

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire de Biotechnologies Environnementales

Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)

MEMOIRE DE MASTER EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Compétition entre les ions fluorures et nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques au cours de leur élimination par électrodialyse

Proposé et dirigé par :

O.KITOUS

F. DJOUADI-BELKADA

Etudié par :

Melle. Amaria BENDJEBBOUR

Président :

Mr M.DROUICHE

Professeur, ENP

Examineur :

Mr N. ABDI

Professeur, ENP

Promotrice :

Mme O.KITOUS

MAA, ENP

Co-promotrice :

Mme F.DJOUADI-BELKADA

A.R/CRTSE

Invités :

Mr N.DROUICHE

M.R.A/CRTSE

Mr S.E. AOUJ

A.R/CRTSE

Promotion 2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche en Ingénierie et Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique ainsi qu'au Centre de Recherche en Technologie du Semi-conducteur pour l'Energétique CRTSE.

Je remercie tout d'abord dieu, le tout puissant de m'avoir donné la force, la santé et le courage afin de pouvoir terminer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance, à Mme **O.Kitous** et Mme **F.Belkada-Djouadi**, qu'elles puissent ici, trouver toute ma gratitude pour leurs orientations, leurs précieux conseils et pour le temps qu'elles m'ont consacré tout au long de ce travail.

Je remercie Mr **M.Drouiche**, Professeur à l'ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, qui aura à examiner le présent travail.

Mes remerciements vont également à **Mme N.Abdi**, Professeur à l'ENP, à Mr **N.Drouiche**, maître de recherche au CRTSE et **Mr S.Aoudj**, attaché de recherche au CRTSE pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à **Mme L. Bensaadallah** pour son aide précieuse, ses conseils et son soutien scientifique durant ce travail.

Un merci à toute personne ayant contribué à ce travail ne serait-ce que par un mot d'encouragement.

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1	Evolution du marche photovoltaïque mondial de 2000 à 2013..	05
Figure III.1	Structure chimique de l'ion nitrate.....	16
Figure IV.1	Principe de l'electrodialyse.....	23
Figure I.1	Electrodialyseur pilote.....	27
Figure I.2	Dispositif d'analyse par électrode sélective.....	28
Figure I.3	Evolution de la conductivité dans le compartiment concentrât..	32
Figure I.4	Evolution de la conductivité dans le compartiment diluât.....	32
Figure I.5	Evolution des concentrations dans le compartiment diluât.....	33
Figure I.6	Evolution des concentrations dans le compartiment diluât.....	33
Figure I.7	Taux d'élimination des ions nitrates et fluorures.....	34
Figure I.8	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluât.....	35
Figure I.9	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrât.....	35
Figure I.10	Evolution des concentrations des F^- en présence et en absence des NO_3^- dans le diluât.....	36
Figure I.11	Evolution des concentrations des F^- en présence et en absence des NO_3^- dans le concentrât.....	36

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.....	07
Tableau II. 1	Propriétés chimiques du fluor.....	10
Tableau I. 1	Caractéristiques des pompes de l'electrodialyseur.....	28
Tableau I. 2	Matériel utilisé.....	29

Liste des symboles

CEI capacité d'échange ionique

CMA concentration maximale admise

ED Electro dialyse

MEA Membrane échangeuse d'anions

MEC Membranes échangeuse de cations

MEI Membrane échangeuse d'ions

OI Osmose inverse

OMS Organisation Mondiale de la Santé

PV photovoltaïque

Wc Watt crête

Sommaire

Introduction générale :	- 1 -
I.1. Généralités :	5
I.3. Fabrication des cellules photovoltaïques :	6
I.4. Rejets des industries PV :	7
II.1. Généralités sur le fluor :	10
II.2. Origine de la pollution par les fluorures :	10
II.3.1. Origine naturelle :	10
II.3.2. Origine anthropique :	11
II.4. Impact de la pollution par les fluorures :	11
II.4.1. Sur la santé humaine :	11
II.4.2. Sur l'environnement :	11
II.5. Normes et recommandations :	12
II.5.1. Critère de l'OMS :	12
II.6. Le fluor en Algérie :	12
II.7. Analyse des fluorures :	12
II.8. Elimination des fluorures :	13
II.8.1. Résines échangeuses d'ions :	13
II.8.2. Electrosorption :	13
II.8.3. Electrodialyse :	13
III.1. Généralités :	16
III.3. Origines de la pollution par les nitrates :	16
III.3.1. Origine agricole :	16
III.3.2. Origine domestique :	16
III.3.3. Origine industrielle :	17
III.4. Effets de la pollution nitratée sur la santé humaine et l'environnement :	17
III.4.1. Effet sur la santé humaine :	17
III.5. Normes et recommandations :	18
III.5.1. Critère de l'OMS :	18
III.7. Méthodes d'analyse des nitrates (avec électrode spécifique aux ions nitrates) :	18
III.8. Méthodes d'élimination des nitrates :	19
III.8.1. Osmose inverse :	19
III.8.2. Adsorption:	19
III.8.3. Electrodialyse:	20
III.8.4. Dénitrification biologique :	20
IV.1. Electrodialyse conventionnelle :	22
IV.1.1. Principe :	22

IV.1.2. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :	23
IV.1.2.1. Propriétés des MEI :	23
IV.3. Rendement Faradique:.....	24
IV.4. Les limites de l'électrodialyse:.....	24
IV.4.1. Polarisation de concentration :.....	24
IV.4.2. Courant limite :.....	24
IV.4.3. Colmatage:	24
I. Matériel et méthodes :	27
I.1. Dispositif expérimental :	27
I.2. Réactifs utilisés :	28
I.3. Matériel utilisé :	29
I.4. Protocole opératoire :	29
I.5. Méthodes d'analyse :	30
II. Résultats et discussion :	32
Conclusion générale :	38
Références bibliographiques :	40

Introduction

Générale

Introduction générale :

La phase actuelle de développement du secteur énergétique laisse percevoir un changement d'orientation qui s'éloigne des sources d'énergie fossiles pour se tourner vers les énergies renouvelables.

L'énergie photovoltaïque, ou électricité produite à partir de la lumière, est une énergie renouvelable qui se développe à pas de géant. Le recours à cette énergie propre et durable est un progrès avéré, en termes d'impact tant sur l'homme que sur notre planète. Avec tous ces progrès, la question qui pourrait se poser est la suivante : l'électricité produite par les systèmes photovoltaïques est-elle aussi propre qu'on pourrait le penser ?

En examinant les étapes de fabrication des panneaux solaire photovoltaïques, il s'avère que l'industrie photovoltaïque est polluante et gourmande en énergie. En effet, les étapes de fabrication nécessitent d'énormes volumes d'eau ultra pure et une variété de produits chimiques dont l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique rejetés au cours des étapes du processus de fabrication, générant ainsi une pollution par les fluorures et les nitrates.

Bien qu'ils soient bénéfiques à certaines concentrations en protégeant l'émail dentaire contre la carie, les fluorures sont très toxiques et peuvent causer la fluorose dentaire et la fluorose osseuse. Plusieurs procédés d'élimination des fluorures des eaux existent tels que : les procédés physico-chimiques, les techniques membranaires et les procédés électrochimiques.

Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de la pollution des eaux souterraines et des eaux de surface. A de fortes concentrations, ces contaminants peuvent être dangereux pour la santé humaine (méthémoglobinémie, cancer...) ainsi que pour l'environnement (risque d'eutrophisation).

Les méthodes conventionnelles de traitement des nitrates se divisent en deux types: procédés physico-chimique et les procédés biologiques.

Toutefois, les méthodes actuelles de traitement des fluorures et nitrates sont le plus souvent inefficaces, coûteuses et génèrent des sous produits qui pourraient être plus toxiques que les polluants en eux même.

En revanche, l'électrodialyse semble être la meilleure approche pour une élimination efficace des fluorures et nitrates. C'est une technique qui ne nécessite pas d'ajout de réactifs chimiques, ne génère pas de boues, facile à mettre en œuvre et offre un bon rendement d'élimination.

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de ce travail, est l'étude de la compétition des ions nitrates et fluorures lors de leur élimination par technique d'électrodialyse à partir de solutions synthétiques simulant les rejets des industries photovoltaïques.

**REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I

Industries photovoltaïques

I.1. Généralités :

La production d'électricité d'origine photovoltaïque est en pleine expansion. En effet, depuis la première application des cellules photovoltaïques jusqu'aux installations les plus récentes, l'efficacité de ces modules a augmenté significativement, le marché a évolué de façon remarquable et les prix sont beaucoup plus bas.

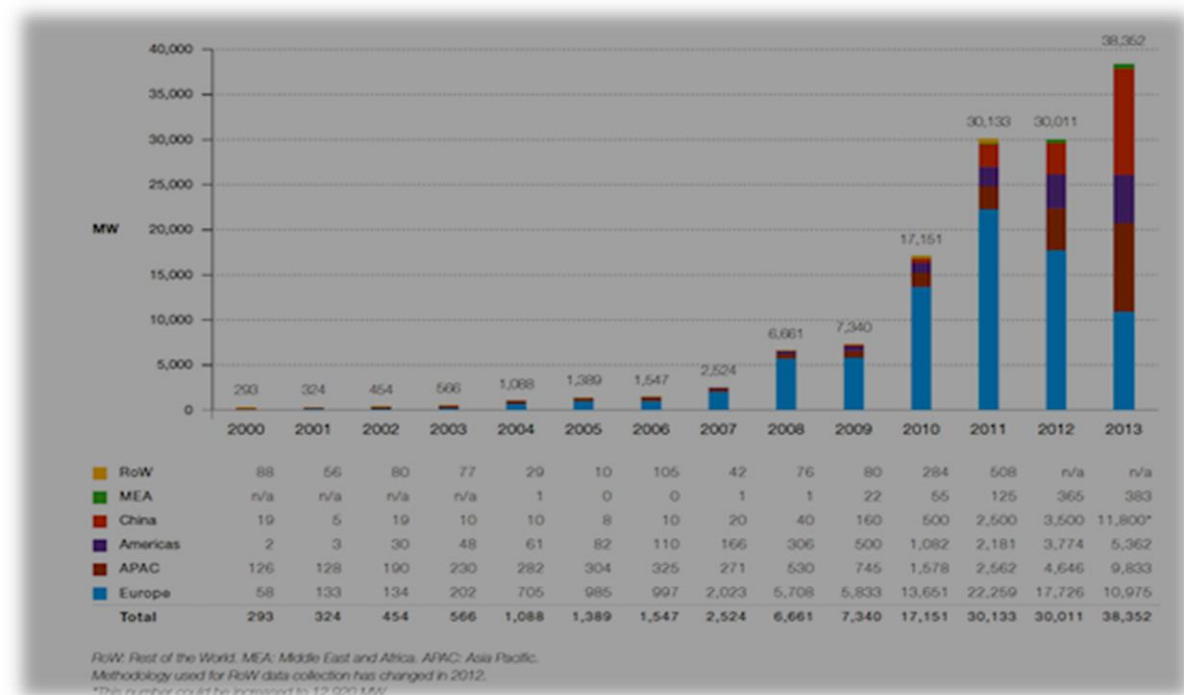


Figure I. 1: Evolution du marché photovoltaïque mondial de 2000 à 2013 [1]

I.2. Energie solaire photovoltaïque :

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semi-conducteurs comme le silicium recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. C'est l'effet photovoltaïque.

L'énergie est apportée par les photons, qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique. Ce courant continu de micro puissance calculé en Watt crête (Wc) peut être transformé en courant alternatif grâce à un onduleur. Le constituant essentiel responsable de

l'effet photovoltaïque d'une cellule est un semi-conducteur, le plus utilisé aujourd'hui est le Silicium.

Deux technologies de cellules PV existent :

- Les cellules dites cristallines (poly et mono) : avec un rendement de 12 à 16 %
- Les cellules dites couches minces.

I.3. Fabrication des cellules photovoltaïques :

La fabrication de cellules PV passe par plusieurs étapes :

- **Extraction et purification du silicium** : le silicium est obtenu à partir de la silice contenue dans le quartz ou dans le sable. L'extraction du silicium est réalisée dans un four à arc. La température du four peut atteindre 3000 °C ce qui permet d'obtenir du silicium liquide à 99% de pureté. Il subit ensuite une purification par voie chimique ou métallurgique.
- **Cristallisation** : Il existe deux méthodes de cristallisation, l'une permet d'obtenir des lingots de silicium mono-cristallin et l'autre permet d'obtenir des lingots de silicium poly-cristallin.
- **Obtention des wafers photovoltaïques** : Les lingots de silicium obtenus à l'issue de l'étape précédente sont ensuite sciés en fines plaques de 200 micromètres d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil, ces dernières sont appelés wafers.
- **Dopage du silicium** : Les wafers obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler le dopage. Cette opération permet de réaliser la jonction P-N, qui consiste en une zone où le dopage varie brusquement en introduisant des impuretés dans le cristal afin de modifier ses propriétés électriques.
- **Décapage** : Les plaques sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Sont utilisés souvent, des bains acides à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH₃COOH et d'acide nitrique HNO₃.
- **Texturation** : Permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions et de réduire la réflexion, s'effectue par gravure sélective par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques de type alcool isopropylique IPA.

- **Métallisation** : Sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

I.4. Rejets des industries PV :

Autant la production d'électricité photovoltaïque n'occasionne pas de pollution particulière, autant la fabrication des modules est un processus industriel qui n'est pas neutre vis-à-vis de l'environnement. Les impacts environnementaux se situeraient en amont de la chaîne, au moment de la fabrication.

Plus de 200 composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés dans les processus de fabrication [2]. L'utilisation massive de ces différentes substances a pour conséquence la production de rejets chargés en polluants toxiques pour la santé humaine et pour l'environnement.

Tableau I.1: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin[3]

	Composés	Dangers	Protection des personnes	Polluants de l'air	Polluants de l'eau	Traitement des rejets
Etape 1. Raffinage du silicium						
silice	SiO ₂	irritant	masque	poussières fines		filtres
acide chlorhydrique	HCl	toxique	extraction, équipements personnels	SiH ₄ ,	HCl	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
hydrogène	H ₂	explosif		SiHCl ₃ ,		
trichlorosilane	SiHCl ₃	toxique		SiH ₂ Cl ₂ ,		
Etape 2. Mise en forme des plaques						
slurry	PEG, SiC	--	--	--	PEG, SiC,	Sté spécialisée
Etape 3. Fabrication des cellules						
acide fluorhydrique	HF	toxique	extraction, équipements personnels de protection	HF	HF	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
acide acétique	CH ₃ COOH	corrosif		H ⁺	CH ₃ COOH	
acide nitrique	HNO ₃	corrosif		NO _x	HNO ₃	
soude	NaOH	corrosif		NaOH	NaOH	
alcool isopropylique	IPA	irritant		COV	--	
trichlorure de phosphore	POCl ₃	toxique		HCl	--	
tétrafluorure de méthane	CF ₄	effet de serre		HF, SiF ₄ , COF ₂ , CO, F ₂	--	
silane	SiH ₄	pyrophorique		SiO ₂	--	
ammoniac	NH ₃	toxique		NH ₃	--	
fibre de verre	Pb	toxique		Pb	--	
aluminium	Al			Al	--	
argent	Ag			Ag	--	
liant des pâtes métalliques	Solvants org.	irritant		COV	--	

Certaines étapes de production produisent des effluents chargés beaucoup plus que d'autres, c'est le cas des étapes suivantes :

- Texturation
- Dopage au phosphore
- Formation des cellules PV.

Les eaux usagées de lavage et de rinçage contiennent principalement des fluorures et des nitrates. La présence des fluorures est due à l'utilisation de l'acide fluorhydrique HF qui se dissout dans l'eau où il est ionisé pour donner les fluorures [4]. On estime que la teneur en nitrates dans les rejets des industries PV est de 500 à 2000 mg/l [5].

La présence des nitrates NO_3^- sont la conséquence de l'utilisation de l'acide nitrique HNO_3 dans divers étapes de fabrication, leurs teneurs dans les eaux de rinçage est de 500 à 2000 mg/l.

En parallèle, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée durant les diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium. [4] L'opération d'obtention des wafers nécessite de les plonger dans une série de différents bains chimiques consécutifs. Entre chaque traitement chimique, les wafers doivent être rincés en utilisant des volumes importants d'eau pure.

CHAPITRE II

FLUORURES

II.1. Généralités sur le fluor :

Le fluor, premier élément de la famille des halogènes dans le tableau périodique des atomes, est gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Son nombre atomique est 9 et sa masse moléculaire est de 19 g/mol. Il a une couleur jaune-vert et dégage une odeur acre et irritante. Il s'avère l'atome le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique des atomes. Le fluor réagit presque avec tous les éléments à l'exception des gaz inertes tels que l'hélium, le néon, et l'argon.

Tableau II.1 : Propriétés chimiques du fluor.

Nombre atomique	9
Masse atomique	18,998403 g.mol ⁻¹
Electronégativité selon Pauling	4
Densité	1,8.10 ⁻³ g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	-219,6 °C
Point d'ébullition	-188 °C
Rayon atomique (Van der Wals)	0,135 nm
Rayon ionique	0,136 nm (-1)
Isotopes	1
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵
Energie de première ionisation	1680,6 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	3134 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-2,87 V

II.2. Origine de la pollution par les fluorures :

II.3.1. Origine naturelle :

Le fluor est présent naturellement dans la croûte terrestre où on peut le trouver dans les roches, le charbon et l'argile. Les fluorures sont libérés dans l'environnement lorsque les minéraux dans les sols sont exposés aux éléments climatiques (pluie, érosion...), leurs émissions peuvent également provenir des activités volcaniques et des aérosols des eaux marines[6].

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures provenant des sols fluorés, et émanations volcaniques ce qui entraîne la présence en quantités notables en fluorures dans les précipitations.

II.3.2. Origine anthropique :

Certaines activités industrielles engendrent des eaux usées contenant des quantités importantes en fluorures et qui sont souvent rejetées dans les cours d'eau. La combustion du charbon, le décapage du fer et des aciers, les opérations de galvanisation, l'industrie du verre et les distilleries [7]. L'utilisation d'engrais phosphatés contenant des fluorures peut contribuer à augmenter la concentration de cet élément dans les sols et dans les eaux souterraines.

II.4. Impact de la pollution par les fluorures :

II.4.1. Sur la santé humaine :

Les fluorures à faible dose préviennent la carie dentaire, la concentration minimum efficace étant de 0,5 mg/l. Des concentrations supérieures à 1.5 mg/l favorisent la fluorose dentaire; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'email dentaire provoquant une fluorose dentaire (taches jaunes ou marron sur l'email), ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqures. Une eau contenant une concentration de fluorure entre 3 et 6 mg/l, peut provoquer la fluorose du squelette (douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations)[8].

II.4.2. Sur l'environnement :

Lorsque le sol est emporté sous l'effet du vent, le fluor est dispersé dans l'air et il retombe finalement sur le sol ou dans l'eau puis il se dépose dans les sédiments. Le fluor que l'on trouve dans le sol peut s'accumuler dans les plantes. Pour les plantes qui sont sensibles aux expositions de fluorures, même des concentrations faibles peuvent entraîner des dommages et gêner la croissance. Les animaux qui consomment des plantes contenant du fluor peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme.

II.5. Normes et recommandations :

II.5.1. Critère de l’OMS :

L’organisation mondiale de la santé a admis que la concentration maximale de fluorures dans les eaux de consommation est de 0,8 à 1,7 mg/L selon la moyenne de température de la région considérée. Ainsi d’après l’OMS, la norme relative à notre région est de 0,6 à 0,8 mg/L en ions fluorures [9].

II.6. Le fluor en Algérie :

Bien qu’assez rares, des études épidémiologiques donnent une idée éloquente de la fluorose dentaire et squelettique dans la partie orientale du Sahara septentrional [10,11]. De plus, ces études s’accordent à attribuer l’apparition de cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en fluor tels que le thé, les dattes et certains légumes arrosés par des eaux très fluorées [12].

II.7. Analyse des fluorures :

- Méthode potentiométrique (électrode sélective) :

Cette méthode peut être utilisée pour la mesure des fluorures totaux solubilisés dans les eaux de boisson, les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et dans les extraits de sol.

Les fluorures sont mesurés à l’aide d’une électrode spécifique aux ions fluorures en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec millivoltmètre intégré ou à un ionomètre calibré de façon à donner, directement la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d’ajustement total : *Ionic Strength Adjuster Buffer* (TISAB). TISAB a pour rôle d’ajuster la force ionique, et de régler le pH à 5-5,5. Cette solution contient un agent chélateur qui est en mesure de détruire les complexes métal-fluorures. L’étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures. Les cations polyvalents (Fe^{3+} et Al^{3+} par exemple) interfèrent en formant des complexes avec les fluorures. Ces complexes ne sont pas détectés par l’électrode sélective. Le pH de l’échantillon est très important, les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Cette interférence peut être évitée par ajout de TISAB en ajustant le pH à 5-5,5 [13].

La température est un facteur important dans la mesure, celle-ci peut influencer le potentiel de l'électrode. Toutefois, les étalons et les échantillons doivent être équilibrés à la même température (± 1 °C).

Des concentrations en fluorures de 0,025 à 500 mg/l peuvent être détectées [13].

II.8. Elimination des fluorures :

II.8.1. Résines échangeuses d'ions :

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques qui ont une affinité pour les fluorures. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie et permettent l'élimination jusqu'à 96% de fluorures des eaux usées industrielles [14]. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que ces résines sont utilisables uniquement pour de petites concentrations et requièrent un temps de réaction relativement long. Les problèmes de coûts de régénération des résines limitent aussi l'utilisation de ce procédé.

II.8.2. Electrosorption :

Le principe de cette méthode est l'application d'un potentiel électrique entre des paires d'électrodes afin de forcer les cations et les anions vers les électrodes de charge opposée. Les ions sont retenus dans la double couche électrique formée sur la surface des électrodes [15]. Divers matériaux sont utilisés (le charbon actif, les nanofibres de carbone, le graphène) comme source de carbone pour leur microporosité, leur surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption et leur bonne conductivité électrique.

L'électrosorption est un procédé intéressant d'un point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1-1,5 V) comparé aux procédés conventionnels tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse [16]. C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite aucun agent chimique pour la régénération.

II.8.3. Electrodialyse :

C'est un procédé qui implique le transport préférentiel des ions à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'influence d'un champ électrique ; celui-ci a longtemps été appliqué à des fins industrielles (dessalement d'eau de mer et d'eau saumure), pour l'élimination des acides et sels à partir de solutions, pour la séparation et la concentration d'acides, ainsi que pour l'épuration d'eau [17]. L'application de l'électrodialyse pour

l'élimination d'espèces ioniques de l'eau semble prometteuse. De plus, son application pour le traitement des rejets riches en fluorures est simple (pas de production de boue, sous-produits,...etc...).

CHAPITRE III

Nitrates

III.1. Généralités :

Le nitrate est un ion complexe de charge négative, de symbole chimique NO_3^- et de masse moléculaire de 62,0049 g/mol, c'est la base conjugué de l'acide nitrique HNO_3 , sa structure consiste en un atome centrale d'azote (N) entouré de trois atomes d'oxygène (O) identiques.

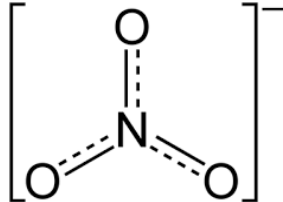


Figure III. 1 : Structure chimique de l'ion nitrate

Le nitrate est un composé clé dans le cycle d'azote des écosystèmes, comme étant substrat ou produit des procédés de métabolisme de plusieurs micro-organismes, plantes et animaux. Le nitrate est la forme d'azote oxydée la plus abondante dans l'environnement, il est naturellement présent dans le sol et l'eau à des teneurs variables. C'est un élément essentiel à la croissance des plantes et est présent dans tous les légumes et grains.

III.3. Origines de la pollution par les nitrates :

III.3.1. Origine agricole :

Une grande part des nitrates présents dans les eaux souterraines et les eaux de surface vient de l'agriculture [18]. Les engrais azotés sont les plus utilisés parmi les trois fertilisants N, P, et K. Ils sont essentiellement produits sous forme de NH_3 , et sont utilisés aussi bien sous cette forme que sous forme de dérivés solides ou liquides [19]. L'irrigation des terres agricoles fertilisées et la pluie jouent un rôle important dans la migration des nitrates vers les nappes souterraines. L'irrigation accélère le mouvement descendant de l'eau et par conséquent le lessivage des nitrates [20]. La pollution par les nitrates trouve notamment son origine dans les déjections animales provenant des granges et de site d'entreposage de fumier.

III.3.2. Origine domestique :

Les déchets d'origine humaine provenant des champs d'épuration, ou de fosses septiques ou cuves de rétention non étanches, notamment des rejets d'urines. Un individu adulte rejette jusqu'à 10 g d'azote par jour soit 16 kg de nitrates par an [21].

III.3.3. Origine industrielle :

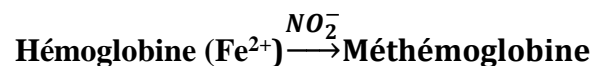
Les teneurs de produits azotés dans ces effluents varient d'une industrie à une autre : L'industrie des semi-conducteurs génère des effluents contenant des concentrations élevées en nitrates [22]. La fabrication de munitions et explosifs emploie également les nitrates sous forme de nitrate de potassium. Les nitrates sont ajoutés aux viandes traitées et aux fromages en tant que conservateurs pour inhiber l'activité des bactéries responsables de botulisme. L'industrie laitière génère aussi des eaux de rejets contenant des teneurs élevées en nitrates [23].

III.4. Effets de la pollution nitratée sur la santé humaine et l'environnement :

III.4.1. Effet sur la santé humaine :

III.4.1.1. Méthémoglobinémie :

La méthémoglobinémie ou *syndrome du bébé bleu* est due à la conversion des nitrates en nitrites dans l'estomac, et leur absorption par la circulation sanguine. Les nitrites agissent sur la capacité des cellules rouges à transporter l'oxygène en oxydant le fer ferreux de l'hémoglobine en fer ferrique ce qui produit la méthémoglobine, celle-ci est incapable de fixer l'oxygène[24].



Les symptômes de la méthémoglobinémie incluent la cyanose (une coloration bleue de la peau et de la bouche), l'essoufflement et la fatigue. Les nourrissons de moins de trois mois et les femmes enceintes y sont tous particulièrement vulnérables.

III.4.1.2. Risque carcinogène :

Les nitrates et nitrites ne semblent pas cancérigènes par eux-mêmes. Par contre plusieurs nitrosamines et autres composés N-nitroso se sont révélés des cancérigènes puissants lors de plusieurs études animales. Actuellement, il n'y a aucune évidence solide pour incriminer les nitrates comme cause de cancer. Cependant, il est fort possible que la transformation des nitrites en nitrosamines soit un risque du cancer de l'estomac [25].

III.4.2. Effets sur l'environnement :

III.4.2.1. L'eutrophisation :

C'est un processus naturel et très lent, par lequel les plans d'eau reçoivent une grande quantité d'éléments nutritifs [26], notamment l'azote et le phosphore, ce qui stimule la croissance des algues et des plantes aquatiques ; cette croissance accélérée des algues empêche la pénétration de la lumière et de l'oxygène, conduisant à l'asphyxie et la mort des poissons et d'autres animaux aquatiques.

III.5. Normes et recommandations :

III.5.1. Critère de l'OMS :

La valeur guide pour les nitrates dans l'eau potable est de 11,3 mg-N/L (équivalent à 50 mg/L de NO_3^-). En ce qui concerne les nitrates, une valeur guide provisoire a été fixée à 0,9 mg-N/L (équivalent à 3 mg/L de NO_3^-). De plus afin de tenir compte de l'effet possiblement additif des nitrates et nitrites dans l'eau de consommation, l'OMS considère que la somme des rapports entre la consommation mesurée et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité [27].

III.7. Méthodes d'analyse des nitrates (avec électrode spécifique aux ions nitrates) :

C'est une méthode potentiométrique où la concentration des nitrates est déterminée à l'aide d'une électrode sélective aux ions nitrates, celle-ci étant en conjonction avec une électrode de référence. Les deux électrodes sont reliées à un millivoltmètre. L'électrode sélective aux ions nitrates utilise un module de détection remplaçable qui contient une membrane en polymère organique sensible aux ions nitrates. Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de nitrates, une tension se crée à travers la membrane. Cette tension est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence et est proportionnelle à la concentration des nitrates dans la solution, et obéit à la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \log C$$

E = potentiel mesuré en mV

E_0 = potentiel de référence

R = Constante des gaz parfait

T = Température absolue en K

n = charge de l'ion

F = Constante de Faraday

C = concentration de l'ion nitrate en mg/L

La précision de l'analyse peut être affectée par les interférences dues à la présence de fortes concentrations d'ions comme les chlorures ou les bicarbonates. Ces interférences peuvent être minimisées voire éliminées en ajoutant un réactif chimique approprié à l'échantillon. La limite de détection de cette méthode est de 0,62 à 6200mg NO₃⁻/L [28].

III.8.Méthodes d'élimination des nitrates :

III.8.1. Osmose inverse :

L'osmose inverse (OI) est une technologie basée sur l'utilisation de membranes semi-perméables dans le but d'éliminer une grande variété de molécules et ions de l'eau. Pour purifier l'eau à l'aide de membrane d'osmose inverse, l'effet d'osmose naturel doit être inversé. Afin de forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse), l'eau doit être pressurisée à une pression d'opération supérieure à la pression osmotique.

L'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates de l'eau a été établie, une concentration supérieure à 65% a été observée pour des solutions de nitrates dont la teneur varie de 18 à 25 mg NO₃-N/L pendant un temps relativement court [29]. Cependant, les coûts très élevés de l'énergie d'alimentation du système limite cette technologie à des utilisations industrielles bien spécifiques [30].

III.8.2. Adsorption:

L'adsorption, en traitement des eaux, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

L'adsorbant doit avoir une surface spécifique la plus grande possible. Cette surface peut être augmentée par activation. L'adsorption a prouvé son efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu coûteux [31].

III.8.3. Electrolyse:

L'électrolyse(L'ED)traite l'eau en éliminant les nitrates à travers des membranes, d'une solution moins concentrée à une autre plus concentrée avec l'application d'un champ électrique. L'ED est l'une des techniques membranaires qui a fait preuve d'efficacité dans de nombreuses applications, spécialement dans le dessalement des eaux saumâtres. L'ED présente de nombreux avantages : large possibilité d'automatisation, des débits d'alimentation relativement faibles, des paramètres de contrôle simples et aucune nécessité de post-traitement [32].

III.8.4. Dénitrification biologique :

La dénitrification biologique a lieu naturellement quand certaines bactéries utilisent le nitrate en tant qu'accepteur final d'électrons au cours de leur processus de respiration en absence d'oxygène. La dénitrification est composée d'une série de réactions successives conduites par différents enzymes. La méthode de dénitrification biologique utilisant la dégradation par les micro-organismes offre la possibilité de réduction spécifique et sélective des nitrates en azote. Cependant, le risque de contamination des eaux de consommation par les germes et substances métabolique rend cette méthode limitée [32].

CHAPITRE IV

Electrodialyse

IV.1. Electrolyse conventionnelle :

IV.1.1. Principe :

Une séparation par électrolyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu, des particules électriquement chargées, à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux ions. Ces membranes sont disposées en alternance orthogonalement au champ électrique. Le réacteur est constitué d'un empilement de membranes, souvent désigné par le terme « stack », lui-même composé d'une répétition de motifs élémentaires identiques monté dans un arrangement type « filtre-press ».

L'électrolyse fait appel à deux types de membranes à savoir :

- Des membranes anioniques.
- Des membranes cationiques.

Les deux compartiments de dilution « D » et de concentration « C » sont alimentés avec une solution saline qui peut être NaCl par exemple. Sous l'effet du courant, les cations migrent vers la cathode, traversent les membranes échangeuses de cations (MEC) et sont stoppés par les membranes échangeuses d'anions (MEA). De la même manière, les anions qui migrent vers l'anode traversent les MEA et sont stoppés par les MEC. On obtient ainsi, en sortie d'empilement, deux solutions : une solution déminéralisée appelée Diluât dont la concentration est inférieure à la concentration d'entrée, et une solution concentrée appelée Concentrât, dont la concentration est supérieure à la concentration d'entrée.

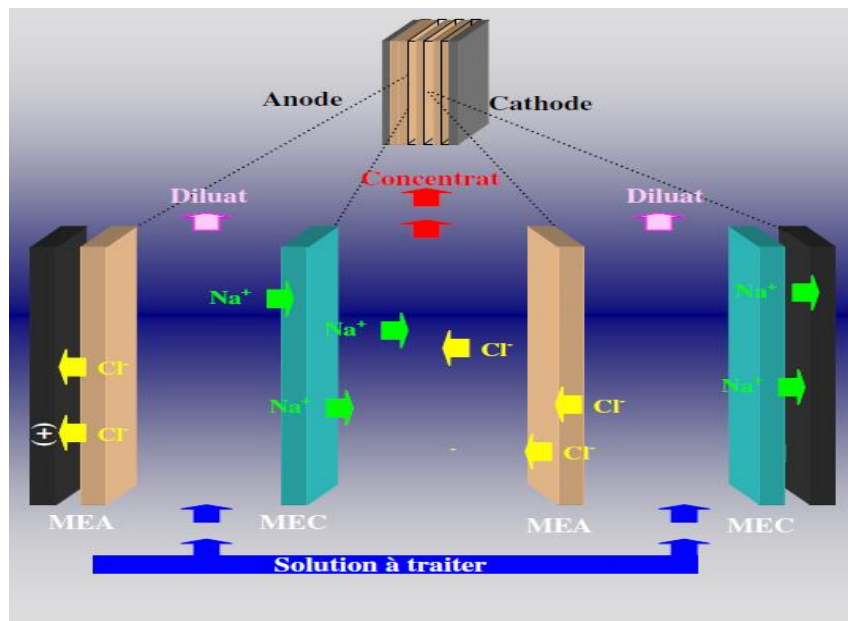


Figure IV. 1: Principe de l'électrodialyse

IV.1.2. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :

Ces membranes, d'une épaisseur de 0,3 à 1,2 mm, sont constituées par un film macromoléculaire ultra-microporeux, appelé matrice, sur lequel sont fixés des groupements chimiques actifs qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions [33]. Leur durée de vie est d'environ 5 ans. Il existe deux types de membranes échangeuses d'ions selon que celles-ci soient échangeuses d'anions ou de cations :

- Les membranes échangeuses d'anions MEA : qui sont perméables uniquement aux anions et qui portent des groupements fonctionnels de charge positive, généralement des groupements ammonium quaternaire (NR^+_3).
- Les membranes échangeuses de cations MEC : qui sont perméables uniquement aux cations et qui portent des groupements fonctionnels de charge négative, généralement des groupements acides sulfoniques (SO^-_3) ou carboxyliques ($-\text{COO}^-$).

IV.1.2.1. Propriétés des MEI :

- Taux d'hydratation (taux de gonflement)
- Capacité d'échange ionique
- La sélectivité
- Résistance électrique
- Résistance chimique et thermique.

IV.3. Rendement Faradique:

Le rendement faradique est défini comme étant la fraction du courant effectivement transportée par les ions migrant du diluât vers le concentrât. Il est donc égal au rapport du nombre d'équivalents réel transférés sur le nombre d'équivalents théoriques :

$$\eta = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théorique}}} \text{ où } Q_{\text{théorique}} = \frac{N I t}{z}$$

N :le nombre de cellules de l'empilement.

Le rendement compris entre 0 et 1, permet de quantifier l'efficacité de l'électrodialyseur. Une valeur de 1 signifie en effet que le courant débité dans le système sert entièrement au transport des ions.

IV.4. Les limites de l'électrodialyse:

IV.4.1. Polarisation de concentration :

Dans le procédé d'électrodialyse, il est toujours préférable d'opérer avec la densité de courant la plus élevée afin d'assurer un flux d'ion maximal par unité de surface de membrane. Cependant, les performances de cette opération sont limitées par le phénomène de polarisation de concentration. Cette polarisation est due à la différence entre les nombres de transport des ions dans la membrane et ceux de la solution, ce qui peut être décrit par la théorie de la couche limite près de la surface membranaire où il y a formation d'un gradient de concentration.

IV.4.2. Courant limite :

Le courant limite est défini comme la valeur de densité de courant, où la concentration des ions dans la surface membranaire du côté dilution, s'approche de zéro [34]. Cette valeur peut être déterminée par la courbe intensité-potentiel, en reliant les densités de courant appliquées avec les valeurs correspondantes où le potentiel ne varie plus avec le temps.

IV.4.3. Colmatage:

L'un des problèmes les plus importants en ED est le colmatage des membranes. Il s'agit d'une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable,

soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane [35]. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane et entraîne donc une baisse générale de la performance du procédé.

Le colmatage peut se classier en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par les protéines et matières colloïdales et empoisonnement

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. Matériel et méthodes :

Vu que les rejets des industries photovoltaïques contiennent plusieurs polluants dont les nitrates et fluorures, nous cherchons dans cette partie à suivre le comportement des deux ions à l'élimination par électrodialyse.

Le but de cette partie est l'élimination des ions fluorures et nitrates par électrodialyse dans une solution synthétique contenant le mélange des deux ions avec des conditions opératoires préalablement déterminées.

I.1. Dispositif expérimental :

I.1.1. Module d'électrodialyse :

Toutes les expériences ont été réalisées sur le même pilote d'électrodialyse, de model AQUALYZER de la société CORNING FRANCE. Ce pilote est composé d'une alimentation hydraulique, d'une alimentation électrique et bien sur du réacteur d'électrodialyse lui-même. Le système est branché à différents équipements qui ont permis l'acquisition en temps réel des paramètres suivants : conductivité, intensité et voltage.



Figure I. 1 :Electrodialyseur pilote.

La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure I.1. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (MEA) et de 20 membranes cationiques (MEC). La surface utile de chaque membrane est de 69 cm² a chaque extrémité de l'empilement se trouve une électrode en graphite munie d'un circuit de rinçage des électrodes.

Trois pompes péristaltiques assurent l'alimentation indépendante des différents fluides depuis les réservoirs ou cuves jusqu'au réacteur. Les caractéristiques de ces pompes sont données dans le tableau I.1 :

Tableau I. 1 Caractéristiques des pompes de l'électrodialyseur.

Marque	SIEBEC 38600 FONTAINE M15
Puissance	45 W
Débit	50 L/h
Hauteur manométrique	3,3
Voltage	Monophasé 220 V
Intensité	0,2 A

I.1.2. Dispositif d'alimentation hydraulique :

La circulation des fluides est réalisée au moyen de trois circuits indépendants, correspondant aux trois types de compartiments de l'empilement, i.e. le diluât, le concentrât et l'électrode. Ce dernier circuit permet la circulation de l'électrolyte à la fois pour le compartiment anodique et pour le compartiment cathodique. Les débits dans ces différents compartiments sont ajustés au moyen de vannes manuelles. Enfin, les solutions circulent à travers une tuyauterie appropriée en matière plastique.

I.1.3. Dispositif d'alimentation électrique :

Comprend une alimentation du module en courant continu grâce à un générateur de courant branché à l'électrodialyseur. L'alimentation des différentes pompes est assurée par un courant alternatif.

I.2. Réactifs utilisés :

Les produits chimiques utilisés sont les suivants :

- Nitrate de sodium (KNO_3) dont la masse molaire est de 101,01 g/mol et la pureté est supérieure à 98%.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) dont la masse molaire est de 142,04 g/mol et la pureté est de 99%.

- Fluorure de sodium (NaF) dont la masse molaire est de 41,99 g/mole et la pureté est de 98%.

I.3. Matériel utilisé :

- Le matériel utilisé lors des expériences réalisées au laboratoire est détaillé dans le tableau I.2 :

Tableau I. 2 :Matériel utilisé.

Membranes échangeuses d'anions	CMV
Membranes échangeuses de cations	AMV
Electrodes	Plaques en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M15
Générateur de courant	Matrix : MPS-3020 L-1
pH-mètre	Hanna
Conductimètres	Hanna HI8733

I.4. Protocole opératoire :

Dans les trois cuves de l'électrodialyseur, sont introduites les solutions suivantes :

- Compartiment diluât : 1L d'une solution de KNO_3 et NaF à 1000 mg/L en nitrates et à 140 mg/L en fluorures respectivement.
- Compartiment concentrât : 1L d'une solution de KNO_3 et NaF à 300 mg/L en nitrates et à 50 mg/L en fluorures respectivement.
- Compartiment électrode : 1L d'une solution à 15 g/L de Na_2SO_4

Une homogénéisation des solutions pendant 2 minutes est effectuée en faisant circuler les solutions dans l'électrodialyseur sans appliquer de champ électrique.

Deux conductimètres sont reliés aux compartiments diluât et concentrât et relèvent en temps réel les conductivités des solutions dans les deux compartiments.

Le générateur est relié à l'électrodialyseur, une intensité de courant $I = 0,1$ A est fixée en variant la tension électrique appliquée. Durant les essais, des échantillons sont prélevés à partir du compartiment concentrât et diluât et sont analysés par la suite afin de déterminer la concentration des nitrates et fluorures.

I.5. Méthodes d'analyse :

L'analyse des échantillons, prélevés au cours des expériences d'élimination des fluorures et des nitrates, a été réalisée au CRTSE (Centre de recherche en technologie du Semi conducteur et énergétique). Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons opté pour la méthode potentiométrique à électrode sélective car celle-ci est rapide et efficace.

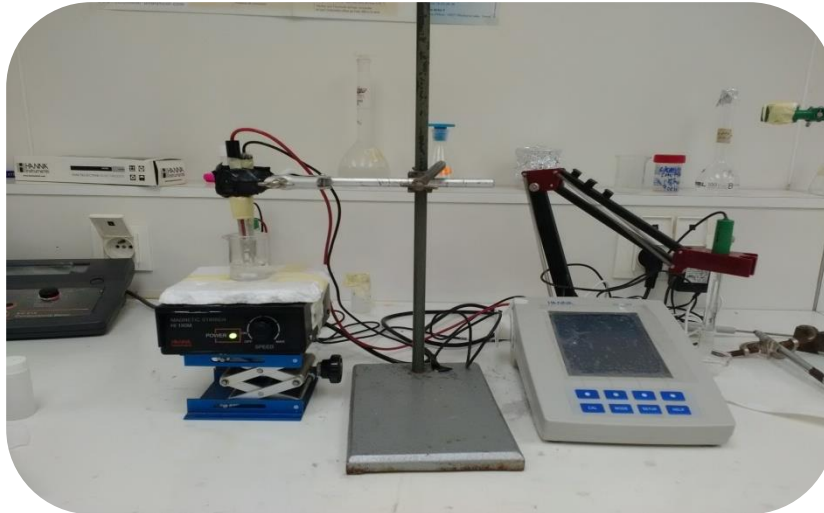


Figure I. 2 : Dispositif d'analyse par électrode sélective

Le dispositif d'analyse comporte :

- Une électrode sélective
- Une électrode de référence remplie avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M
- Un agitateur magnétique

I.5.1. Mode opératoire :

10 ml de l'échantillon sont mélangés à 2 ml de la solution ISISA (*Interferent Supressant Ionic Strength Adjuster*) dans le cas de l'analyse des nitrates, 5 ml de l'échantillon auxquels on ajoute 5 ml de la solution TISAB dans le cas des fluorures, le mélange est agité à une vitesse modérée, la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après l'introduction de l'électrode dans le mélange.

Les solutions ISISA et TISAB ont pour rôle d'ajuster la force ionique et le pH mais aussi d'éliminer toutes les interférences des autres ions qui peuvent erroner les mesures.

I.5.2. Courbe d'étalonnage :

Avant chaque série d'analyse, il est important de procéder à l'étalonnage de l'ionomètre, pour cela une courbe d'étalonnage est établie en déterminant le potentiel électrique de différentes solutions étalons dont les concentrations sont connues dans le cas de l'analyse des nitrates : 250, 500, 1000, 2000 et 2500 mg/L en NO_3^- ces solutions sont préparées en effectuant des dilutions à partir d'une solution mère à 5000 mg/L de NaNO_3 . Pour l'analyse des fluorures, une solution mère de NaF à 150 mg/L en F^- est utilisée à partir de laquelle plusieurs dilutions sont réalisées : 10, 30, 60, 100 mg/L. La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Log de la concentration des échantillons.

$$E = f(\text{Log } C)$$

II. Résultats et discussion :

Les figures I.3 et I.4 représentent l'évolution de la conductivité dans les deux compartiments diluât et concentrât. La conductivité diminue dans le compartiment diluât d'un coté et augmente dans le compartiment concentrât. On constate qu'il ya eu passage des ions à travers les membranes de l'électrodialyseur.

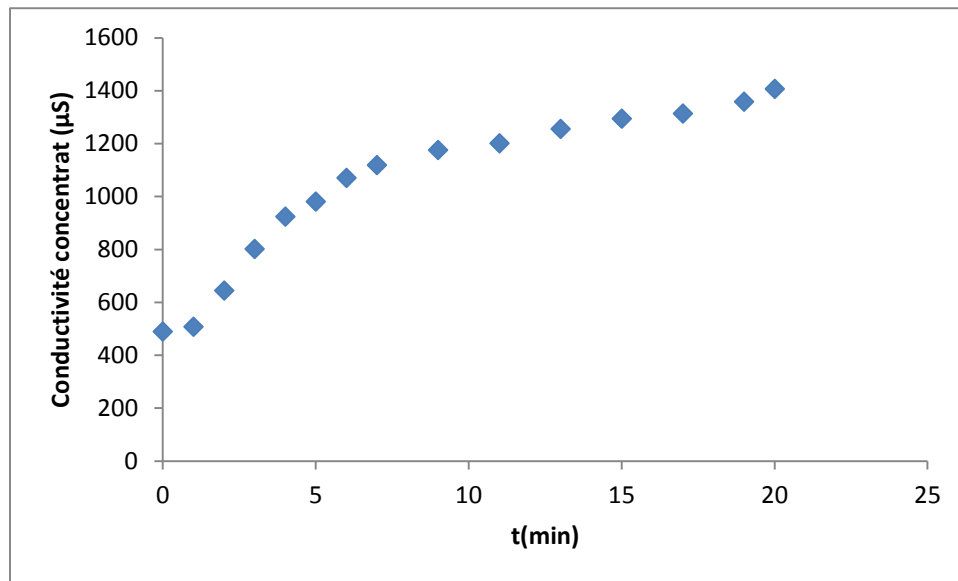


Figure I. 3 : Evolution de la conductivité dans le compartiment concentrât.

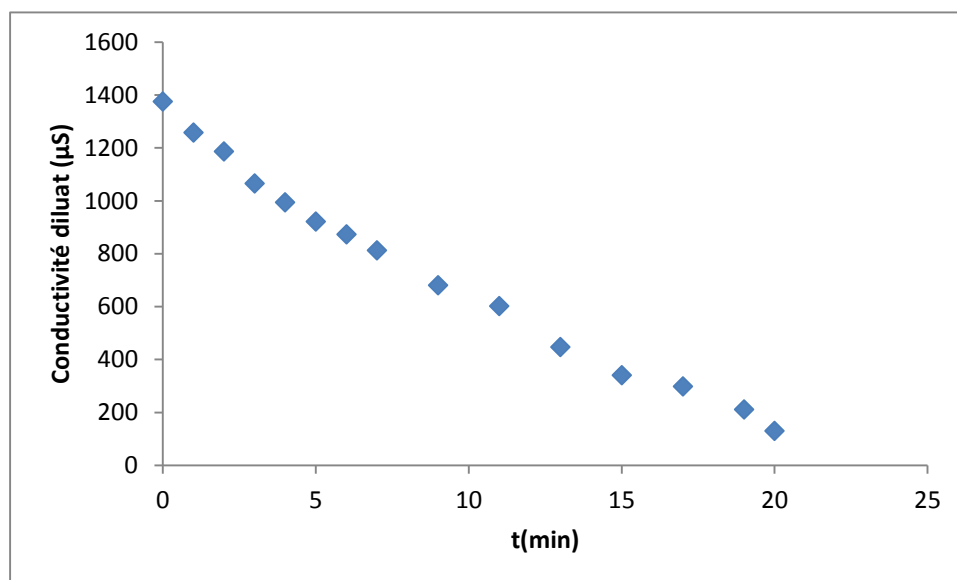


Figure I. 4 : Evolution de la conductivité dans le compartiment diluât.

L'analyse des échantillons prélevés au cours des essais d'élimination des nitrates et fluorures par électrodes spécifiques à ces deux ions, nous a permis d'obtenir les courbes illustrées dans les figures I.5 et I.6 qui représentent l'évolution des concentrations des nitrates et fluorures dans chaque compartiment.

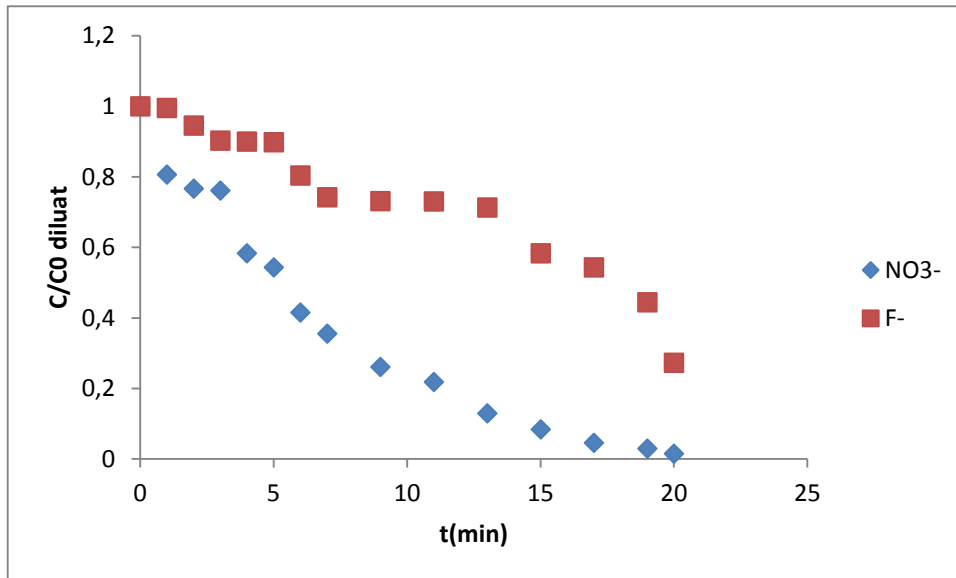


Figure I. 5 : Evolution des concentrations dans le compartiment diluât.

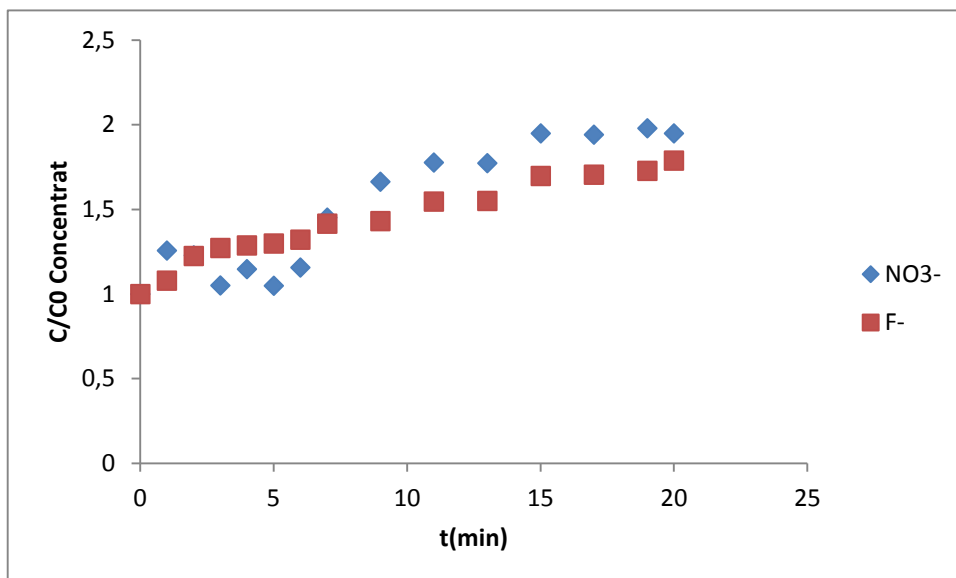


Figure I. 6 : Evolution des concentrations dans le compartiment diluât.

On remarque une chute des concentrations des deux ions dans le compartiment diluât, le compartiment concentrât s'enrichit en ions par contre. La migration de chacun des deux ions a bien été possible, leur élimination a duré 20 minutes. Nous constatons que l'élimination des ions nitrates a été plus rapide que celle des fluorures. En effet, la concentration en nitrates atteint un palier plus rapidement. Le taux d'élimination des nitrates a été quasi total, en revanche les fluorures n'ont pas été éliminés complètement (figure I.7).

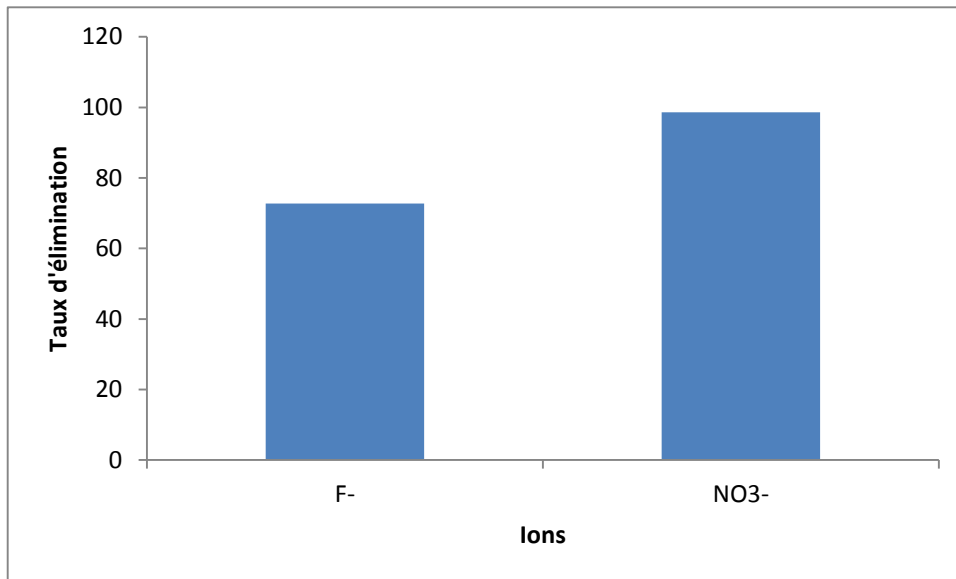


Figure I. 7 : Taux d'élimination des ions nitrates et fluorures.

L'élimination des ions nitrates ralentit celle des ions fluorures ceci est dû au fait que l'ion nitrate soit plus mobile que l'ion fluorures. Du coup, le passage à travers les membranes des ions nitrates se fait en premier lieu suivi des ions fluorures qui sont moins mobiles.

Les figures I.8 et I.9 montrent l'évolution des concentrations des nitrates dans les compartiments diluât et concentrât en présence et en absence d'ions fluorures. L'élimination s'est faite durant le même temps, de plus l'abattement des concentrations a la même allure, on constate que la présence des ions fluorures n'a pas influencé l'élimination des nitrates par électrodialyse.

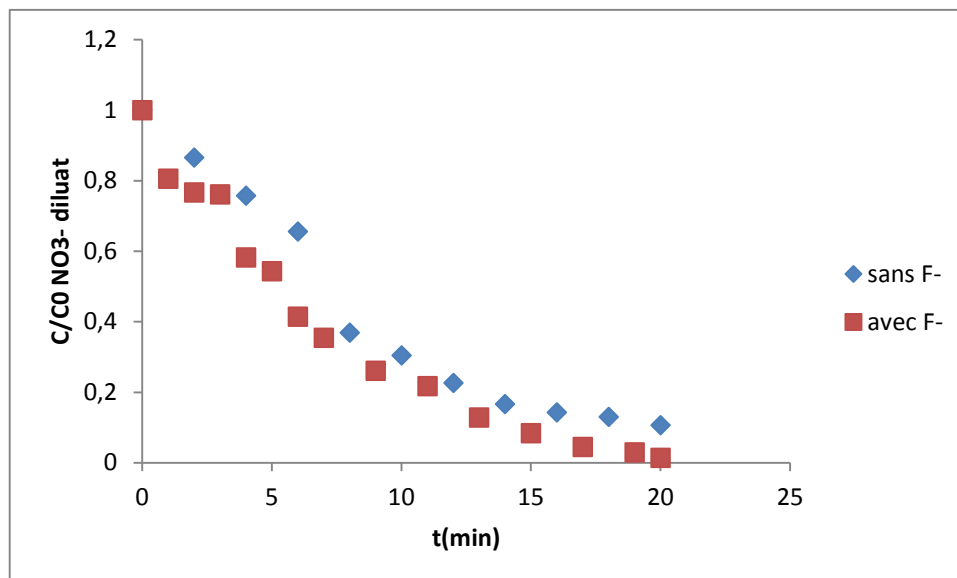


Figure I. 8 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluat

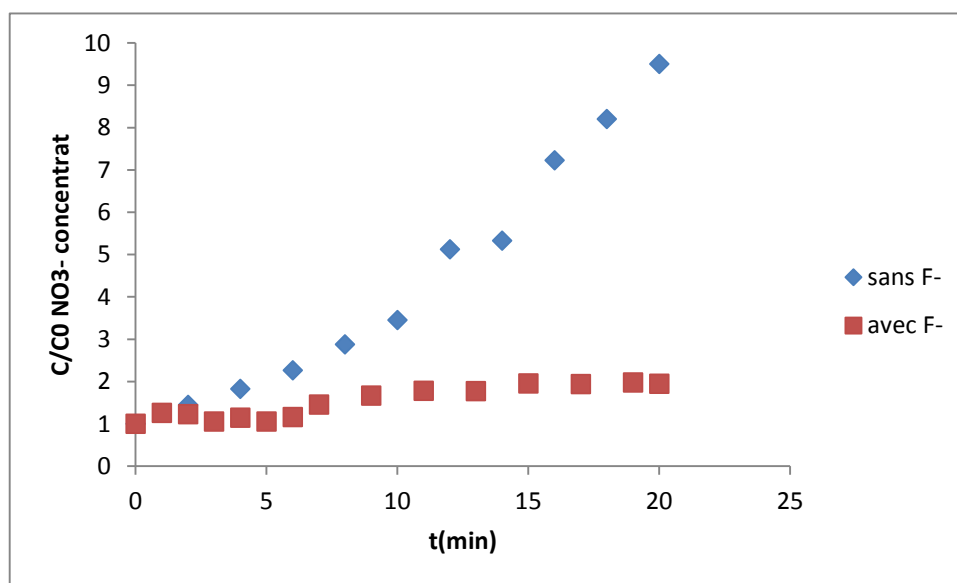


Figure I.9 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrat

Les figures I.10 et I.11 montrent l'évolution de la concentration des fluorures en présence et en absence des nitrates.

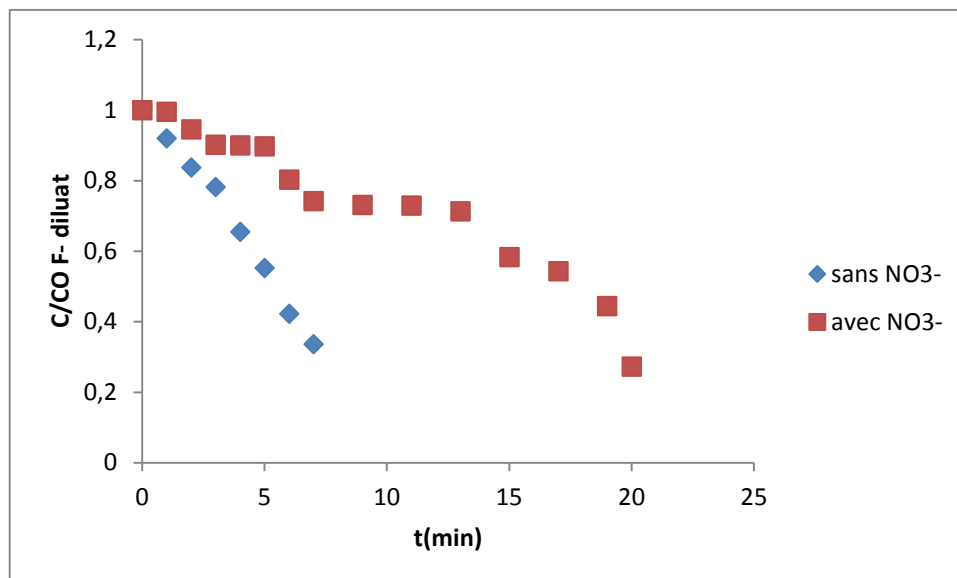


Figure I. 10 : Evolution des concentrations des F⁻ en présence et en absence des NO₃⁻ dans le diluât

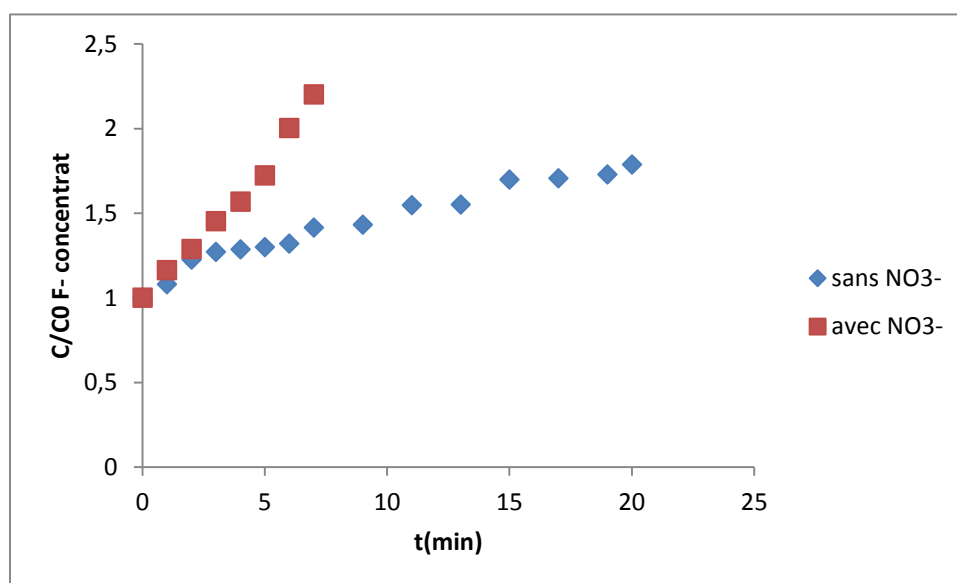


Figure I. 11 : Evolution des concentrations des F⁻ en présence et en absence des NO₃⁻ dans le concentrât

Le même taux d'élimination est constaté pour les essais des fluorures en présence et en absence d'ions nitrates pour une durée différentes, en effet, en l'absence des nitrates l'élimination est effectuée en 7 minutes alors qu'en présence des nitrates celle-ci s'est faite en 20 minute. Ces résultats vérifient les constatations précédentes La présence des nitrates influence l'élimination des fluorures.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail a été d'étudier la compétition entre les ions nitrates et fluorures lors de leur élimination par électrodialyse à partir de solutions synthétiques contenant les deux ions.

Les conditions optimales de l'essai ont déjà été déterminé préalablement, nous avons constaté que les ions nitrates été éliminés plus rapidement que les fluorures.

Les nitrates passent à travers les membranes de l'électrodialyse avant les fluorures, de plus le passage de ces derniers est gêné par les nitrates.

Toutefois, le temps d'élimination des deux ions été raisonnable ce qui n'exclue pas la possibilité d'éliminer ces deux ions ensemble lorsqu'ils sont présents dans les rejets.

Les perspectives de recherche sur le sujet sont multiples :

- Après traitement des rejets riches en fluorures et nitrates, nous nous retrouvons avec une solution traitée et une autre concentrée ; d'autres étapes de traitement sont envisageables tels que l'envoi des solutions concentrées en nitrates vers d'autres traitements (traitement biologique), une éventuelle récupération des nitrates et fluorures à partir des solutions de concentrât pour régénérer l'acide fluorhydrique HF et l'acide nitrique HNO_3 pour qu'ils soient réutilisés dans les processus de fabrication des panneaux PV, seraient des perspectives à envisager.
- Les solutions du diluât pourraient être réutilisées dans le rinçage des plaques, après traitement (osmose inverse) jusqu'à obtention d'une eau ultra pure.
- L'étude d'autres paramètres influençant l'électrodialyse tels que : le débit, la tension électrique, l'influence de la présence d'autres ions dans les rejets est à considérer.
- L'application de ce traitement à un rejet réel suivie de son étude technico-économique sont à envisager.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] **Gaëtan Masson, Sinead Orlandi et Manoël Rekinge**r, Global market outlook for photovoltaics 2014-2018, EPIA-European Photovoltaic Industry Association, (2014). Disponible sur : www.epia.org/news/publications.
- [2] **N. Drouiche, M. Hecini et A. Maallemi.**: Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites, Revue des Energies Renouvelables Vol. 9 N°1, 107 – 112, (2006).
- [3] **B. Lenkeit, R. Russel, et M.J. de Wild-Scholten**, "Evaluation of High-Efficiency mc-Si Cell Processing Technologies Regarding Environmental Impact and Industrial Applicability", 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, (4-8 September 2006).
- [4] **O. Andersen**, Unintended Consequences of Renewable Energy, Green Energy and Technology, DOI: 10.1007/978-1-4471-5532-4_7, (2013).
- [5] **Nadjib Drouiche , Fadila Djouadi-Belkada , Tarik Ouslimane , Aissa Kefaifi , Jihane Fathi & Emina Ahmetovic**, Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment, DOI: 10.1080/19443994.2012.763217, (2013).
- [6] **World Health Organization**, Environmental Health Criteria for Fluorides, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data édition, (2002).
- [7] **M. Ando, M. Tadano, S. Yamamoto**, , Health effects of fluoride pollution caused by coal burning, The Science of the Total Environment 271. 107-116, (2001).
- [8] **Memotec N°15**, l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, révision 1, pp.1,2, (2006).
- [9] **O.M.S**, Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève (1972).
- [10] **K. Bouaricha**, Contribution à l'étude de l'intoxication fluorée, Thèse Doctorat en médecine, Alger, (1971).
- [11] **A. Aroua**, Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Séminaire sur la déminéralisation de l'eau potable, Alger 14-19, Novembre, (1981).
- [12] **J. Poey**, Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, Eur.J.Toxicol, n.9, 179-186 (1976).
- [13] **US EPA**, Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode, Method 9214, Revision 0, pp.1-8, (December 1996).

- [14] **M. Chikuma, M. Nishimura**, Selective sorption of fluoride ions by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue praseodymium(III) complex, *React. Polym.* 13 131–138, (1990).
- [15] **K. Sharma , R.T. Mayes , Jr. Kiggans**, Influence of temperature on the electrosorption of ions from aqueous solutions using mesoporous carbon materials, *Separation and Purification Technology* 116,206–213, (2013).
- [16] **K.H.Park ,D.H.Kwak**Electrosorption and electrochemical properties of activated-carbon sheet electrode for capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 732,66–73, (2014).
- [17] **E.Erguna, A.Tor, Y.Cengelolub, I.Kocakb**, Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, *Separation and Purification Technology* 64, 147–153, (2008).
- [18] **A. Zaporozec**, Nitrate concentrations under irrigated agriculture, *Environ. Geol.* 5, 35-38,(1983).
- [19] **P. Newbould**, The use of nitrogen fertilizer in agriculture. Where do we go practically and ecologically?, *Plant and Soil* 115, 297-311,(1989).
- [20] **M.J. GOSS and D.A.J. BARRY**, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1), 52-64, (1995).
- [21] Le problème de l'azote dans les eaux, *Techniques et documentation*, Paris, (1979).
- [22] **Anthony G. Collins, William W. Clarkson and Marcia Vrona**, Fixed-Film Biological Nitrification of a Strong Industrial Waste, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 60, No. 4 pp. 499-504, (Apr, 1988).
- [23] **R.Bernini, F.Picconi, V.Iacovacci, & F. Abballe**, Analisi di salumimediante cromatografia ionica - II: Nitrito e Nitrate. *Industrie Alimentari*, XL, 741–746, (2001).
- [24] **P. Levallois, D. Phaneuf**, La contamination de l'eau potable par les nitrates : Analyse des risques à la santé, *Revue Canadienne De Santé Publique*, VOLUME 85, NO. 3,192-196
- [25] **Chen VW, Abu-Elyazeed RR, Zavala DE, et al.** Risk factors of gastric precancerous lesions in a high risk Colombian population. II. Nitrate and Nitrite. *Nutr Cancer*; 13: 67-72, (1990).
- [26] **F.A. Khan and A.Ansari**, Eutrophication: An Ecological Vision, *Botanical Review*, Vol. 71, No. 4 pp. 449-482, (Dec., 2005).

- [27] **Organisation mondiale de la Santé (2000)**, Nitrates et nitrites, In Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 -Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 324-336, (2000).
- [28] **U.S. EPA**. Methods for determination of inorganic substances in environmental samples. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio (EPA 600/R-93/100), (1993).
- [29] **Kapoor, A., Viraraghavan, T.**, Nitrate removal from drinking water _ review. J. Environ. Eng. 123 Ž4., 371_380,(1997).
- [30] **G.K. Luk_, W.C. Au-Yeung**, Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, Advances in Environmental Research 6 Ž. 441_453,(2002).
- [31] **A.K Ouakouk, L.Youcef, S. Achour**, Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre, Courrier Du Savoir N°17,pp.93,97, (2013).
- [32] **N. Öztürk, T.Bektas**, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, Journal of Hazardous Materials B112, 155–162, (2004).
- [33] **S. Doubeau**, Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol, Cah. Orstom, sér. Pédol., vol. XXVI no 3 : 213-225, (1991).
- [34] **H.Strathmann, J.J.H.J. Rapp et G.Eigenberg**, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes. Journal of Membrane Science, 125, p. 123-142,(1997).
- [35] **Korngold, E., de Körösy, F., R. Rahav, & M.F.Taboch**, Fouling of anionselective membranes in electrodialysis. Desalination, 8, 195-220, (1970).

ملخص:

يهدف هذا العمل الى دراسة المنافسة بين ايونات الفلورور و النيترات في المحاليل المائية الاصطناعية محاكاة للمياه المستعملة في صناعات الالواح الشمسية و ذلك حين نزعها من هذه المياه بتقنية الالكترودياليز. لقد تبين ان ايونات النيترات يتم نزعها اسرع من ايونات الفلورور. زيادة على هذا ايونات الفلورور تتعطل حين مرورها عبر مصفاة جهاز الالكترودياليز بفعل ايونات النيترات.

كلمات رئيسية: مياه مستعملة صناعة الالواح الشمسية , ايونات الفلورور , ايونات النيترات , الالكترودياليز

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la compétition entre les ions fluorures et nitrates au cours de leur élimination par technique d'électrodialyse à partir de solutions synthétiques contenant les deux ions et simulant les rejets des industries photovoltaïques. Les ions nitrates sont éliminés avant les fluorures. De plus, le passage de ces derniers à travers les membranes du pilote d'électrodialyse est ralenti par les ions nitrates.

Mots clés : rejets d'industries photovoltaïques, fluorures, nitrates, électrodialyse.

Abstract :

This work aims to study the competition between nitrates and fluoride removal by electro dialysis technique from synthetic solutions which simulate photovoltaic industries wastewater. It was obtained that nitrate ions were removed more rapidly than fluoride ions. Furthermore, the transport of fluoride through electro dialysis membranes is affected by nitrate ions.

Key words: photovoltaic industries wastewater, fluorides, nitrates, electro dialysis.