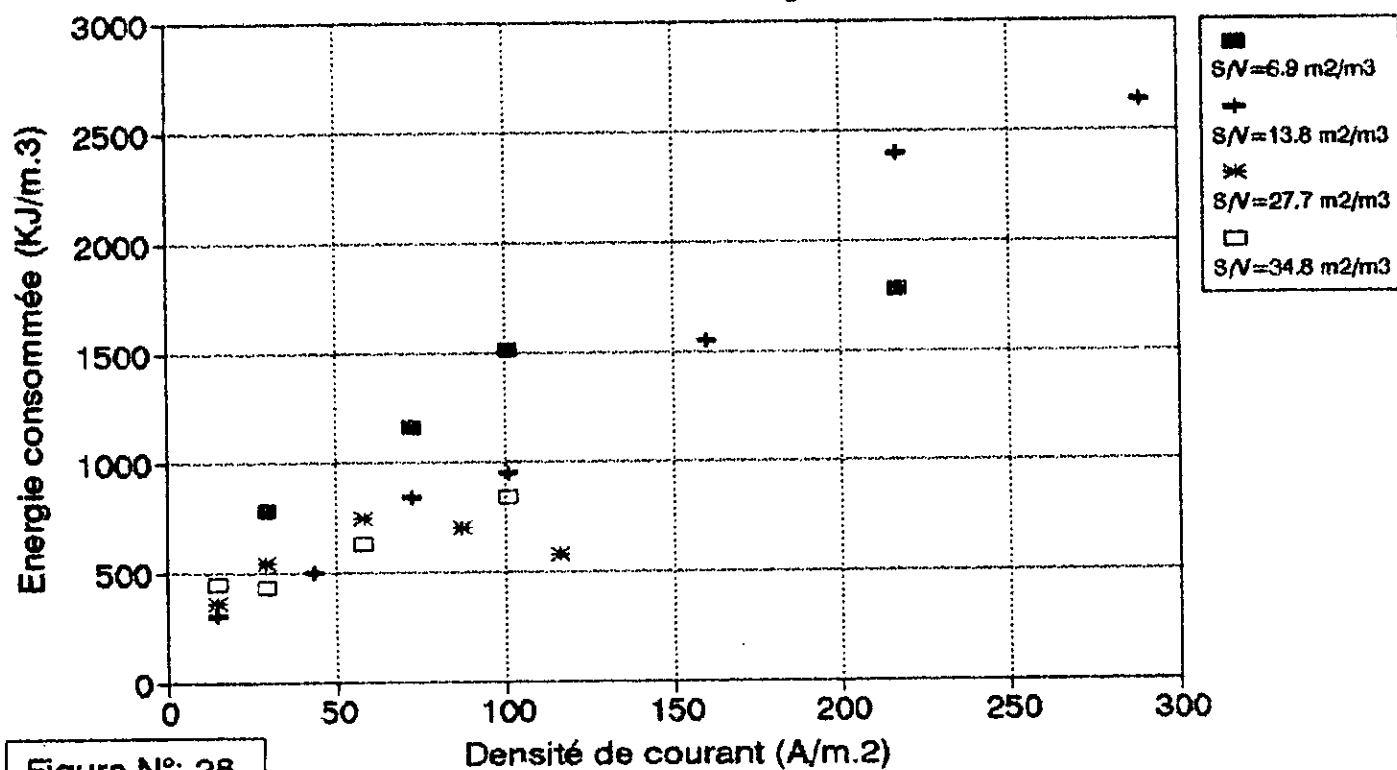


Figure N°: 28

dépend de la quantité des ions fluorures présents et de la qualité de l'eau à traiter. La densité de courant appliquée et le nombre des électrodes bipolaires ne sont que des moyens d'apport d'ions aluminium en solution, leurs impacts se situent essentiellement dans la consommation énergétique.

Enfin, nous pensons qu'une utilisation d'une électrolyse à électrodes bipolaire en appliquant de petites densités de courant, nous permettrait d'assurer l'opération de défluoruration en utilisant de faibles quantités d'énergies. c'est la démarche suivie dans les essais de défluoruration en continu.

VII.4 ESSAIS EN CELLULE DYNAMIQUE.

L'étude en régime continu est abordée par une approche qui consiste à utiliser la loi de Faraday pour établir une relation entre le débit d'alimentation en eau fluorurée et l'intensité du courant appliqué pour l'élimination des ions fluorures. Pour ce faire on exploite le rapport de la masse théorique d'aluminium dissout au cours de l'électrolyse sur la quantité d'ions fluorures éliminés. Celui-ci, comme montré précédemment, est pratiquement égal à douze.

Soit la masse des ions fluorures éliminés, le bilan de matière en ions fluorures pour un réacteur électrochimique considéré comme parfaitement agité est donné par la relation suivante:

$$X = D \Delta C_f t \quad (j)$$

avec

- D: Débit d'alimentation de la cellule d'électrolyse en eau, l/h
 ΔC_f : différence de concentration en ions fluorures entre l'entrée et la sortie de la cellule d'électrolyse en mg/l
 t: temps de séjour dans la cellule en h
 X: quantité d'ions fluorures éliminés en mg.

puisque la masse d'aluminium dissoute au cours de l'électrolyse est douze fois celle des ions fluorures éliminés, on aura

$$D \Delta C_f t = \frac{MI t}{nF 12} 10^3 3500 \quad (k)$$

avec

- n: Valence de l'aluminium, $n = 3$
 F: Nombre de Faraday, $F = 96500$ Coulomb
 I: Intensité de courant (Ampère)

d'où

$$D = 16.46 I \quad (l) \quad \text{avec } D \text{ calculé en l/h et } I \text{ en Ampère.}$$

Cette équation est calculée dans le cas de l'électrolyse à électrodes monopolaires, on peut réduire le temps d'électrolyse, pour une intensité de courant donnée, suivant le nombre N de cellules ou d'anodes on aura:

$$D = 16.46 (A/A_0) I \quad (m)$$

avec A_0 et A respectivement surface volumique dans le cas monopolaire et bipolaire.

Lors de l'étude dynamique nous avons utilisé le dispositif préalablement présenté dans le paragraphe (chapitre IV figure n°6). Le volume de la cellule d'électrocoagulation est de 0.8 l. Dans un premier temps on a travaillé avec une cellule à électrodes monopolaires afin de confirmer la validité de la relation (1).

Dans l'étude en batch on a montré que de faibles densités de courant et une grande surface volumique ont un effet bénéfiques sur l'élimination des ions fluorures. Dans la manipulation à électrodes bipolaires, on utilise des densités de courant de 37.9, 21.0, 12.0 et 9.5 A/m². La surface volumique choisie est de 46.2 m²/m³. Pour réaliser cette surface, on a mis huit plaques d'aluminium en série distantes de deux centimètres entre elles, occupant ainsi toute la largeur de la cellule. De ce fait, on assurera une bonne distribution du courant ainsi qu'une surface d'échange maximale possible dans notre cellule. Les électrodes extrêmes ont une largeur légèrement inférieure aux autres. Cette manière d'opérer minimise les fuites de courants.

VII.4.1 Essai en cellule à électrodes monopolaires.

On impose une intensité de courant de 0.4 Ampères soit une densité de courant de 72.2 A/m², la tension inter-électrodes est alors égal à 8.5 volts, on calcule le débit D d'après l'équation (1), il est égal à 6.6 l/h. Le temps de séjour idéal est donc égal à 7.3 minutes, le volume traité est de 2.4 litres. Les résultats sont illustrés sur la figure n°29. En

Electrocoagulation à électrodes monopolaires. Mode continu

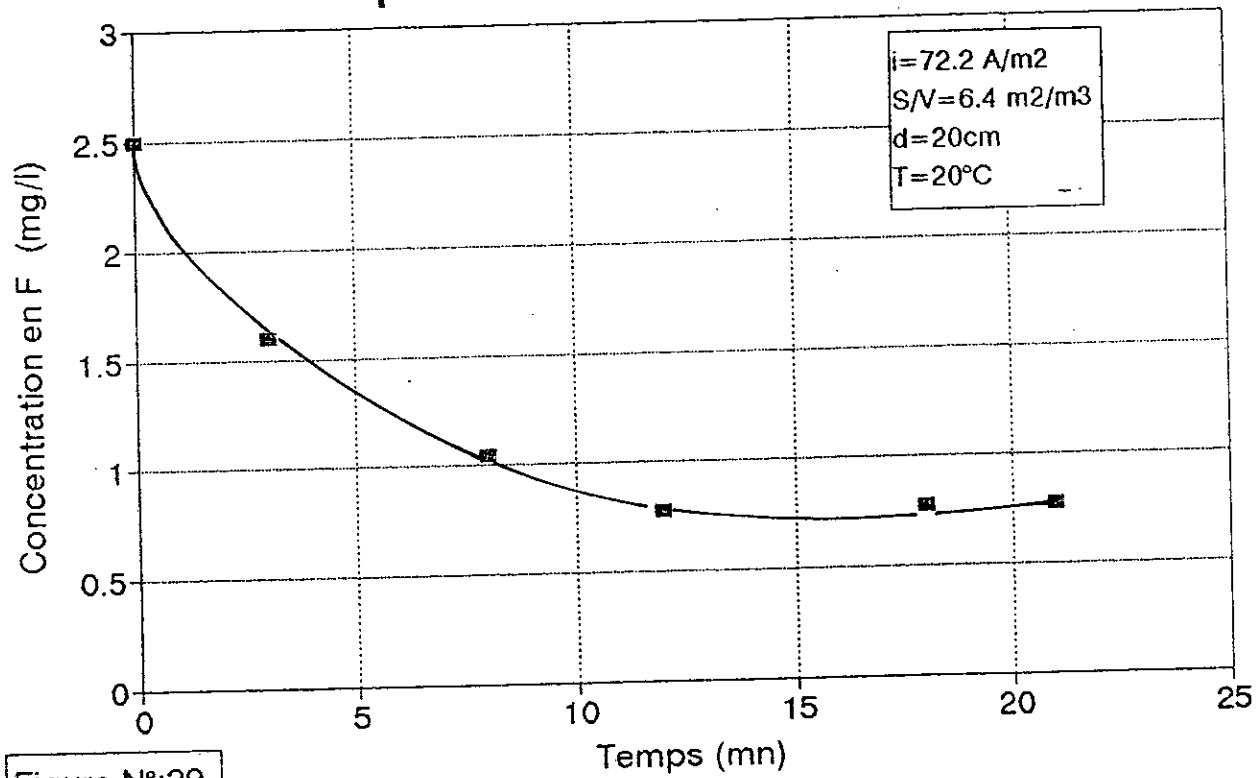


Figure N°:29

suivant la concentration des ions fluorures F^- à la sortie de la cellule, on constate que la concentration de 0.8 mg/l est atteinte au bout de douze minutes, moment à partir duquel le régime permanent est établi. La masse d'aluminium consommée en vingt et une minutes est de 69.3 mg ce qui donne un rendement faradique de 147 %, la quantité de fluorures éliminés lors du passage de 0.8 litres d'eau est égale à 1.3 mg la quantité d'aluminium consommée serait de 16.0 mg d'où un rapport Al/F égal à 17.0.

Une comparaison avec le procédé de défluoruration par précipitation à l'alun [25] nous montre que la consommation en aluminium est bien supérieure. Le rapport massique Al/F étant égal à quarante 20.

A la sortie de la cellule, la conductivité est toujours égale à 3.0 mS, le pH diminue à 7.2.

VII.4.2 Essais en cellule à électrodes bipolaires.

Les débits d'alimentations en eau correspondant aux densités de courant citées précédemment (VII.4) sont respectivement 6.0, 9.3, 13.3 et 18.9 l/h. Les volumes traités sont de l'ordre de 2.4 litres. La figure n°30 illustre les résultats obtenus. On observe dans tous les cas que le régime permanent est établi à une concentration en ions fluorures de 0.8 mg/l, c'est ce qui était prévu, le régime permanent est à chaque fois atteint au bout d'un temps légèrement supérieur au temps de séjour. Les rendements faradiques calculés dans chaque cas (tableau n°9) sont de l'ordre de 130%, ces rendements sont comparables à ceux des essais à électrodes monopolaires.

Les rapports Al/F (tableau n°9) varient entre 14.5 et 16.5 grammes d'aluminium par gramme de fluorures éliminés. Ces résultats sont du même ordre que ceux trouvés en mode batch et en mode continu cas monopolaire.

Electrocoagulation à électrodes bipolaires Mode continu

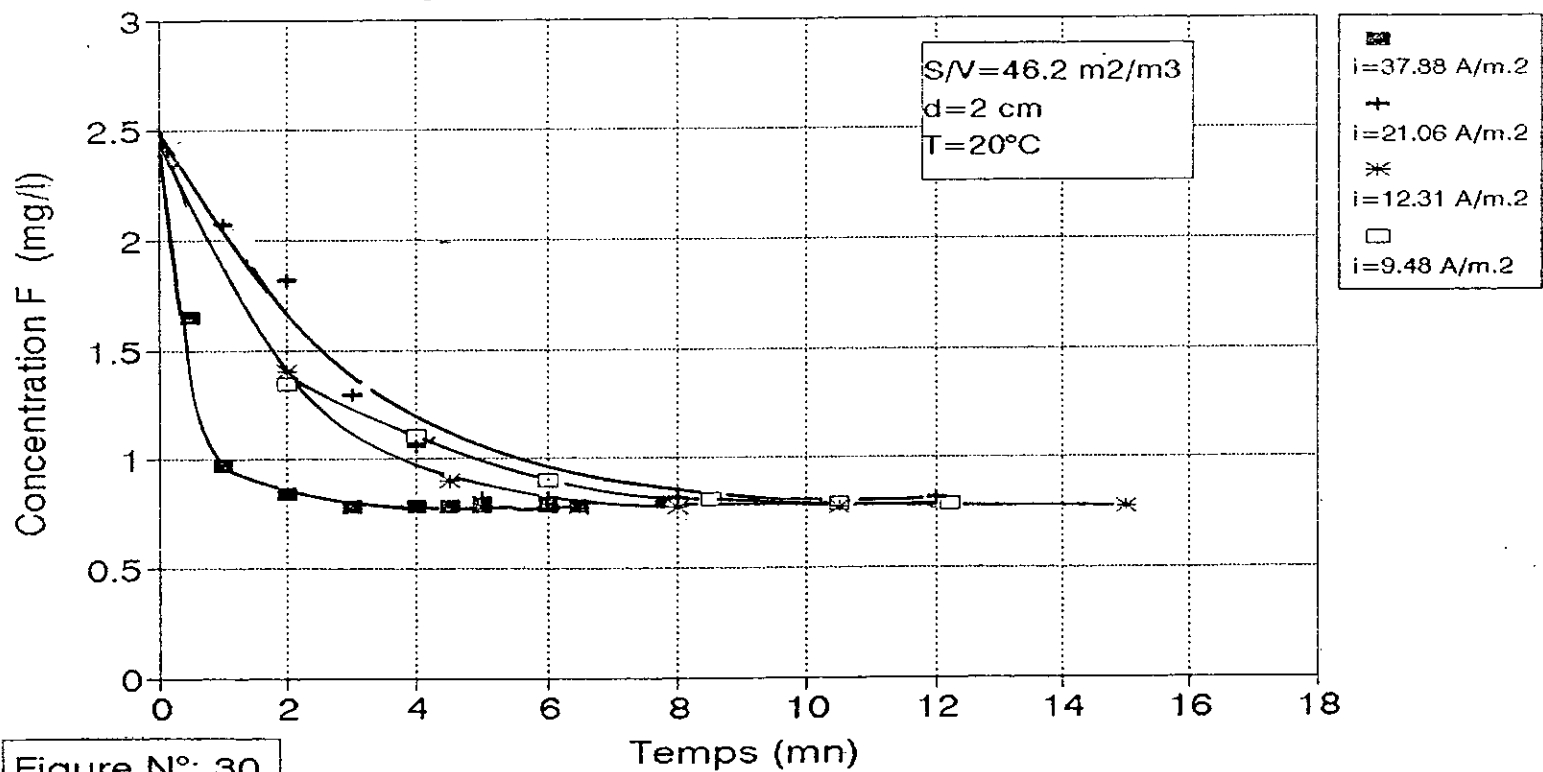


Figure N°: 30

Tableau n°10: Rendement faradique et rapport Al/F
pour différentes densités de courant .

Débit l/h	6.0	9.3	13.3	18.9
$i \text{ A/m}^2$	9.5	12.3	21.1	37.9
Rdt%	124	127.1	127.7	121.3
Al/F g/g	15.1	14.5	16.2	16.2

Lors des étude en mode continu, les résultats obtenus nous montrent que l'utilisation d'une approche mathématique se basant sur la loi de Faraday et sur un rapport massique aluminium dissous-fluorure éliminé déterminé lors de l'étude en batch, nous permet d'obtenir l'élimination des ions fluorures escomptée. D'autre part, on voit que l'utilisation d'une cellule d'électrocoagulation où l'emplacement et les dimensions des électrodes sont tel qu'on assure une bonne distribution des lignes de courant permet d'obtenir un traitement efficace.

CONCLUSION

Une caractérisation des eaux de forage des nappes du complexe terminal de la région d'El Oued a mis en évidence un excès en ions fluorures, la concentration dépassait 2 mg/l dans la plus part des cas et atteignait même 5 mg/l dans certains forages.

L'étude du comportement de l'anode d'aluminium dans des eaux synthétiques aux caractéristiques proches de celles de la région d'El Oued a montré l'absence du problème de la passivation des anodes d'aluminium par les couches d'alumine. Ceci est dû à la corrosion par piquration provoquée par les ions chlorures présents en grandes quantités. Les rendements faradiques sont à chaque fois supérieurs à 100 % .

Des essais d'électrocoagulation sur une eau distillée fluorurée ont montré l'influence de certains paramètres expérimentaux. L'accroissement de la températures n'est pas favorable à la defluoruration par électrocoagulation. Il est donc nécessaire de prévoir un refroidissement de l'eau avant de la traiter puisque sa température au prélèvement dépasse les 30°C. Le pH initial optimum de traitement se trouve entre 5 et 7.6. Les pH des eaux de forage de la région d'El Oued se trouvent dans cet intervalle. On n'a donc pas besoin d'ajuster le pH. Les distances inter-électrodes les plus petites sont les plus efficaces mais nous avons retenu celle de 2 cm à cause des contraintes pratiques.

Dans le traitement des eaux de forage de Ain Boukhial, l'étude a été faite en mode batch et continu. Pour le mode batch, nous nous sommes, d'abord, intéressés à l'influence de la densité de courant, nous avons constaté que plus celle-ci est importante plus le temps t_N nécessaire pour atteindre 0.8 mg/l en ions fluorures est faible. La concentration en ions fluorures est reliée au temps de traitement par la relation $C = C_0 e^{-kt}$.

L'utilisation des électrodes bipolaires, permet d'avoir une meilleure surface d'échange. Une nette amélioration du temps nécessaire au traitement t_n ainsi qu'une consommation énergétique inférieure a été observée en augmentant le nombre des électrodes bipolaires.

A travers l'étude en batch on a montré que l'utilisation des électrodes bipolaires et une faible densité de courant sont bénéfiques puisque on arrive à éliminer la quantité d'ions fluorures voulue avec une moindre consommation énergétique. Ce résultat nous a amené à travailler, en mode continu, à faibles densités avec des électrodes bipolaires.

L'étude en cellule dynamique a été abordée par le biais d'une relation, obtenue lors de l'étude en mode batch, reliant l'intensité de courant et le débit d'alimentation D , $D = 16.46 A/A_0 I$. Les résultats obtenus sont satisfaisants puisque cette relation nous a permis de fixer le débit pour chaque intensité de courant et d'atteindre une concentration en ions fluorures de 0.8 mg/l à la sortie de la cellule. Les rapports massiques Al/F sont meilleurs qu'en discontinu. Ils varient entre 14 et 17.

La caractérisation de l'eau après traitement, nous montre que la conductivité reste pratiquement constante. Une légère acidification de l'eau est notée, elle diminue de 7.9 jusqu'à 6.8-7.0. La concentration en aluminium après traitement est insignifiante ce qui écarte la possibilité de contaminer l'eau par l'ion aluminium Al^{3+} . Les ions sulfates, chlorures et sodium ont diminué légèrement.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence certains avantages de l'utilisation du procédé de la défluoruration par électrocoagulation. Ce procédé n'enrichit pas l'eau en éléments chimiques comme c'est le cas lors du traitement par précipitation à l'alun où on a un enrichissement en ions sulfates. En fin de l'électrocoagulation on n'a pas besoin d'ajuster le pH

puisque'il est toujours conforme aux normes de potabilités qui varient entre 6.5 et 8. Ceci évite l'utilisation de produits chimiques supplémentaires contrairement au procédé d'adsorption où on utilise des acides et des bases pour ajuster le pH après traitement et pour régénérer le lit d'adsorption. Ce qui nécessite aussi l'utilisation de pompes supplémentaires. Les boues obtenues par ce procédé sont compactes et plus hydrophobes que ceux obtenues lors du traitement par précipitation. L'aluminium consommé est nettement inférieur à celui consommé dans le procédé de précipitation à l'alun où le rapport massique Al/F est voisin de 40.

En fin nous préciserons que notre étude a été faite à l'échelle laboratoire, une étude à l'échelle pilote s'impose afin d'étudier, éventuellement, l'influence des autres paramètres notamment en ce qui concerne: L'étude hydrodynamique de l'électrolyseur ainsi que l'optimisation technico-économique du procédé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dessart.A, Jodogne.J, Paul.J, "Chimie minérale, notions de chimie nucléaire" éditions A De Boeck; 1979.
- [2] Charlot.A, "Reactions chimiques en solution, analyse qualitative minérale".Editions Masson 1969.
- [3] Aroua.A, "problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en algerie", séminaire OMS sur la technologie appropriée à la déminéralisation de l'eau potable, novembre 1981 Alger.
- [4] Achour.s, "La qualité des eaux du sahara septentrional en Algerie" tribune de l'eau, 42 (452), 53_57, 1990.
- [5] Huckspill.L, " Chimie minérale", 1955.
- [6] Association française pour l'étude des eaux, "Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, Rapport N°5, le fluor, le chlore, le brome et l'iode", 1978.
- [7] Desjardin, "Traitement des eaux", 1990 ,éditions LAVOISIER.
- [8] Dégrément, "memento technique de l'eau", huitième édition, 1978.
- [9] Lagaude.A, Kirsche.C, Tavi.Y, "Defluoration des eaux souterraines au sénégal", Techniques.Sciences.Méthodes, pp 449-459, septembre 1988.
- [10] Belle.J.P, "Elimination des fluorures par adsorption, échange sur alumine activée", Techniques.Sciences.Méthodes, pp 87-93, février 1984.
- [11] Dernancourt.J.C, "La defluoration des eaux potables", Techniques.Sciences.Méthodes, pp 87-93, mars 1980.
- [12] Audubert.J, "Electrolyse", Presse Universitaire de France, 1953.
- [13] Bard.A.J, "electrochimie,principes, methodes et applications", éditions Masson, 1985.
- [14] F.Persin, M.Rumeau, "le traitement électrochimique des eaux et effluents", Cébedeau,n°3,pp 45_55, 1989.
- [15] Ming.L, "Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by electrolysis using an aluiminium anode", Fluoride, 20(2), 54_63, 1983.

- [16] Sun Li Cheng, "Electrochemical method to remove fluorine from drinking water", water supply, 3(1), pp 177_186, 1985.
- [17] Bernard.M, Busnot.F, "Usuel de chimie générale et minérale", éditions Dunod, 1984.
- [19] Ramon.S, Ricour.J, "La présence du fluor dans les eaux souterraines d'après des exemples français", Techniques.Sciences.Méthodes . pp 571_574, novembre, 1978.
- [20] Sadat.T, "Defluoruration des eaux par électrocoagulation à électrodes bipolaires", projet de fin d'étude, ENP, juin 1992.
- [21] Mennad.N, "Defluoruration des eaux potables par procédé électrochimique", projet de fin d'étude, ENP, Juin 1991.
- [22] Boussaid.F, "Etude de la défluoruration de l'eau Albienne de la région Tougourt.", Projet de fin d'étude, ENP, Juin 1983.
- [23] Laboratoire des fraudes d'El harach, "Analyse des eaux de certaines regions d'Algerie", documentation interne, 1990.
- [24] Rabosky.J.G, Miller.J.P, "Fluoride removal by lime precipitation and alun and polyelectrolyte coagulation", proc. twenty ninth purdue industrial waste conference, pp 669_676, 1974.
- [25] Culp.R.L, Stoltenberg.H.A, "Fluoride reduction at la crosse, Kan" jour.AWWA, pp 423_431, mars 1958.
- [26] Mazounie.P, Mouchet.P, "procédés d'élimination du Fluor dans les eaux alimentaires", Revue française des sciences de l'eau, n°3, pp 29-51, 1984.
- [27] Biver.C, "Epuration physicochimique des eaux fluorées, centre belge d'étude et de documentation", octobre 1974.
- [28] Boruff.C.S, "Removel of fluoride from drinking waters", industrial and engineering chemistry, January, pp 69_71, 1934.
- [30] Frederick Rubel, Dale Woosley, "the removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina", journal water technology quality, january, pp 45_49, 1979.
- [31] Choland.W.W, Kenneth.Y, "the removel of fluoride from waters by adsorption", water technology quality, october 1979.
- [32] Yeunc.W, "activated alumina removes fluoride ions from water, water and sewage works, 125(6), 76-78 and 80-82, jun 1978.

- [33] Nawlakhe.W.G, Bulusu.K.R, "effect of various parameters in the removal of fluoride by naglonda technique", indian journal environmental healt, vol 20, n°2, pp 156-159, 1978.
- [34] Apparao.B.V and Coll, "naglonda technique of defluoridation of water", ind j.environmental.protection, vol 10, n°4, pp 292-298, 1990.
- [36] Schoeman.J.J, Botha.G.R "An evaluation of the activated alumina process for fluoride removal from drinking water and some factors influencing its performance", Council for scientific and industrial research, January 1985.
- [37] Schoeman.J.J, Leach.G.W, "An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in south africa and some factors affecting their performance", water ST, pp 953-965, 1987.
- [38] Hao.O.J, Asce.A.M, "Adsorption characteristics of fluoride on to hydrous alumina", journal of environmental engineering, vol 112, n°6, pp 1054-1069, december 1986.
- [39] Savinelli.E.A, Black.A.P "Defluoridation of water with activated alumina", jou AWWA, pp 33-43, janvier 1958.
- [40] Smith.H.R, Smith.L.C, "Bone contact removes fluoride", water works engineering, 90(5), pp 600, may 1937.
- [41] Mantell.C.C, "Adsorption", Mc Graw Hill Book company, New York, 1945.
- [42] Drozd.J, "Rapport sur les essais d'élimination du fluor des eaux souterraines du sénégal", Ecole polytechnique de Thies, Sénégal 1986.
- [43] Heidweiller.M.L.V, Schuiling.D.S.R, "Application of defluoridation methods in developing countries", proceeding symposium application geochemistry, novembre 1991.
- [44] Behrman.A.S, Gustafson.H, "Removal of fluoride from water" Ind.Eng.Chem, 30(9),pp 1011, 1938.
- [46] Lindsay.F.K and Coll, "Removal of fluoride from potable water by tricalcium phosphate", Ind.Eng.Chem, 30(2), pp 163, 1938.
- [47] Benson.D.L and Coll, "The removal of fluorides from water by ionic exchange" proc Iowa Academy of science, 47(221), 1940.
- [48] Staebble.C.J, "treatment and recovery of fluoride industrial wastes", US Environmental protection agency, march 1974.

- [50] Rakotonarivo.E, Tonde.C, Bottero.J.Y, "Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, étude cinétique et thermodynamique", Water research, vol 23, n°9, pp 1137-1145, 1989.
- [51] Coeuret.F, Storck.A, "Eléments de genie électrochimique", éditions Technique et documentation, Lavoisier, 1984.
- [52] Campbell.H.J,"Electrically induced coagulation of lignin from kraft mill waste waters", Engineering.bull of purdue university, pp 203-213, may 1970.
- [53] Rosset.R, "Reacteurs électrochimiques", Technique de l'ingénieur J1800, 1984.
- [54] Sigg.L, Stumm.w, Behra.P,"chimie des milieux aquatiques", éditions Masson, Paris 1992.
- [55] El Rashidi.M.A, Lindsay.W.L, "Chemical Equilibria of fluorine in soils, a theoretical development", Soil Science, vol 141, n°4, pp 274-281 April 1986.
- [56] Michard.G, "Equilibres chimiques dans les eaux naturelles", éditions publisud,france 1989.
- [57] Stumm.W, Morgan.J.J, "Aquatic chemistry", éditions Wiley-interscience publication, 1981.
- [58] DAMIEN.A et Coll,"Electrocoagulation et Electroflocculation", RGE, n°3, PP 24-26, 1992.
- [59] MATIS.K.A,"treatment of industrial liquid wastes by électroflotation", Water pollution control, 79(1), pp 136-142, january 1980.
- [60] HOSNY.A.Y,"Electroflotation technique for removing pétroleum oil waste", electrochemistry, 7(1), pp 38- 40,january 1991.
- [61] PRISYAZHNYUK.B.L,"electrolytic defluorination of waste water and natural water using alternating current", Khimcheskaya Promyshlenmost, vol 24, n°9, pp 520-521, 1992.
- [62] LEWANDOWSKI.R," L'elcoflot ou electro-coagulo-flottation, procédé EPAP-LEWAN, Cebedeau- BECEWA, n°407, octobre 1977.
- [63] GUENDOUZ.A," Contribution à l'étude géochimique et isotopique des nappes profondes du sahara nord-est septentrional d'Algérie", thèse Doctorat troisième cycle, université paris sud, juillet 1985.

[64] Notice d'utilisation TACUSSEL " Electrode spécifique aux ions fluorures type PF4-L".

[65] Rodier.J, "Analyse des eaux", editions Dunod, 1985.