



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement

Département Génie de l'Environnement

Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

ELIMINATION DU BORE DES EAUX DE MER PAR ELECTROCOAGULATION

Bahia ZEBoudji

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (07/02/2017)

Composition du Jury:

| | | | |
|-----------------------|--|--|--|
| Président : | M. GRIB Hocine | Professeur | E.N.P |
| Directeurs de thèse : | M. Nabil MAMERI M. Hakim LOUNICI | Professeur Professeur | E.N.P U.A.M.O.B |
| Examineurs : | Mme. Faroudja MOHELLEBI M. Abdellah KHELIFA Mme. Lydia ADOUR M. Djamel ABDESSEMED | Professeur Professeur Professeur Professeur | E.N.P U.S.D.B Université d'Alger U.ST.H.B |



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement

Département Génie de l'Environnement

Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

ELIMINATION DU BORE DES EAUX DE MER PAR ELECTROCOAGULATION

Bahia ZEBoudji

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (07/02/2017)

Composition du Jury:

| | | | |
|-----------------------|-------------------------|------------|--------------------|
| Président : | M. GRIB Hocine | Professeur | E.N.P |
| Directeurs de thèse : | M. Nabil MAMERI | Professeur | E.N.P |
| | M. Hakim LOUNICI | Professeur | U.A.M.O.B |
| Examineurs : | Mme. Faroudja MOHELLEBI | Professeur | E.N.P |
| | M. Abdellah KHELIFA | Professeur | U.S.D.B |
| | Mme. Lydia ADOUR | Professeur | Université d'Alger |
| | M. Djamel ABDESSEMED | Professeur | U.ST.H.B |

REMERCIEMENTS

J'adresse mes vifs remerciement aux professeurs Monsieur MAMERI Nabil et LOUNICI Hakim, mes directeurs de thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de l'URIE à l'ENP. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé, pour vos encouragements et de m'avoir orienté vers le chemin de la science.

Je remercie Mr GRIB Hocine, professeur à L'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider mon jury.

Je tiens également à remercier Mme MOHELLEBI Faroudja, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, Mr KHELIFA Abdellah professeur à l'Université de Saad Dahleb de Blida, Mme ADOUR Lydia, Professeur à l'Université d'Alger et Mr ABDESSEMED Djamel, professeur à l'USTHB, d'avoir pris le temps de juger et rapporter le travail accompli.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mme ABDI-HAIDER Nadia, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, de m'avoir soutenu dans mes différentes initiatives.

Je n'oublierais jamais tous mes amis, pour les bons moments passés ensemble.

Merci finalement à mon mari à mes enfants. Je vous dois énormément.

ملخص

في تحلية مياه البحر، إزالة البورون يمثل تحديا خاصا، إزالته في أنظمة التناضح العكسي إلى تركيز أقل من 0,5 ملغ/لتر يتحقق عادة بتمريرة ثانية عبرة أغشية التناضح العكسي للمياه المالحة. هذه العملية تتطلب إستثمارات إضافية هامة، منها التشغيل، الصيانة، تكاليف الطاقة. يمكن إستخدام التخثر الكهربائي كإستبدال لها لتخفيض تركيز البورون. في المرحلة الأولى درسنا عدة أوضاع تشغيلية علجت بإستعمال مثل أسلاك ألومنيوم و حديد، درجة الحموضة الأولية، التركيز الأولي للبورون، تركيز كلوريد الصوديوم، المسافة بين الأقطاب الكهربائية و ثنائي و أحادي القطب الكهربائي. في حالة إستعمال ثنائي القطب تحصلنا على أعلى نسبة مئوية لإزالة البورون و الذي يعادل 96% مع تركيز 0,3 ملغ/ل للبورون، كثافة التيار الكهربائي 6 م/أسم²، درجة الحموضة pH=8، أسلاك ألومنيوم، تركيز لكلوريد الصوديوم الذي يعادل 2,5 غ/ل و المسافة بين الأقطاب 0,5 سم. و زيادة على ذلك مقارنة بين ثنائي و أحادي القطب. أظهرت النتائج أن طريقة ثنائي القطب خفضت كثافة التيار الكهربائي للحصول على مستويات عالية من إزالة البورون في مدة زمنية قصيرة و بأقل تكلفة.

في المرحلة الثانية درسنا امتزاز البور على الفحم المنشط و تحصلنا على قدرة امتصاص 0,168 ملغ / غ. في الاخير الدراسة التقنية الاقتصادية اظهرت ان سعر تكلفة التخثر الكهربائي هي الاقل.

كلمات المفتاح: التخثر الكهربائي، إزالة البورون أقطاب، امتزاز، تكلفة، التناضح العكسي.

Boron removal in seawater desalination presents a particular challenge. In seawater reverse osmosis (SWRO) systems boron removal at low concentration (<0.5 mg/L) is usually achieved by a second pass using brackish water RO membranes. However, this process requires important additional investment, operation and maintenance and energy costs. Electrocoagulation (EC) process can be used to achieve such low boron concentration. In the first time, the removal of boron from aqueous solution was carried out by EC process using aluminum and iron electrodes.

Several operating parameters on the removal efficiency such as initial pH, current density, initial boron ion concentration, feed concentration, gap between electrodes and electrode material, were investigated. In the case of bipolar electrocoagulation (BEC), an optimum removal efficiency of 96 % corresponding to a final boron concentration of 0.3 mg/L was achieved at a current density of 6 mA/cm² and pH = 8 using aluminum electrodes. The concentration of NaCl was 2,500 mg/L and the gap between the electrodes of 0.5 cm. Furthermore, a comparison between monopolar electrocoagulation (MEC) and BEC using both aluminum. Results showed that the BEC process has reduced the current density applied to obtain high level of boron removal in a short reaction time compared to MEC process. The high performance of the EC showed that the process could be used to reduce boron concentration to acceptable levels in short time and low-cost. In second time, we studied the adsorption of the boron on activated carbon; the capacity of maximal adsorption is of 0,168mg/g. Finally a technico economic study revealed that the cost price per m³ of the process of electrocoagulation is the least expensive.

Keywords: Electrocoagulation, boron removal, electrodes, Adsorption, cost, SWRO

Résumé

L'élimination du bore dans le dessalement des eaux de mer présente un défi particulier. Dans l'eau de mer l'osmose inverse (SWRO) réduit la concentration du bore à moins de 0,5 mg.L⁻¹, ceci est généralement réalisé par un deuxième passage en utilisant des membranes d'osmose inverse d'eau saumâtre. Cependant, ce processus nécessite un investissement supplémentaire du coût et de l'énergie.

Le procédé électrocoagulation (CE) peut être utilisé pour réduire la concentration en bore dans l'eau de mer. Dans un premier temps, nous avons étudié l'élimination du bore dans une solution aqueuse a été réalisée par électrocoagulation (CE) en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. L'effet des paramètres opérationnels sur l'élimination du bore ont été étudié telle que: le pH initial, la densité du courant, la concentration initiale du bore, la concentration de NaCl, la distance entre les électrodes et le type d'électrode. Dans le cas d'électrodes bipolaire en aluminium (BEC), on a obtenue une efficacité d'élimination optimale de 96% qui correspond, à une concentration en bore finale de 0,3 mg /L, à une densité de courant de 6 mA/cm², un pH = 8, La concentration de NaCl est 2,5 mg /L et la distance entre les électrodes de 0,5 cm. En outre, une comparaison entre électrocoagulation monopolaire (MEC) et BEC en utilisant des électrodes en aluminium et des électrodes en fer a été étudié. Les résultats ont montré que le procédé BEC diminue la densité de courant appliquée pour obtenir un taux élevé d'élimination du bore dans une courte durée et à moindre coût. Dans un second temps nous avons étudié l'adsorption du bore sur charbon actif, la capacité d'adsorption maximale est de 0,168mg/g. Enfin une étude technico-économique a révélé que le prix de revient par m³ d'eau traitée du procédé d'électrocoagulation est le moins couteux.

Mot clés : électrocoagulation, élimination du bore, électrodes, Adsorption, cout, osmose inverse.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 15

CHAPITRE 1 : Généralités sur le bore

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1 | LE BORE | 18 |
| 1.2 | LE BORE DANS SON ETAT NATUREL | 18 |
| 1.3 | PROPRIETE PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU BORE | 19 |
| 1.4 | LE BORE DANS L'ENVIRONNEMENT | 20 |
| 1.5 | ACIDE BORIQUE | 22 |
| 1.6 | UTILISATION DU BORE | 23 |
| 1.6.1 | Utilisation du bore dans l'industrie | 23 |
| 1.6.2 | Utilisations du bore dans l'agriculture | 23 |
| 1.7 | EFFETS, TOXICITE ET NUISANCES | 23 |
| 1.7.1 | Effets sur la santé | 24 |
| 1.7.2 | Effets sur les végétaux | 24 |
| 1.7.3 | Effets sur l'environnement | 25 |
| 1.8 | LEGISLATION | 25 |
| 1.9 | ELIMINATION DU BORE | 25 |
| 1.9.1 | Elimination par échange d'ions | 26 |
| 1.9.2 | Elimination par précipitation coagulation | 27 |
| 1.9.3 | Elimination par osmose inverse | 28 |
| 1.9.4 | Elimination par électrodialyse | 29 |

CHAPITRE 2 : Electrocoagulation-Adsorption

| | | |
|--------|--|----|
| 2.1 | ELECTROCOAGULATION | 32 |
| 2.1.1 | Historique | 32 |
| 2.1.2 | Définition de l'électrocoagulation | 33 |
| 2.1.3 | Théorie et principe de l'électrocoagulation | 34 |
| 2.1.4 | Mécanisme réactionnels de l'électrocoagulation | 35 |
| 2.1.5 | Mode de connexion d'électrodes | 36 |
| 2.1.6 | Eléments de conception de réacteurs électrochimiques | 37 |
| 2.1.7 | Mode d'opération et régime de mélange | 38 |
| 2.1.8 | Mode de séparation du produit | 38 |
| 2.1.9 | Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation | 39 |
| | Avantages | 39 |
| | Inconvénients | 39 |
| 2.1.10 | Utilisations de l'électrocoagulation | 39 |
| 2.2 | ADSORPTION | 41 |
| 2.2.1 | Types d'adsorption | 41 |
| | L'adsorption physique (physisorption) | 41 |
| | L'adsorption chimique (chimisorption) | 42 |

| | | |
|-------|---------------------------------------|----|
| 2.2.2 | Mécanisme d'adsorption | 42 |
| | diffusion externe | 42 |
| | diffusion interne | 42 |
| | réaction de surface | 42 |
| | Migration de surface | 42 |
| 2.2.3 | Facteurs influençant sur l'adsorption | 43 |
| | La surface spécifique | 43 |
| | La température | 43 |
| | Le pH | 43 |
| 2.2.4 | Isothermes d'adsorption | 43 |
| | ▪ Isotherme de type I | 43 |
| | ▪ Isotherme de type II | 43 |
| | ▪ Isotherme de type III | 44 |
| | ▪ Isotherme de type IV | 44 |
| | ▪ Isotherme de type V | 44 |
| 2.2.5 | Modélisation des isothermes | 44 |
| | ➤ modèle de Langmuir | 45 |
| | ➤ Modèle de Freundlich | 45 |
| | ➤ Modèle d'Elovitch | 45 |
| | ➤ Modèle de Dubinin et Radushkevich | 46 |

CHAPITRE 3: Matériel et méthodes

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | ELECTROCOAGULATION | 49 |
| 3.1.1 | Matériel | 49 |
| 3.1.2 | Application de l'électrocoagulation à l'effluent synthétique | 51 |
| 3.1.3 | Méthode de dosage du bore | 52 |
| 3.2 | ADSORPTION | 53 |
| 3.2.1 | Matériel | 53 |
| 3.2.3 | Application de l'adsorption à l'effluent synthétique | 53 |
| 3.2.4 | Analyse physico-chimiques du charbon actif | 54 |
| | a) La teneur en humidité | 54 |
| | b) Le taux de cendres | 54 |
| | c) Indice d'iode | 55 |
| 3.2.5 | Capacité d'adsorption | 55 |
| 3.4 | Modélisation de la cinétique | 56 |
| 3.4.1 | Cinétique du pseudo premier ordre | 56 |

| | | |
|---|---|-----|
| 3.4.2 | Cinétique du pseudo -second ordre | 57 |
| CHAPITRE 4 : Résultats et discussions | | |
| 4.1 | ELIMINATION DU BORE PAR ELECTROCOAGULATION | 59 |
| 4.1.1 | Effet du temps de l'électrocoagulation | 59 |
| 4.1.2 | Etude de la nature de l'électrode | 60 |
| | a. Electrodes en aluminium | 61 |
| | b. Electrodes en fer | 62 |
| 4.1.3 | Evolution du pH initial | 62 |
| 4.1.4 | Effet de la densité de courant | 66 |
| 4.1.5 | Influence de la teneur initiale du bore | 68 |
| 4.1.6 | Influence de la distance inter-électrode | 70 |
| 4.1.7 | Influence de la concentration en NaCl | 72 |
| 4.1.8 | Influence de la quantité de métal (Aluminium) dissoute | 74 |
| 4.1.9 | Comparaison entre le mode monopolaire et le mode bipolaire | 75 |
| 4.2 | MODELESISATION DE LA CINETIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION DU BORE | 76 |
| 4.2.1 | Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation de pseudo –premier ordre sur l'effet du pH | 78 |
| 4.2.2 | Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation de pseudo –Second ordre sur l'effet de la densité du courant | 79 |
| 4.3 | ADSORPTION DU BORE SUR CHARBON ACTIF | 83 |
| 4.3.1 | Caractérisation du charbon actif | 83 |
| 4.3.2 | Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée | 83 |
| 4.3.3 | Effet de la quantité d'adsorbant | 85 |
| 4.3.4 | Effet du pH | 86 |
| 4.3.5 | Influence de la concentration initiale du bore C_0 | 88 |
| 4.3.6 | Effet de l'agitation | 89 |
| 4.4 | MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION | 91 |
| 4.4.1 | Modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption | 91 |
| 4.4.2 | Modèles cinétiques d'adsorption de Langmuir et de Freundlich | 93 |
| CHAPITRE 5 : Etude technico-économique | | |
| 5.1 | DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE USINE DE DESSALEMENT | 97 |
| 5.1.1 | Evaluation et dimensionnement du gros matériel | 100 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.1.2 | Evaluation du matériel de nettoyage | 104 |
| 5.1.3 | Définition et évaluation des équipements auxiliaires | 105 |
| 5.1.4 | Génie civil et charpentes métalliques | 105 |
| 5.1.5 | Evaluation du prix de revient | 107 |
| | • Force motrice | 107 |
| | • Remplacement des membranes | 107 |
| | • Consommables | 107 |
| | • Maintenance de l'installation | 107 |
| | • Intérêt du capital investit | 108 |
| | • Amortissement de l'installation | 108 |
| | • Main d'œuvre | 108 |
| 5.2 | DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE USINE DESSALEMENT FONCTIONNANT EN COUPLANT LE PROCEDE OI + ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF | |
| 5.2.1 | Evaluation et dimensionnement du gros matériel | 108 |
| 5.3 | DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE USINE DE DESSALEMENT COUPLE AVEC UN REACTEUR D'ELECTROCOAGULATION BIPOLAIRE | 111 |
| 5.3.1 | Evaluation et dimensionnement du gros matériel | 111 |
| | Dimensionnement du réacteur électrochimique | 111 |
| 5.3.2 | Estimation du prix de revient | 114 |
| | • Force motrice | 115 |
| | • Remplacement des membranes | 115 |
| | • Consommables | 115 |
| | • Remplacement des électrodes | 115 |
| | • Maintenance de l'installation | 116 |
| | • Intérêt du capital investit | 116 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| • Amortissement de l'installation | 116 |
| • Main d'œuvre | 116 |
| CONCLUSION GENERALE | 119 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 123 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tableau 1.1 | Quelques composés du | 19 |
| Tableau 1.2 | Principales caractéristiques physico-chimiques du bore | 19 |
| Tableau 1.3 | Concentration des principales espèces présentes dans une eau mer de salinité 35 | 21 |
| Tableau 1.4 | Normes de bore dans certains pays | 26 |
| Tableau 2.1 | Historique des applications du procédé d'électrocoagulation | 33 |
| Tableau 2.2 | Eléments communs de design de réacteurs électrochimiques | 38 |
| Tableau 2.3 | Application à pleine échelle de l'EC pour le traitement des rejets | 41 |
| Tableau 4.1 | Paramètres cinétique de pseudo premier ordre de l'électrocoagulation du bore en fonction du pH | 79 |
| Tableau 4.2 | Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre de l'électrocoagulation du bore en fonction de la densité de courant | 83 |
| Tableau 4.3 | Caractéristiques physique du charbon actif | 84 |
| Tableau 4.4 | Paramètres cinétiques du modèle pseudo premier ordre de l'adsorption du bore sur charbon actif | 92 |
| Tableau 4.5 | Paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre de l'adsorption du bore sur charbon actif | 93 |
| Tableau 4.6 | Description des isothermes du bore par le modèle de Langmuir et Freundlich | 95 |
| Tableau 5.1 | Nomenclature des pièces des gros matériels | 100 |
| Tableau 5.2 | Groupe d'osmose inverse | 103 |
| Tableau 5.3 | Estimation du prix pour l'unité d'osmose inverse | 106 |
| Tableau 5.4 | Estimation du prix du gros matériel composant le réacteur d'électrocoagulation | 114 |
| Tableau 5.6 | prix de revient des procédés (osmose inverse et électrocoagulation) par m ³ d'eau produite | 116 |

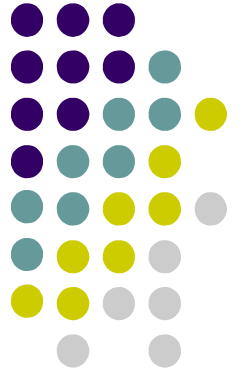
LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1 | Le Bore | 18 |
| Figure 1.2 | Réaction générales du bore. | 20 |
| Figure 1.3 | Distribution des espèces de Bore en fonction du pH | 22 |
| Figure 1.4 | Schéma de principe de l'électrolyse | 30 |
| Figure 2.1 | Schéma du procédé d'électrocoagulation | 35 |
| Figure 2.2 | Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques. | 37 |
| Figure 2.3 | Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs électrochimiques. | 38 |
| Figure 2.4 | les isothermes d'adsorption de 1 à V | 44 |
| Figure 3.1 | Montage du dispositif d'électrocoagulation | 50 |
| Figure 3.2 | Disposition des électrodes en parallèle | 51 |
| Figure 3.3 | Le Tester (WISESTIR) - JT M6 | 53 |
| Figure 4.1 | Cinétique de l'élimination du Bore par électrocoagulation. | 60 |
| Figure 4.2 | Effet de la nature des électrodes sur la cinétique d'électrocoagulation | 60 |
| Figure 4.3 | Evolution du taux d'élimination du bore en fonction du temps | 61 |
| Figure 4.4 | Evolution de la concentration du bore en fonction de la durée de traitement | 63 |
| Figure 4.5 | Evolution du taux d'élimination du bore en fonction du temps | 64 |
| Figure 4.6 | Variation du taux d'élimination du bore en fonction du pH | 64 |
| Figure 4.7 | Evolution du pH final en fonction du pH initial de la solution | 65 |
| Figure 4.8 | Cinétique de l'élimination du Bore | 67 |
| Figure 4.9 | Taux d'élimination du bore en fonction du temps | 67 |
| Figure 4.10 | Taux d'élimination du Bore en fonction de la densité du courant | 68 |
| Figure 4.11 | Cinétique de l'élimination du Bore | 69 |
| Figure 4.12 | Taux d'élimination du bore en fonction du temps | 69 |
| Figure 4.13 | Taux d'élimination du Bore en fonction de sa concentration initiale | 70 |
| Figure 4.14 | Cinétique de l'élimination du Bore pour différentes distances inter-électrodes | 71 |
| Figure 4.15 | Evolution du taux d'élimination en fonction du temps de traitement | 71 |
| Figure 4.16 | Cinétique de l'élimination du Bore | 72 |
| Figure 4.17 | Evolution du temps d'élimination du bore en fonction du temps | 73 |
| Figure 4.18 | Taux d'abattement du Bore en fonction de la concentration en NaCl | 74 |
| Figure 4.19 | effet de la masse du métal dissout en fonction de la densité de courant | 75 |
| Figure 4.20 | Comparaison des deux modes ECB et ECM | 75 |
| Figure 4.21 | Comparaison entre BEC and MEC | 76 |
| Figure 4.22 | Cinétique de l'élimination du Bore en fonction du pH | 77 |
| Figure 4.23 | Cinétique de l'élimination du Bore en fonction de la densité de courant | 77 |
| Figure 4.24 | Modèle cinétique de pseudo premier ordre, à différentes pH, pour la première phase (temps : [0, 60]) | 78 |
| Figure 4.25 | Modèle cinétique de pseudo premier ordre, à différentes pH, pour la seconde phase (temps : [60,150]) | 78 |
| Figure 4.26 | Application du modèle pseudo premier ordre $I=2\text{mA}/\text{cm}^2$ | 80 |
| Figure 4.27 | Application du modèle pseudo premier ordre $I=4,2\text{mA}/\text{cm}^2$ | 81 |
| Figure 4.28 | Application du modèle pseudo premier ordre $I=5\text{mA}/\text{cm}^2$ | 82 |
| Figure 4.29 | Application du modèle pseudo premier ordre $I=6\text{mA}/\text{cm}^2$ | 82 |
| Figure 4.30 | Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du charbon actif sur le Bore | 84 |
| Figure 4.31 | Effet de la masse du charbon actif sur le taux d'adsorption et sur la quantité adsorbée du bore | 86 |
| Figure 4.32 | Le rendement d'adsorption du bore (5 mg.L^{-1}) sur charbon actif à pH variable | 87 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 4.33 | Capacité d'adsorption du bore sur le charbon actif en fonction du pH | 87 |
| Figure 4.34 | Adsorption du bore sur le charbon actif en fonction de la concentration initial du bore | 88 |
| Figure 4.35 | Effet de l'agitation sur la quantité adsorbée | 89 |
| Figure 4.36 | cinétique de la concentration en fonction de l'agitation | 90 |
| Figure 4.37 | quantité adsorbée en fonction de l'agitation | 90 |
| Figure 4.38 | Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo premier ordre | 91 |
| Figure 4.39 | Représentation graphique du modèle cinétique du Pseudo second ordre | 92 |
| Figure 4.40 | Quantité de bore adsorbée à l'équilibre en fonction de concentration à l'équilibre | 93 |
| Figure 4.41 | Application du modèle de Langmuir | 94 |
| Figure 4.42 | Application du modèle de Freundlich | 94 |
| Figure 5.1 | Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer | 99 |
| Figure 5.2 | Schéma synoptique du groupe osmose inverse | 100 |
| Figure 5.3 | Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer couplé à une installation d'adsorption sur charbon actif | 110 |
| Figure 5.4 | Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer couplé à un réacteur électrochimique bipolaire | 113 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|----------|--|
| CE | Directive Européenne |
| OMS | Organisation Mondiale de la Santé |
| C_e | Concentration du bore à l'équilibre (mg.L^{-1}) |
| q_m | Capacités d'adsorption maximale (mg.g^{-1}) |
| q_e | Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) |
| K_L | Constante de Langmuir (L.mg^{-1}) |
| K_F | Constante de Freundlich |
| α | Constante de vitesse initiale ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$) |
| $1/n$ | Constante empirique |
| β | Constante d'adsorption (g.mg^{-1}) |
| K | Coefficient d'activité ($\text{mole}^2 \text{J}^{-2}$) . |
| | Polanyi potentiel (J mole^{-1}) |
| R | Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) |
| T | Température (K), |
| H% | Teneur en humidité |
| M_0 | masse du creuset du CA utilisé en (g) |
| M_1 | masse du creuset avant séchage (g) |
| M_2 | masse du creuset rempli après séchage (g) |
| % C | Taux des cendres |
| V_b | volume titré de thiosulfate de sodium de l'essai à blanc (ml) |
| V_s | volume titré de thiosulfate de sodium de l'essai avec adsorbant |
| N | normalité de thiosulfate de sodium en (eq.g.L^{-1}) |
| I | Densité de courant (A.m^{-2}) |
| n | Nombre d'électrode |
| di | Distance inter-électrode |
| ECB | Electrocoagulation bipolaire |
| ECM | Electrocoagulation monopolaire |
| m | masse de l'aluminium dissoute (g) |
| I | courant (A) |
| <i>t</i> | <i>temps de contact (s)</i> |



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec la croissance de l'humanité, le développement de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être cher. Parmi les conséquences de cette croissance rapide, est apparu le désordre environnemental avec un grand problème de pollution, Cela engendre des besoins, de plus en plus pressants de nouvelles sources d'eaux de consommation pour approvisionner les populations

Avec le réchauffement climatique et la rareté de l'eau dans les régions sèches telles que l'Algérie, le dessalement de l'eau de mer offre une alternative intéressante pour la compensation des déficits en eau. Le bore est un élément naturel présent dans l'environnement et plus particulièrement dans les mers et les océans. C'est un micronutriment essentiel pour la croissance des plantes et la santé des êtres vivants. A fortes doses, il devient toxique. De même, il peut provoquer l'infertilité chez les êtres humains et être à l'origine de certaines maladies nerveuses. Ainsi, il peut provoquer l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes altérant leurs qualités gustatives et commerciales. L'eau de mer contient de 4 mgL^{-1} à 5 mgL^{-1} de bore. Il est donc impératif de l'éliminer avant d'orienter cette eau pour la consommation humaine.

L'O.M.S. préconise des teneurs maximales en bore dans les eaux potables de 0.3 mgL^{-1} . De nos jours, le dessalement est devenu une solution tout à fait abordable pour faire face au manque d'eau douce en particulier dans les zones sèches comme l'Algérie. Ce procédé de dessalement est, de plus en plus, basé sur la technologie d'Osiose Inverse, mais il ne produit pas de l'eau de consommation saine et ne garantit pas un système efficace sans des prétraitements incluant toutes les étapes nécessaires en amont et en aval de l'osioseur. Le dessalement peut également faire intervenir deux étages, selon la qualité d'eau produite. Dans la plupart des cas, un étage, est suffisant pour atteindre les normes internationales en particulier la concentration de 1 à $1,5 \text{ mgL}^{-1}$, mais afin d'atteindre les normes de l'OMS en bore ($0,3 \text{ mgL}^{-1}$), on a souvent recours à un deuxième étage qui est toujours accompagné de l'utilisation des membranes ; qui vont éliminer la totalité des sels contenue dans l'eau salée. De ce fait une reminéralisation s'impose en post-traitement. Ces dernières années plusieurs études ont été faites dans le but de proposer d'autres solutions plus économiques et plus efficaces.

Le présent travail a pour objectif d'étudier deux procédés alternatifs pour l'élimination du bore et de montrer leurs apports bénéfiques en termes d'efficacité, d'économie et de respect des normes environnementales. Afin d'apporter une contribution à ces

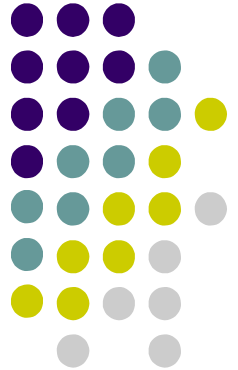
problématiques, nous avons présenté dans un premier chapitre une synthèse bibliographique sur le bore, ses composés, ses propriétés physico-chimique et sa toxicités. Après avoir rappelé les principes des deux procédés, à savoir l'électrocoagulation et l'adsorption, nous avons synthétisé les principaux travaux sur l'élimination du bore.

Le deuxième chapitre comporte les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude pour les deux procédés, l'électrocoagulation et l'adsorption.

Le premier volet du troisième chapitre est consacré à l'étude de l'élimination du bore par le procédé de l'électrocoagulation d'une solution synthétique, et cela par l'optimisation de certains paramètres influençant le procédé tels que le pH, la densité de courant, le type d'électrode (fer, aluminium). C'est une technique prometteuse pour diminuer la concentration du bore par génération de cations métalliques nécessaires à la formation d'ions complexes sur lesquels les éléments à éliminer s'adsorbent et sont séparés de l'eau par simple décantation. L'électrocoagulation comme méthode alternative a été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux. Ce procédé a été choisi pour la multitude d'avantages qu'il procure, en termes d'efficacité et simplicité de mise en œuvre. Enfin, nous avons achevé cette partie d'étude par une modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation et montré le modèle le plus approprié à notre étude.

Dans le second volet, nous avons étudié aussi l'adsorption du bore sur charbon actif d'une solution synthétique à des teneurs proches de celles présentent dans les eaux de mer. Le travail a porté sur la caractérisation de l'adsorbant utilisé et sur l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant utilisé, le pH, la concentration initiale en bore et enfin la vitesse d'agitation. A la fin de cette partie, nous nous sommes intéressés aux aspects cinétiques et isothermes d'adsorption par l'application d'un certain nombre de modèles.

Nous ferons le bilan de ce travail, dans un quatrième et dernier chapitre, par un dimensionnement et une estimation du prix de revient au mètre cube de l'eau dessalée en vue de comparer les trois procédés et sélectionner le plus efficient pour une eau qui répond aux normes internationales.



Chapitre 1

Généralités sur le bore

1.1 LE BORE

Les composés du bore sont connus depuis des siècles, mais l'élément n'a été découvert qu'en 1808 [1]. Le bore est un solide brun très dur, de densité 2,3 qui ne fond qu'au-delà de 2000°C. C'est le cinquième élément de la classification périodique, le seul élément non métallique de sa colonne, de masse atomique (10,811) [2]. Il s'apparente au carbone ou au silicium, ou encore à certains métaux comme l'aluminium. Il brûle dans l'air avec une flamme verte en donnant de l'anhydride borique B_2O_3 , se combine aux halogènes, au soufre, au carbone et à beaucoup de métaux en formant des borures. Le bore pur ne connaît pas beaucoup d'usages, mais ses alliages avec certains métaux (fer, cuivre ...) servent de désoxydants en métallurgie. Les nombreux composés du bore sont largement utilisés dans des applications industrielles et domestiques. De manière générale, les composés du bore sont appréciés pour leur caractère réducteur ou abrasif [2].



Figure 1.1 : Le Bore [1]

Les composés du bore sont des éléments naturels nutritifs du sol, essentiels pour la croissance des plantes, importants chez l'homme mais toxiques à forte dose. Le bore est un élément présent dans les eaux naturelles dont il altère la qualité pour la consommation humaine et l'irrigation. Malheureusement, cette forme de pollution n'a été identifiée en tant que problème écologique sérieux qu'assez récemment (vers 1980) [3].

1.2 LE BORE DANS SON ETAT NATUREL

Le bore existe naturellement dans plus de cent cinquante composés minéraux différents [2,3]. Il se trouve dans la nature à basses concentrations. Il est présent dans l'eau de mer à une teneur est relativement constante par rapport à celle d'autres constituants [4]. Il a une affinité élevée pour l'oxygène, et par conséquent ne se trouve dans la nature que lié à cet élément [5,6].

Le bore se trouve également dans la nature sous forme de borates ou d'anions dérivés. Les minerais de bore les plus économiquement rentables et les plus facilement extractibles sont de la série du borax (tableau 1.1) : borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; kernite, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$; tincalconite,

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Outre l'oxygène, le bore est trouvé associé avec le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le manganèse et le fer [7,8].

Tableau 1.1 : Quelques composés du bore [7]

| Composé | Formule Chimique |
|---------------|---|
| Borax | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Kernite | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| tincalconite, | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Ulexite | $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Colemanite, | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Hydroboracite | $\text{CaO MgO B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Kurnakovite | $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ |

1.3. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU BORE

Le bore présente simultanément des propriétés de métal et de métalloïde. C'est le seul élément léger possédant deux isotopes abondants, ^{10}B (18,8%) et ^{11}B (81,2%) [5]. Il est relativement peu réactif aux températures usuelles, mais réagit aux températures élevées, avec l'oxygène, le soufre, beaucoup de métaux et les halogènes (sauf le fluor à température ambiante). Il réagit avec l'ammoniac à chaud pour former le nitrure de bore (figure 1.2) [9]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bore sont reportées ci-dessous (tableau I.2).

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bore [2]

| Propriété | Valeur |
|----------------------------|--|
| Symbole chimique | B |
| Numéro atomique | 5 |
| Electronégativité | 2,0 |
| Masse atomique | 10,811 |
| Configuration électronique | $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| Température d'ébullition | 2550°C |
| Température de fusion | 2300°C |
| Densité à 20°C | 2,3 (état amorphe) / 2,31 - 2,5 (état cristallin) |
| Rayon atomique | 0,0098 nm |

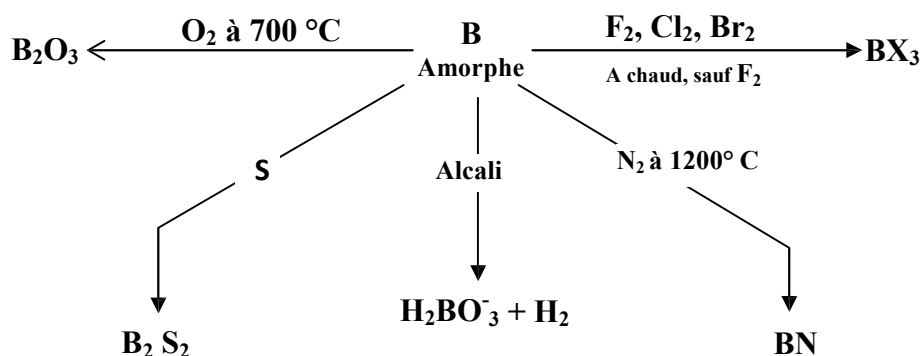


Figure 1.2 : Réaction générales du bore [9]

1.4 LE BORE DANS L'ENVIRONNEMENT

La concentration du bore dans les sols varie de $0,002 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à $0,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids sec [10]. Il y est fortement mobile et est facilement entraîné par lixiviation. Les caractéristiques des sols qui influent sur l'adsorption du bore sont le pH, la texture, la teneur en matières organiques, la capacité d'échange cationique, l'humidité et la température [11].

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique. La concentration du bore dans les eaux de consommation (eau de robinet) varie de $0,007 \text{ mgL}^{-1}$ à $0,2 \text{ mgL}^{-1}$. La moyenne mondiale dans les eaux de rivières est de $0,013 \text{ mgL}^{-1}$. Dans les mers et les océans, elle atteint 4 mgL^{-1} à 5 mgL^{-1} [12]. Les eaux souterraines ont des teneurs similaires, hormis les eaux issues de fonds géochimiques volcaniques (granitiques ou basaltiques) qui peuvent alors en contenir beaucoup plus. À la surface des océans, l'eau s'évapore sous l'action du soleil, puis se condense et se précipite sur des lieux privilégiés : c'est le cycle naturel de l'eau dont la reproduction industrielle dans le but d'obtenir de l'eau potable n'intervient qu'à partir des années 1950. Cinquante ans plus tard, la production mondiale d'eau douce à partir d'eaux saumâtres ou salées dépasse $25 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$.

Les principaux pays producteurs sont : l'Arabie Saoudite, les États-Unis, les Émirats Arabes Unis, Oman, Espagne, Grèce, Italie, Australie et le Koweït (5 %) [13]. Certaines caractéristiques physiques de l'eau de mer sont particulièrement importantes : turbidité, matières en suspension (MES), indice de colmatage. Elles sont très variables selon la localisation [2]:

- ❖ en pleine mer, les MES sont représentées essentiellement par le zooplancton et le phytoplancton, dont la valeur est de quelque $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$;
- ❖ près des rivages : la teneur en sable peut être importante selon l'agitation (vent, marées) et la profondeur. De plus, à proximité des agglomérations, la pollution par des rejets urbains et industriels peut devenir prépondérante : la teneur en MES peut varier de plusieurs dizaines de $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ à une ou deux centaines. La masse totale des sels dissous dans 1 kg d'eau de mer peut

varier d'une eau de mer à une autre (plus de 40 g/kg d'eau de mer, en mer Rouge à moins de 10 g.kg⁻¹ en certaines régions de la mer Baltique). Par contre, les proportions relatives des principaux sels restent constantes. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de loi de Dittmar. En pratique, on retient comme constituants majeurs ceux qui sont présents en concentration supérieure à 1 mg.kg⁻¹. Ils sont énumérés dans le tableau 1.3 [5]. Le tableau 1.3 appelle les remarques suivantes :

- ❖ L'ensemble des espèces citées représente plus de 99,9 % de la masse totale de substances dissoutes dans l'eau de mer ;
- ❖ le bore est sous forme d'acide borique, acide faible dont le degré de dissociation est tributaire des variations naturelles du pH. Mais la somme acide borique + borate est constante ;
- ❖ les ions hydrogénocarbonate et carbonate sont tributaires de la réaction acide-base. Mais, contrairement au bore, leur somme varie légèrement du fait de l'implication du carbone dans les processus biologiques.

Tableau 1.3 : Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35 [5]

| Espèces | Concentrations (1) | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
| | (g.(kg-sln) ⁻¹) | (mol.(kg-sln) ⁻¹) |
| Ion sodium Na ⁺ | 10,77 | 0,4685 |
| Ion magnesium Mg ²⁺ | 1,290 | 0,05308 |
| Ion calcium Ca ²⁺ | 0,4121 | 0,01028 |
| Ion potassium K ⁺ | 0,399 | 0,01021 |
| Ion strontium Sr ²⁺ | 0,0079 | 0,00009 |
| Bore total B(OH) ₃ + B(OH) ₄ ⁻ | 0,0045 | 0,00042 |
| Ion chlorure Cl ⁻ | 19,354 | 0,54591 |
| Ion sulfate SO ₄ ²⁻ | 2,712 | 0,02823 |
| Hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻ + carbonate CO ₃ ²⁻ | 0,118 à 0,146 | 0,00194 à 0,00240 |
| Ion bromure Br ⁻ | 0,0673 | 0,000842 |
| Ion fluorure F ⁻ | 0,0013 | 0,00007 |

(1) Les concentrations se rapportent au kg de solution (kg-sln), autrement dit au kg d'eau de mer (eau + sels dissous).

La salinité, symbole S, désigne la masse totale des sels dissous par kilogramme d'eau de mer. Elle était exprimée en g.kg⁻¹ ou ‰ (1 kg d'eau de mer de salinité 35 ‰ devrait contenir 35 g de sel pour 965 g d'eau pure). Les salinités les plus basses se rencontrent au voisinage des pôles, la quantité de sels dissous augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équateur. Elle peut dépasser 50 g.L⁻¹ dans certaines zones, telles que la côte Est de l'Arabie Saoudite où la chaleur et

les hauts-fonds favorisent l'évaporation. Quelques valeurs moyennes de la salinité de l'eau de mer [2] :

- ❖ Océan Atlantique : 35 g.L^{-1} ;
- ❖ Mer Méditerranée : 38 g.L^{-1} ;
- ❖ Mer Rouge : 40 g.L^{-1} et plus ;
- ❖ Golfe Persique : 50 g.L^{-1} et plus.

Le pH et la salinité gouvernent la spéciation du bore dans les eaux. Il est rapporté que, sous différentes conditions de pH et de salinité, les espèces H_3BO_3 et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ coexistent (Figure 1.3) [14], la prise en compte de la constante de dissociation de l'acide borique (5.10^{-10} à 25°C , $\text{pK}_a=9,24$) laisse prévoir qu'à pH neutre ou acide c'est la forme H_3BO_3 qui prédomine, tandis qu'aux pH élevés c'est la forme $\text{B}(\text{OH})_4^-$ qui est présente. Les deux formes existent en équilibre dans un intervalle de pH de 7,0 à 11,5 [14,15].

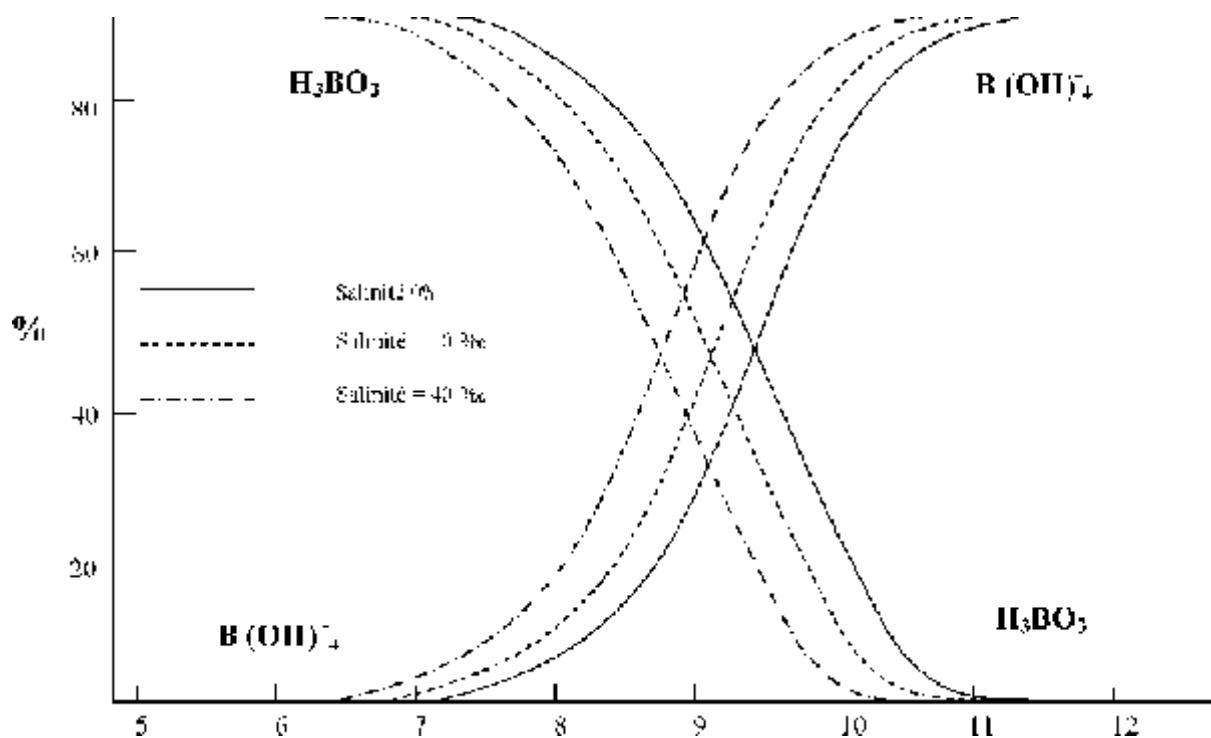


Figure 1.3 : Distribution des espèces de Bore en fonction du pH [14]

1.5. ACIDE BORIQUE

L'acide borique existe sous deux formes stables : HBO_2 ou acide métaborique et H_3BO_3 ou acide orthoborique ; des sels plus nombreux et plus complexes sont connus [9]. L'acide borique découvert en 1702 par Homberg, existe naturellement dans les « *soffioni* de Toscane » [9]. Sa solution est employée comme antiseptique et pour la conservation de matières organiques altérables (matières alimentaires, colles...). L'acide orthoborique H_3BO_3 est un solide cristallisé en paillettes nacrées, de densité 1,5. Sa solution a les caractères d'un acide faible ; elle donne avec les

alcalies les sels de l'acide HBO_2 (métaborates) ou de l'acide $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (comme le borax). Avec les alcools on obtient les éthers boriques. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et la glycérine. Sa solubilité dans l'eau froide est limitée (environ 5% à 25°C). Son point de fusion est de 185°C.

L'acide borique donne des complexes avec un certain nombre de composés, tels que les polyalcools. Ces complexes sont des acides suffisamment forts pour être titrables [16]. La réaction générale de complexation de l'acide orthoborique est à la base de la formation des complexes de bore utilisés dans sa détermination colorimétrique.

1.6 UTILISATION DU BORE

1.6.1 Utilisation du bore dans l'industrie

Le borax et l'acide borique sont aussi employés dans l'industrie des céramiques et l'industrie verrière, notamment dans la fabrication des verres borosilicatés (type pyrex)[9]. Ce sont aussi d'excellents dissolvants des oxydes de métaux. De par ce fait, ils ont été longtemps employés comme flux de soudure et comme agents de nettoyage en métallurgie non ferreuse. Le bore élémentaire trouve quelques applications dans l'industrie métallurgique ; on l'ajoute à certains alliages (aciers spéciaux) pour augmenter leur trempabilité, et on l'utilise comme désoxydant [17].

1.6.2 Utilisation du bore dans l'agriculture

Le bore est l'un des éléments minéraux nécessaires à la croissance des plantes et des tissus végétaux. Il peut provenir des sols, des eaux d'irrigation et des engrais surtout sous forme de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [18]. Le borate de soude et l'acide borique sont employés comme agents fongicides dans le traitement des produits agricoles [19,20].

Le bore est essentiel dans la culture des fruits et légumes. Sa spécificité est la bande particulièrement étroite de concentration dans l'eau d'irrigation, qui optimise la croissance de ces produits. Un minimum de concentration en bore dans l'eau d'irrigation est exigé pour certaines activités métaboliques telles que la multiplication cellulaire, le métabolisme des noyaux et le métabolisme des sucres qui commande le processus photosynthétique [21]. Les plantations de citrons sont particulièrement sensibles aux concentrations excessives en bore des eaux d'irrigation. La gamme optimale de concentration en bore varie de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ à $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ [22].

1.7 EFFET, TOXICITE ET NUISANCES

Pour leur croissance, les organismes vivants ont besoin de différents éléments en plus de ceux majeurs constituant leur morphologie (C, N, O, H, S, P). Ainsi de nombreux métaux s'avèrent

indispensables à l'état de traces. A trop faibles concentrations ils constituent un facteur limitant pour la croissance, mais au-delà d'un certain seuil ils deviennent toxiques. C'est le cas du bore.

La spéciation du bore est nécessaire pour prédire sa mobilité, pour estimer ses effets sur la santé et pour définir le type de traitement à mettre en œuvre en cas d'intoxication. Il est cependant à noter que la législation ne prend pas en compte la spéciation du bore. La toxicité des différentes formes du bore, ainsi que les moyens développés par les organismes pour s'en protéger sont abordés ci-après.

1.7.1 Effets sur la santé

L'homme et les autres êtres vivants peuvent être exposés au bore par l'intermédiaire de l'eau, de l'air, des fruits et légumes et d'autres produits de consommation courante. Mais, consommer du poisson ou de la viande n'augmente pas la concentration de bore dans l'organisme car le bore ne s'accumule pas dans les tissus musculaires. La toxicité des dérivés borés est éminemment variable. Ainsi les hydrures de bore se révèlent les plus dangereux pour la peau et les voies respiratoires.

L'acide borique peut provoquer, par ingestion accidentelle par exemple, des intoxications mortelles chez l'être humain. Selon les estimations, la dose létale d'acide borique varie de 15 g à 20 g chez l'adulte, de 5 g à 6 g chez le jeune et de 1 g à 3 g chez le nourrisson [22, 23].

L'ingestion de bore a un effet de poison cumulatif agissant sur le système nerveux central. Quand l'homme consomme de grandes quantités de nourritures contenant du bore, sa concentration dans l'organisme peut augmenter jusqu'à atteindre des niveaux dangereux pour la santé. Ainsi le bore peut infecter l'estomac, le foie, les reins et le cerveau et peut éventuellement entraîner la mort. Lorsqu'on est exposé à de faibles quantités de bore les effets se limitent à des irritations du nez, de la gorge ou des yeux. A fortes doses, il devient toxique, ainsi, il peut provoquer l'infertilité chez les êtres humains et être à l'origine de certaines maladies nerveuses [23].

Le bore ne s'accumule pas dans les tissus sains, mais peut se concentrer dans les tumeurs malignes du cerveau [24]. On a signalé les concentrations moyennes suivantes de bore dans les tissus humains (en mg.g^{-1} de poids humide) : reins : 1,6 ; poumons : 0,6 ; ganglions lymphatiques : 0,6 ; sang : 0,4 ; foie : 0,2 ; tissus musculaires : 0,1 ; testicules : 0,09 ; et cerveau : 0,06 [25].

1.7.2 Effets sur les végétaux

La présence de composés du bore dans les sols engendre son accumulation dans les végétaux. Les caractéristiques physico-chimiques du sol jouent un rôle important car elles affectent la disponibilité du bore et donc son transfert dans la plante. Le bore est accumulé principalement dans les racines et dans les feuilles, suivant un mécanisme de résistance mis en place par le végétal [10]. Des concentrations particulièrement élevées peuvent se rencontrer dans les légumes (de 0,025

mg.g⁻¹ à 0.05 mg.g⁻¹ de poids sec). Certains fruits peuvent en contenir de 0,005 mg.g⁻¹ à 0.02 mg.g⁻¹, de même les céréales et les grains peuvent montrer des concentrations de 0,001 mg.g⁻¹ à 0,005 mg.g⁻¹ [26].

La présence de bore en faibles quantités semble être nécessaire pour toutes les plantes, mais à des concentrations importantes il devient nocif [10, 14]. De grandes quantités de borate agissent en tant qu'herbicides non sélectifs. Mais l'insuffisance en bore provoque un mauvais bourgeonnement qui donne lieu par conséquent à des branches grêles et de mauvaise qualité [10,14]. Il est à signaler qu'en agriculture, le bore présent dans l'eau d'irrigation en trop grande quantité, est responsable de l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes, ce qui altère leurs qualités gustatives et commerciales.

1.7.3 Effets sur l'environnement

Le bore est présent naturellement dans l'environnement : l'air, l'eau et le sol en contiennent. On peut en trouver aussi dans les eaux souterraines. La réactivité des halogénures de bore naturels avec l'humidité de l'air libre produit des brumes toxiques de HBr.

La production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre et l'utilisation intensive des engrais agricoles augmentent la présence de bore dans l'environnement. Malgré tout la concentration de bore introduit dans l'environnement du fait des activités humaines restent, pour le moment, plus faible que celle du bore d'origine naturelle [27].

1.8 LEGISLATION

Les valeurs guides ou les normes de bore dans l'eau de consommation varient largement dans le monde entier de 0,5 à 5mg L⁻¹, cette concentration maximale admissible est généralement liée à plusieurs facteurs incluant la santé humaine, écologique, des technologies disponibles et la rentabilité du processus.

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 fixe à 1mgL⁻¹ la concentration maximale en bore admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine [4]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande dans son guide de l'eau de consommation, la valeur maximale de 0,3 mg.L⁻¹ [28,29].

1.9 ELIMINATION DU BORE

Différents procédés ont été utilisés pour rendre la concentration du bore conforme aux normes de L'OMS [29] nous citerons les échanges ioniques, la précipitation, l'osmose inverse, l'électrodialyse et enfin électrocoagulation et l'adsorption qui font l'objet de notre étude.

Tableau 1.4 : Normes de bore dans certains pays [29]

| | Date d'apparition | 1990 | 1997 | 1998 | 2000 | 2001 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2009 |
|--|--------------------|-------|------|--------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| Réglementation et valeurs guidées (mg.L ⁻¹) | OMS Union | → 0,3 | | → 0,5 | | | | | | | | |
| | Européenne | | | → 1,01 | | | | | | | | |
| | Canada | | | | | | | | | | | |
| | New Zélande | | | | | | | → 5,0 | | | | |
| | Australie | | | | → 1,4 | | | | | | | |
| | Israël | | | | | | | → 4,0 | | | | |
| | Singapour | | | | | | | → 0,3 | | | | |
| | Abu Dhabi | | | | | → 1,0 | | | | | | |
| | U.S (Californie) | | | | | → 1,5 | | | | | | |
| | Japan (Fukuoka) | | | | | → 1,5 | | | | | | |
| | | | | | | → 1,5 | | | | | | |
| Valeur du bore ciblée (mg.L ⁻¹) | Ashkelon (Israël) | | | | | | | | 0,4 | | | |
| | Palmahim (Israel) | | | | | | | | | | 0,4 | |
| | Dhekelia (Israel) | | 1 | | | | | | | | | |
| | Larnaca (Chypre) | | | | | 1 | | | | | | |
| | Sydney (Australie) | | | | | | | | | | | 1 |
| | Perth (Australie) | | | | | | | | | | 2 | |

1.9.1 Elimination par échange d'ions

Les atomes et molécules électriquement chargés sont des ions. Le traitement connu sous le nom d'échange d'ions emploie des résines spéciales pour éliminer les contaminants minéraux tels que l'arsenic, le chrome, le calcium, le radium, l'uranium et des anions tels que les nitrates et les fluorures excédentaires de l'eau. Les résines échangeuses d'ions existent sous deux formes : les résines cationiques, qui échangent des cations (calcium, magnésium, radium) et les résines anioniques, qui éliminent des anions (nitrates, arsénates, arsénites ou chromates). Dans les deux cas, on les renouvelle avec une solution de chlorure de sodium. L'ion de sodium des résines cationiques déplace les cations du site d'échange ; l'ion chlorure des résines anioniques déplace les anions du site d'échange. Dans l'ensemble, les résines à cations s'encrassent moins que les résines à anions. Les résines peuvent être conçues pour montrer une préférence pour certains ions, ce qui permet d'adapter le processus à des contaminants spécifiques.

Ce traitement fonctionne au mieux dans une eau débarrassée des particules en suspension qui peuvent s'agglutiner sur la résine et limiter son efficacité [30,31].

Les résines échangeuses d'ions présentent une bonne efficacité d'élimination du bore, même en très faible concentration, mais elles sont plus ou moins sélectives en fonction de leur provenance.

Rohm et al. [32] commercialisent une résine complexante très sélective du bore, l'Amberlite IRA 743, qui permet donc de ne pas modifier la minéralisation de l'eau, cette résine est agréée par la Direction Générale de la Santé pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. La teneur résiduelle en bore obtenue est très faible, de l'ordre de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$, ce qui autorise de ne traiter qu'une partie du débit, puis de la mélanger avec de l'eau non traitée. La résine est régénérée en deux étapes :

- la première à l'aide d'acide sulfurique qui libère l'acide borique.
- la deuxième à l'aide de soude pour la remettre sous forme basique

En 2008 Nese and al [7] étudièrent l'élimination du bore en utilisant une résine échangeuse d'ions DOWEX 2x8, le maximum de sorption est observé à pH 8, d'une capacité de 16,98 mg de bore par g d'adsorbant, il a remarqué la présence d'autres ions en solution qui pourraient affecter la capacité de sorption.

1.9.2 Elimination par précipitation coagulation

Lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace, on utilise les processus de coagulation et de floculation. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus grandes, appelées floccs. Elles ne peuvent donc pas décanter. La coagulation est la déstabilisation de ces colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique, le coagulant. Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et par un apport d'énergie nécessaire.

Les précipitations chimiques classiques sont très peu efficaces. En ce qui concerne l'application de ce procédé pour l'élimination du bore il est à noter que [32] :

- Un traitement à la chaux (pour des concentrations initiales de 1.75 mgL^{-1} à 10 mgL^{-1} d'acide borique) permet d'atteindre des taux d'élimination de 15 à 25%.
- Les coagulants classiques, tels que les sels de fer ou d'aluminium sont totalement inefficaces lorsqu'ils sont employés seuls, sans l'ajout des réactifs pour activer la précipitation.

En 2011 Chairul and al [33] ont utilisé un procédé de précipitation plus écologique et plus rentable pour éliminer le bore d'une eau synthétique et une eau usée par précipitation de la chaux

Ca(OH₂), sous une température de (45- 80°C) et une concentration de 10g.L⁻¹ .ils ont obtenu un taux d'élimination de 87% à une température de 60°C , ils ont conclu d'après ses résultats que le procédé de précipitation avec la chaux est très efficace et très satisfaisant pour l'élimination des eaux usées concentrées.

1. 9.3 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 [34]. Toutefois, ce procédé constitue une barrière à tous les minéraux. Avant traitement par osmose inverse, il est nécessaire d'envisager un prétraitement pour l'élimination des ions susceptible de former des précipités qui colmatent les membranes.

L'eau de mer présentant une concentration en bore de 5 mgL⁻¹ environ, c'est dans le cadre du dessalement que l'osmose inverse trouve son application principale au regard de la réduction du bore. Ces dernières années, les usines de fabrication de membranes ont développé des membranes d'osmose inverse avec des rejets de bore allant de 91 à 96%, cependant la plupart des usines doivent mettre en œuvre des étapes de traitement supplémentaires pour améliorer les rejets du bore. Le rendement d'élimination des membranes dépend de plusieurs facteurs :

- **pH** : L'élimination du bore est d'autant meilleure que le pH est élevé, car l'acide borique est alors dissocié sous forme ionique, seule forme retenue par les membranes (figure I.3).
Le pH optimum de l'eau d'alimentation doit se situer entre 9 et 10, ce qui nécessite donc un ajustement, le pH de l'eau de mer étant de 8 environ.
- **Concentration en bore** : Qui peut varier de 4,5 mgL⁻¹ à plus de 5 mgL⁻¹.
- **Température de l'eau de mer** : Plus la température est élevée, plus la viscosité diminue, ce qui augmente le passage en sels dissous.
- **Nature de la membrane** : Il existe des membranes spécifiques présentant des taux de rejet du bore pouvant être supérieurs à 90 %.

Pour des eaux très chaudes et très salines, présentant une teneur en bore supérieure à 5 mgL⁻¹, un seul passage sur les membranes peut ne pas suffire pour respecter la concentration de 0,3 mgL⁻¹ dans le perméat; Deux solutions sont alors envisageables [35,36]:

- Traiter le perméat par un passage sur des membranes basse-pression, après avoir ajusté le pH. Les membranes de la deuxième passe sont arrangées en deux étages afin de limiter le débit de concentrât, et donc la production de la première passe.
- Fixer le bore du perméat sur un échangeur d'ions spécifique.

Cengeligu et al [37] ont utilisé 3 types de membranes pour éliminer le bore par osmose inverse. Les paramètres étudiés sont : l'effet du pH, la concentration de l'eau d'alimentation, la pression. Les résultats ont montré que le bore peut être efficacement éliminé à un pH de l'ordre de 11 et que le rendement maximal (99%) est obtenu avec la membrane SWHR. Ils ont constaté que le rendement d'élimination dépend principalement du type de membrane utilisée.

En 2009 Htun [38], a étudié l'influence du pH sur le dessalement avec une membrane de type CPA2, les résultats ont révélé qu'avec cette membrane et à pH 10, le taux d'élimination du bore est de 71% et 81% à 500 mg.L⁻¹ et 1500 mg.L⁻¹ respectivement de NaCl et à pH 9 est de 61% et 45% à 500 mg.L⁻¹ et 1500 mg.L⁻¹ respectivement de NaCl. Donc les résultats, ont montré que l'augmentation de la force ionique peut défavorablement affecter l'efficacité de l'élimination du bore au même pH. Il implique que l'élimination serait meilleure avec un taux de salinité bas. Cependant pour éliminer le bore il faut un 2^{ème} passage dans l'osmose inverse.

1.9.4 Elimination par électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de nature électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées [39]. Un électrodialyseur fonctionne de la manière suivante (figure 1.4): deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne sont franchies que par des anions, les secondes, que par des cations. Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique. Ils peuvent eux aussi sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche.

En conséquence, le compartiment (1) s'appauvrit en sel dissous: on l'appelle compartiment de dilution. Le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous: on l'appelle compartiment de concentration. La concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée. L'électrodialyse n'est efficace que pour les formes ionisées de bore ; ainsi l'acide borique voit sa migration à travers les membranes limitée par celles des espèces ionisées [39].

En 2006 Tureck et al [39] ont utilisé une unité d'électrodialyse équipée de AMX et CMX et Neosepta (Tokuyama Co) avec une distance de 0,19 mm entre les membranes. L'effluent est traité en 2 étapes : la première étape de traitement a réduit la salinité de 80%, la deuxième étape

sous des conditions alcalines de pH allant de 9 à 10, ils ont obtenu un taux d'élimination de bore dépassant les 97%.

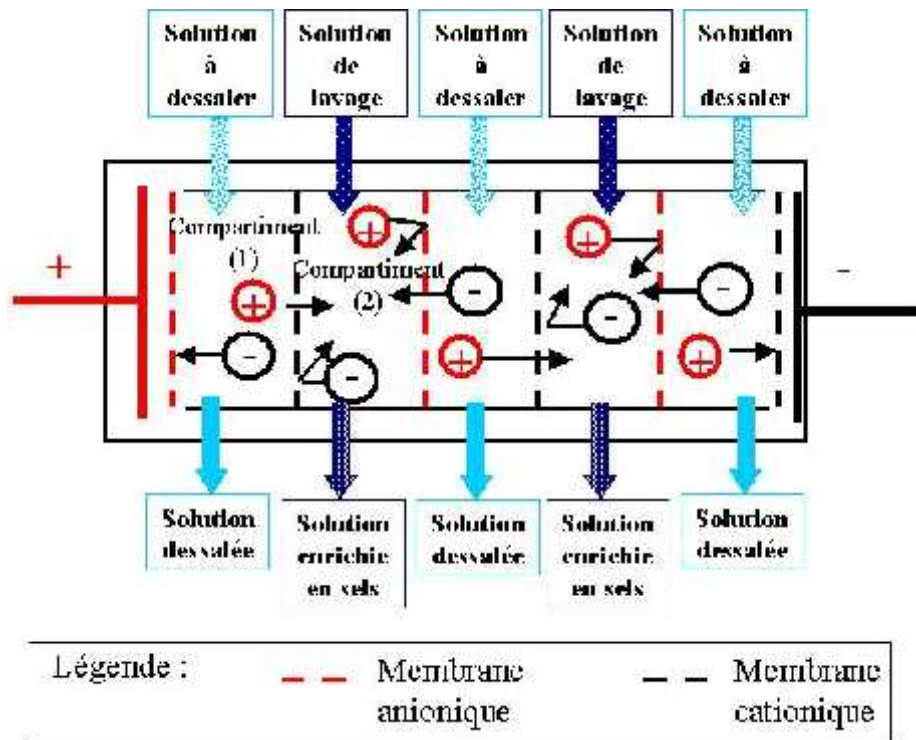
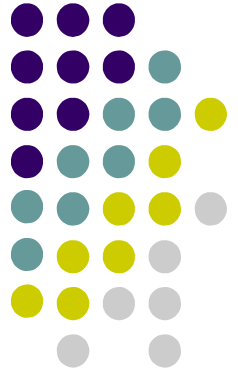


Figure 1.4 : Schéma de principe de l'électrolyse



Chapitre 2

Electrocoagulation-Adsorption

2.1 ELECTROCOAGULATION

L'électrocoagulation (EC) a été découverte au XIX^{ème} siècle. Elle a rapidement disparu jugée trop peu efficace, pour renaître dans les années 90 [40]. Il a été prouvé que cette technique offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité, la sélectivité, pour un faible coût, en particulier lorsque l'électrocoagulation est comparée au traitement biologique.

L'EC est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que les rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions... etc. L'eau comportant des nitrates, des fluorures, du plomb,... peut être traitée par ce procédé [41, 41, 42,43].

2.1.2 Historique

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster [44] qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau de consommation par le procédé d'EC à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques [43].

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparus plus simples et moins coûteux. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'EC de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'EC, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, ...etc.) [44]. Le tableau II.1 illustre un historique des procédés d'électrocoagulation étudiés.

Tableau 2.1 : Historique des applications du procédé d'électrocoagulation [44].

| Date | Auteurs | Types d'électrodes | Applications |
|------|------------------|-------------------------|---|
| 1909 | Harries | Al + Fe + sel de Cuivre | Eau usée urbaine |
| 1947 | Bonilla | Al | |
| 1956 | Holden | Al | Eau de surface |
| 1970 | Sadek | | Eau riche en phosphates |
| 1974 | Beck et al | Al + Fe | |
| 1984 | Vik et al | Al | Eau chargée en substances humiques |
| 1985 | Pazenko coll | Al + Fe | Emulsions d'huiles |
| 1988 | Renk | | Eau riche en sable bitumineux |
| 1989 | Pozhidaeva et al | Acier | Eau chargée en Ni et Cr |
| 1992 | Shen et al | | Eau de teinture et d'impression |
| 1996 | Lin et al | | Effluent de l'industrie textile |
| 1998 | Mameri et al | Al | Eau chargée en fluorure |
| 2000 | Chen et al | | Rejets des liquides des industries de la restauration |
| 2002 | Abuzaid et al | Al | Eau riche aux dérivés de nitrates |
| 2003 | Shen et coll | | Eau industrielle chargée en fluors |
| 2005 | Koby et al | Al | Emulsions d'huiles industrielles |
| 2007 | Essadki et al | Al + inox | Rejets de textiles et eaux industrielles chargées en fluors |

2.1.2 Définition de l'électrocoagulation

L'Electrocoagulation est un procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires, il réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

- ❖ Création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent ;
- ❖ Libération d'ions métalliques (Fe^{3+} , Al^{3+}) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des floes [6].

Le réacteur d'EC est défini comme une cellule électrochimique composée d'électrodes. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'anode subit une oxydation et génère *in situ* un coagulant. Celui-ci permet la neutralisation des agents polluants présents dans les effluents [44].

2.1.3 Théorie et principe de l'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, *in situ*, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [45,46].

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC. [40, 47]

- ❖ Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle ;
- ❖ Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions ;
- ❖ Agrégation des phases déstabilisées pour former les floes.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions peut être résumé comme il suit :

- ❖ **Compression** de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle
- ❖ **Neutralisation** de la charge des espèces ioniques présentent dans le rejet d'eau à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de *Van der Waals* prédominent, causant ainsi la coagulation
- ❖ **Formation du floe** suite à la coagulation qui crée les boues qui piègent et reliant les particules colloïdales dans le milieu aqueux [47]. La figure 2.1 présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

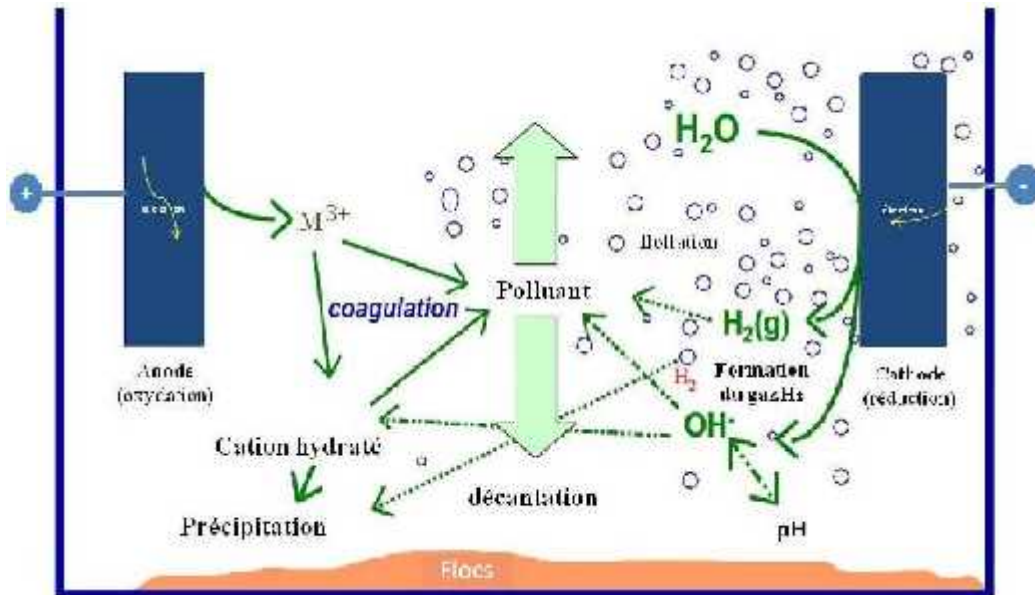


Figure 2.1 : Schéma du procédé d'électrocoagulation [19]

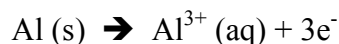
2.1.4 Mécanismes réactionnels de l'Electrocoagulation

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.

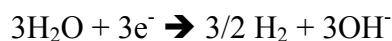
Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [16].

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont :

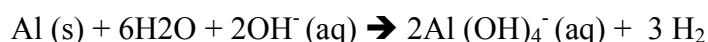
❖ **A l'anode :**



❖ **A la cathode :**



D'autre part :



Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leurs prix abordables et à leur forme ionique qui présente une valence élevée [44].

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} , tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+} [48,49].

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [50,51].

On peut distinguer:

- ❖ Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- ❖ Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- ❖ Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 .

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (*in situ*) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre [44].

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm [50], et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après EC, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

2.1.5 Mode de connexion d'électrodes

Les procédés d'EC, largement utilisés dans le domaine des traitements des eaux, ont montré leur flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluants. Dans la majorité des procédés d'EC destinés à des applications industrielles ou à des installations de faible et moyenne échelles, les électrodes se présentent sous diverses formes géométriques ; plaques planes parallèles, cylindres, sphères en lit fixe, ou sous forme de système rotatif [45].

La simplicité de manipulation et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences sur l'EC plus aisées. Divers modes de connexions sont étudiés :

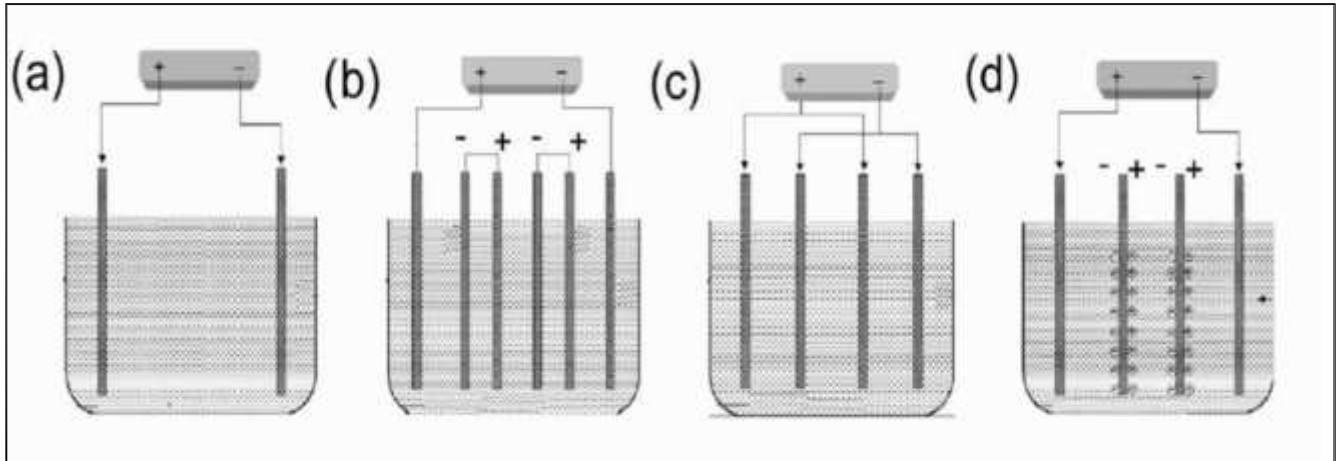
- ❖ Connexion mono polaire en série [52,53];
- ❖ Connexion mono polaire en parallèle [54];
- ❖ Connexion bipolaire en série [46].

Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.

Les configurations monopolaires, bipolaires ou combinées peuvent être sélectionnées, telles que schématisées sur la figure 2.2 ci-dessous.

Figure 2.2 : Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques.

(a) monopolaire simple ; (b) mixte : électrodes internes en série mais non reliées aux électrodes externes ; (c) monopolaires à plusieurs électrodes ; (d) bipolaire.



Dans un réacteur monopolaire, les cellules sont connectées en parallèle et ont ainsi la même chute de tension à travers chaque paire d'électrodes. A l'opposé, dans un réacteur bipolaire les cellules extérieures sont les seules à être connectées de telle sorte que les autres électrodes acquièrent une double polarité, chaque face étant opposée électriquement à l'électrode adjacente. Cette configuration offre l'avantage de nécessiter moins de puissance électrique et moins de connexions physiques. Finalement, des configurations combinées peuvent également être utilisées [56].

2.1.6 Eléments de conception de réacteurs électrochimiques

Le design de réacteurs électrochimiques varie énormément selon les objectifs et les contraintes du procédé. Des critères chimiques, économiques, technologiques, environnementaux, d'ingénierie et de sécurité sont à considérer lors du travail de conception.

La forme, le mode d'opération (cuvée, piston, continu), le régime hydraulique (turbulent, laminaire), le nombre d'électrodes, le type de connexion électrique (monopolaire simple, monopolaire à plusieurs électrodes, bipolaires, etc..) et la structure des électrodes sont les variables de conception typiques dans une cellule électrochimique. De plus, le design sera orienté selon les réactions que l'on veut favoriser [55,56].

Des choix de design commun sont résumés et illustrés au tableau 2. 2.

Tableau 2.2 : Eléments communs de design de réacteurs électrochimiques [56]

| Eléments de design | Choix possibles | |
|---|---|------------------|
| Mode d'opération | Cuvée | Continu |
| Séquences de réacteurs | Multiples séquences et combinaisons possibles | |
| Mode de séparation du produit | Multiples stratégies, selon le produit obtenu | |
| Géométrie d'électrodes | Deux dimensions | Trois dimensions |
| Mouvement d'électrodes | Statique | Dynamique |
| Mode de connexion d'électrodes | Monopolaire | Bipolaire |
| Distance inter-électrodes | Modérée | Capillaire |
| Composition des solutions à traiter | Pas d'ajout | Ajouts externe |
| <ul style="list-style-type: none"> • ajustement de la composition • endroit de l'ajustement | Interne | |
| Fermeture du réacteur | Ouverte | Scellée |

2.1.7 Mode d'opération et régime de mélange

Les configurations les plus communes sont schématisées à la figure 2.3.

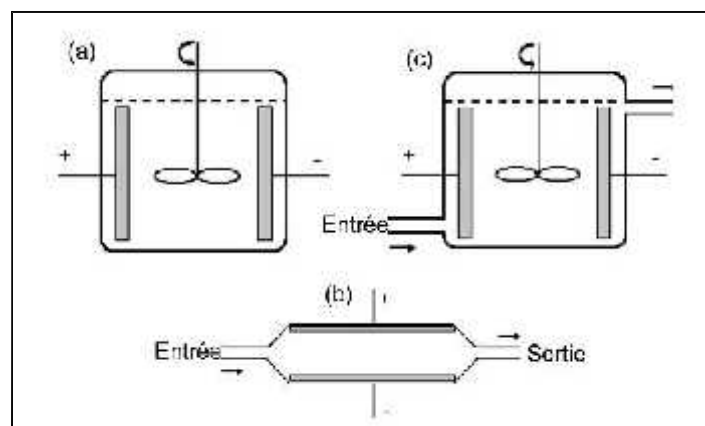


Figure 2.3 : Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs électrochimiques.

(a) cuvée, (b) piston, (c) continu avec agitation [56].

2.1.8 Mode de séparation du produit

Si le procédé engendre un produit à séparer, différentes stratégies ou combinaisons de stratégies pourront être employées selon la nature du produit ainsi que selon les critères de pureté et d'efficacité d'extraction. Quelques exemples de techniques sont la décantation, la flottation, la centrifugation, la précipitation chimique, la séparation par magnétisme ou par densité [56].

2.1.9 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

a. Avantages

- Elle nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile ;
- L'eau traitée par EC a des propriétés appréciables : l'eau a un goût acceptable, elle est claire, incolore et inodore ;
- Les floccs formés par EC sont similaires aux floccs chimiques, sauf que les floccs EC ont tendance à être plus grands, qu'ils contiennent moins d'eau liée, sont résistants aux acides et plus stables, et peuvent être ainsi séparés plus rapidement par filtration [40].
- Comparée à la coagulation- floculation traditionnelle, l'EC a en théorie l'avantage d'éliminer les particules colloïdales les plus petites : les particules chargées les plus petites ont une plus grande probabilité d'être coagulées à cause du champ électrique qui les met en mouvement ;
- Une pollution secondaire peut être causée par les substances chimiques ajoutées à grandes concentrations quand la coagulation chimique est appliquée pour traiter les effluents textiles. L'addition excessive des coagulants peut être évitée dans le cas de l'EC car la génération des coagulants se fait par électro oxydation de l'anode sacrificielle [57].
- La technique EC peut être utilisée facilement en milieu rural où l'électricité pourrait ne pas être disponible, puisqu'un panneau solaire relié à l'unité peut suffire pour mener à bien le procédé d'EC [40].

b. Inconvénients

- a. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par suite de leur oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes ;
- b. Il peut se former un film imperméable d'oxyde sur la cathode, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'EC ;
- c. La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée [46, 51].

2.1.10 Utilisation de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses.

Depuis une trentaine d'années, le procédé aurait généralement été employé à plus petite échelle principalement en industrie, et à moindre degré dans les domaines agroalimentaire et municipal. Ces applications sont présentées au tableau 2.3.

En 2004 Bektas et al [15] étudièrent l'élimination du bore par électrocoagulation d'une eau synthétique avec des électrodes en aluminium, leurs résultats ont montré que l'électrocoagulation dépend essentiellement de la densité de courant, de la concentration initiale et du temps de traitement, selon les auteurs : pour une densité de courant de 30mA/cm^2 , ils obtiennent un taux d'élimination du bore qui varie entre 92 -96%.

En 2005 Yilmaz [50] utilisa aussi des électrodes en Aluminium, il s'intéressait à l'influence de certains paramètres pour cette électrolyse. Il montra, que le pH optimum est de l'ordre de 8, il a obtenu un taux d'élimination de l'ordre de 97% avec CaCl_2 comme électrolyte. Cet électrolyte augmente aussi la conductivité et diminue l'énergie de consommation. Enfin avec une augmentation de densité de courant, il arrive diminuer le temps de traitement pour l'élimination du bore d'une eau usée industrielle.

En 2008 le même auteur [56] obtient un taux d'élimination de 99% avec un pH 8 et une densité de courant 6mA/cm^2 , concentration de bore de 100mg/L sous une température de 293°K . Il propose une réaction mathématique par le biais d'un modèle statistique 6.0, donnant la consommation d'énergie en fonction du pH, de la densité de courant, de la concentration initiale du bore, de la dose d'électrolyte, et de la température.

$$[\text{ECB}] = 7.6 \times 10^6 \times [\text{OH}]^{0.11} \times [\text{CD}]^{0.62} \times [\text{IBC}]^{-0.57} \times [\text{DSE}]^{-0.04} \times [\text{T}]^{-2.98} \times [\text{t}] \quad (1)$$

ECB : consommation d'énergie par m^3 de solution de bore

IBC : concentration initiale de bore (mg/L)

DES : dose d'électrolyte (mM)

CD : densité de courant (mA/cm^2)

T : température (K)

t : temps de la réaction (min)

En 2008 [22] le même auteur aussi étudie l'élimination du bore par électrocoagulation d'une eau géothermale, il obtient sous des conditions optimales, un taux d'élimination de 95% .

En 2008 Sayiner et al [57] utilisent deux types d'électrodes fer et aluminium. Les résultats ont montré que l'électrocoagulation peut éliminer de fortes concentrations. Avec un temps de réaction de 50mn, une densité de courant de 30mA/cm^2 avec une concentration en bore de 100ppm . Ils obtiennent un taux d'élimination de 70% avec l'électrode en aluminium et un taux de 60% avec l'électrode en fer. Avec une concentration de 1000ppm le taux d'élimination dépasse 95% avec l'électrode en fer et en aluminium simultanément.

Tableau 2.3 : Application à pleine échelle de l'EC pour le traitement des rejets [55].

| Domaine | Industries | Objectifs |
|-----------------|--|---|
| Industriel | <ul style="list-style-type: none"> Centrales thermiques Industries de transformation Mines Transformation des métaux Fabrication de teintures | <ul style="list-style-type: none"> Métaux Huiles et hydrocarbures Détergents et autres composés organiques MES DCO |
| Transport | <ul style="list-style-type: none"> Transport naval Transport routier Entreposage | <ul style="list-style-type: none"> Huiles et hydrocarbures DCO MES |
| Agroalimentaire | <ul style="list-style-type: none"> Transformation de nourriture Restauration Porcheries | <ul style="list-style-type: none"> MES, DCO Huiles et graisses Phosphore MES DCO |
| Municipal | <ul style="list-style-type: none"> Eau potable Eau usée Lixiviats des sites d'enfouissement ou de sites contaminés | <ul style="list-style-type: none"> Enlèvement de fluorures, Couleur, Turbidité, Désinfection, MES DCO, Phosphore DCO, Métaux solubilisés, DCO, Métaux solubilisés |

2.2 ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Donc c'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide. Elle implique dans tous les cas de l'existence d'attraction plus ou moins forte des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature des interactions [58]. D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [59].

2.2.1 Types d'adsorption

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorption suivants :

➤ **L'adsorption physique (physisorption)**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont du même ordre de grandeur que les forces de *Van der Waals* [58, 59]. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- L'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ/mol), il n'y a pas de formation de liaison chimique.

➤ **L'adsorption chimique (chimisorption)**

C'est une adsorption qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals), avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des créations et des ruptures de liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. [58, 60]. La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- La non réversibilité.
- L'énergie d'interaction est forte (40 à 400 KJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques

2.2.2 Mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. [59]

- **diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- **diffusion interne** : cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- **réaction de surface** : elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide.
- **migration en surface** : elle traduit une diffusion des molécules adsorbées à la surface du solide.

2.2.3 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :
Surface spécifique, température, porosité, pH [60].

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [60].

- **La température**

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [60].

- **Le pH**

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [60].

2.2.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou par unité de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. En 1940 Brunnauer, Emmett et Teller (BET) [61,62] ont proposé cinq types d'isotherme qui sont représenté sur la figure (II.4). L'isotherme de type I est typique d'une adsorption en monocouche alors que les autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement.

- **Isotherme de type I :**

Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (diamètre inférieure à 25 Å) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

- **Isotherme de type II :**

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux (diamètre supérieure à 500 Å). Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au

remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

▪ **Isotherme de type III :**

Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface.

▪ **Isotherme de type IV :**

Ici, il y a remplissage de mésopores (15 et 1000 Å) et condensation capillaire dans les pores, par augmentation de la pression. il y'a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

▪ **Isotherme de type V :**

Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

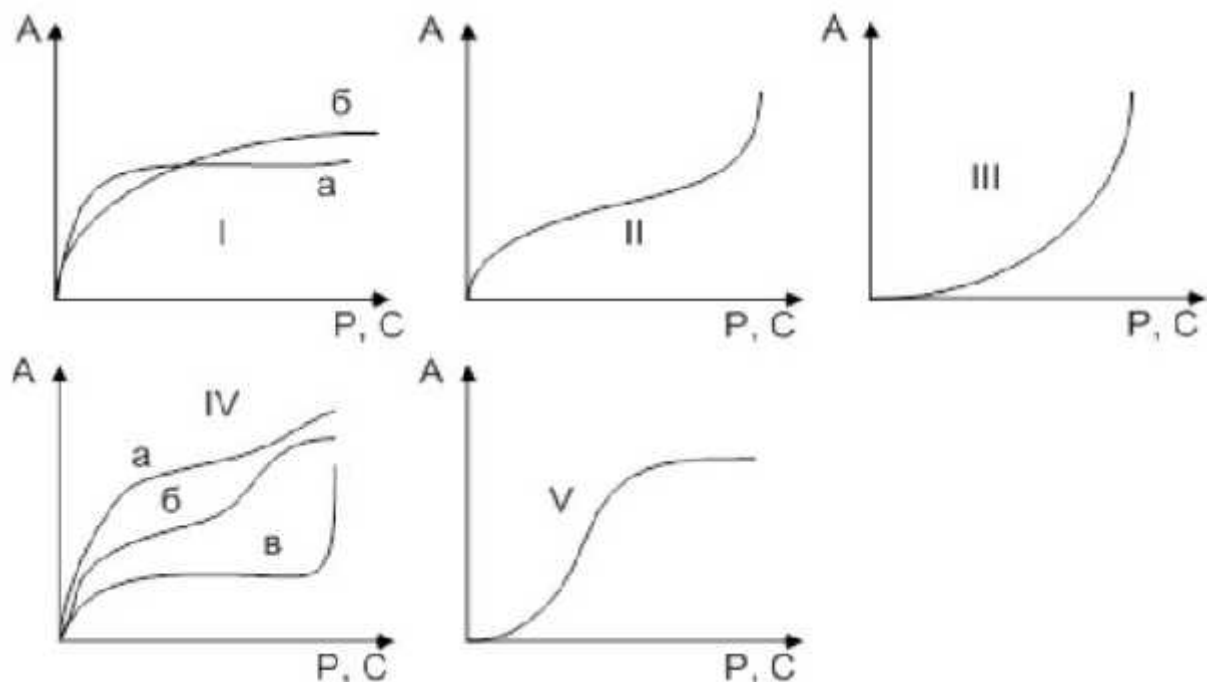


Figure 2.4 : les isothermes d'adsorption de 1 à V

2.2.5 Modélisation des isothermes

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante. Trois modèles les plus utilisés dans la littérature sont, les modèles de Langmuir, Freundlich et Elovitch.

➤ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [62] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Où : C_e (mg.L^{-1}) est la concentration du bore à l'équilibre, q_m (mg.g^{-1}) et q_e (mg.g^{-1}) sont les capacités d'adsorption maximale en monocouche et à l'équilibre respectivement et K_L (L.mg^{-1}) est la constante de Langmuir, constante d'équilibre qui indique l'affinité adsorbant-adsorbat.

L'utilisation ce modèle d'isotherme nécessite quelques restrictions :

- l'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (co-adsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
- l'adsorption est monocouche.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de
- particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre particules adsorbées).

➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est décrit ainsi [63]

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Ou C_e (mg.L^{-1}) et q_e (mg.g^{-1}) sont la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre respectivement, K_F est la constante de Freundlich et $(1/n)$ est une constante empirique liée à la nature de l'adsorbant.

On constate que cet isotherme ne prévoit pas de limite supérieure pour l'adsorption ce qui implique qu'il n'est pas applicable dans le domaine des taux de recouvrement élevés. [64]

➤ **Modèle d'Elovitch**

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique [65] [66]. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption.

La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation sous sa forme simplifiée :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

Où :

q_t : la concentration du soluté adsorbé au temps t (mg.g^{-1})

α : constante de vitesse initiale ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

β : constante d'adsorption (g.mg^{-1})

t : le temps d'adsorption

En portant q_t en fonction de $\ln t$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de α et β , respectivement.

➤ Modèle de Dubinin et Radushkevich

Les isothermes d'adsorption de type D.R. ont pour équation générale [67][68] :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad (6)$$

Où:

q_e : Concentration d'équilibre du bore dans la solution (mole.L^{-1}).

q_m : Concentration maximale du bore dans l'adsorbant (mole.g^{-1}).

K_{DR} : Coefficient d'activité ($\text{mole}^2 \text{J}^{-2}$).

ϵ : Polanyi potentiel (J mole^{-1}) calculé par la relation suivante :

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Où : R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température ($^{\circ}\text{K}$), C_e est la concentration du bore à l'équilibre (mole.L^{-1}).

L'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration du bore dans l'eau.

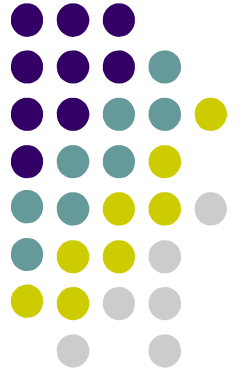
Polat [68] a étudié l'élimination du bore dans les eaux de mer par les cendres volatiles comme adsorbants. Il a examiné l'effet de certains facteurs, il a obtenu des abattements de 95%, mais l'inconvénient majeurs en empêchent l'utilisation : une cinétique très lente ($> 6\text{h}$).

Fuenta et al [69] ont étudié l'élimination du bore par adsorption en utilisant l'oxyde de magnésium. L'élimination croit avec l'augmentation du pH et présente un maximum d'adsorption entre un pH 9,5 et 10,5, où les borates prédominent, ils ont obtenu un taux de 95% d'élimination sous des conditions optimales. La cellulose a montré des capacités de rétention allant de 0,34 à 0,54 mg de bore/g de cellulose. Bien que la régénération du matériau soit aisée, ce procédé n'est pas utilisable dans la mesure où il est apparu une mauvaise stabilité de la cellulose (avec tendance à la

dissolution), ainsi qu'une mauvaise sélectivité par rapport au bore (compétition avec d'autres ions tels Mg^{+2} ou Ba^{2+} notamment).

Bouguerra [70] a étudié l'élimination du bore par l'adsorption sur l'alumine activée et par l'osmose inverse. Les taux d'élimination obtenus varient entre 40 % et 60% avec une quantité d'adsorbant de 0,8 et 5g respectivement. Si on ajoutant d'autres ions comme les nitrates l'adsorption du bore diminue. Avec le procédé l'osmose inverse le taux d'élimination du bore a atteint les 50%.

Il apparaît donc que les techniques conventionnelles d'élimination des micro-polluants, par ailleurs parfaitement maîtrisées, se révèlent peu efficaces dans le cas du bore.



Chapitre 3

Matériel et méthodes

Le Bore doit être éliminé afin de respecter les normes sanitaires en vigueur pour la consommation de consommation. Ce bore se trouve sous forme d'acide borique, acide faible, au pH de fonctionnement de l'osmose inverse (pH 6-7), le bore sous forme moléculaire H_3BO_3 n'est pas retenu par les membranes d'osmose inverse. Or des teneurs élevées en bore dans l'eau de consommation sont susceptibles de provoquer des problèmes de santé tels que des problèmes de développement du fœtus et une diminution de la fertilité.

Notre travail a pour objectif l'élimination du bore dans l'eau par deux techniques : l'électrocoagulation et l'adsorption. L'étude a été réalisée au sein de l'unité de recherche (URIE) sise à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Il se subdivise en deux parties : la première partie concerne l'élimination du bore par le procédé d'électrocoagulation. La deuxième partie s'intéressera à l'élimination du bore par adsorption sur charbon actif.

Le présent chapitre comporte la méthodologie générale suivie pour réaliser ces travaux de recherche et où le matériel ainsi que les réactifs utilisés sont présentés. Les méthodes d'analyses sont brièvement citées.

3.1 ELECTROCOAGULATION

3.1.1 Matériel

Les expériences ont été conduites dans un réacteur bipolaire conçu au laboratoire et schématisé sur la figure 3.1. Ce réacteur a été équipé aussi bien avec des électrodes en fer qu'en aluminium. Avant de procéder à l'électrolyse les électrodes subissent un polissage mécanique, un décapage chimique à la soude, un rinçage à l'eau distillée et un séchage. Le réacteur est rempli avec 1 litre La solution synthétique de bore préparée au laboratoire par une simple dissolution de l'acide borique H_3BO_3 (de Merck ©) dans de l'eau bi-distillée et ce aux concentrations adéquates à notre étude. La température de 25°C maintenue constante pendant toute l'expérience. Le courant est appliqué à l'aide d'un générateur de type Potentiostat/Intentiostat, série M10-SP.303E. la solution est ajustée avec du NaCl de pureté 99.6 %. (Cheminova, Espagne). le pH est ajusté avec des solutions de la soude NaOH . (Cheminova, Espagne) à 0,5 N ou l'acide chlorhydrique HCl (Merck®) à 0,5 N et à l'aide d'un pH mètre pH 211/ HANNA INSTRUMENTS. La solution synthétique de bore est injectée dans le réacteur électrochimique à l'aide d'une pompe de circulation : EHEIM type 1030 quifavorise l'homogénéisation du milieu pendant l'électrocoagulation.

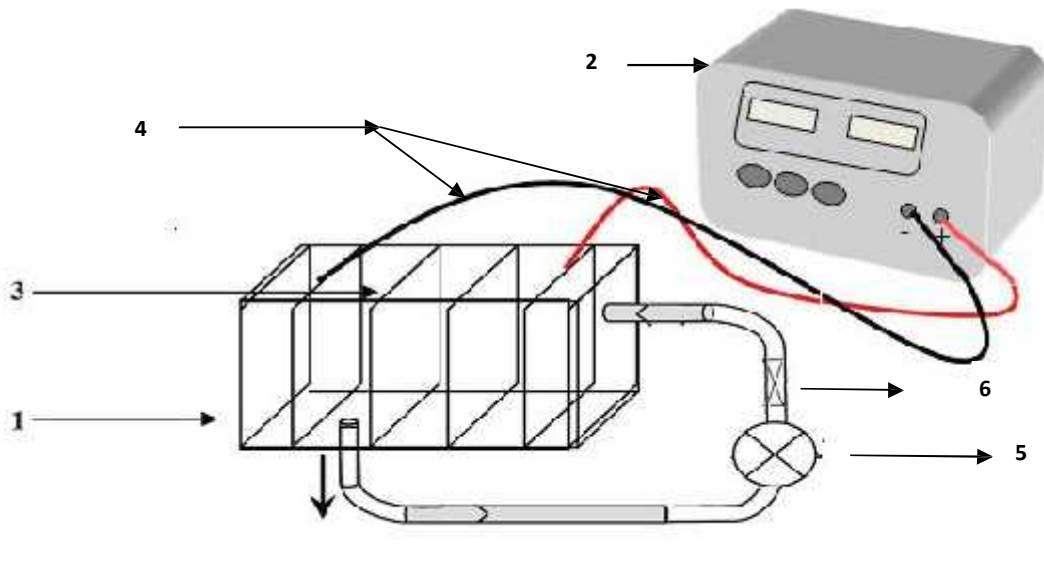


Figure 3.1: Montage du dispositif d'électrocoagulation.

- (1) Réacteur en plexiglas de dimensions $15 \times 12,5 \times 12 \text{ cm}^3$.
- (2) Générateur de courant électrique de type M10-SP.303E.
- (3) Electrodes en métal (fer ou aluminium).
- (4) Fils électriques de connexion.
- (5) Pompe EHEIM de type 1030 pour faire circuler et homogénéiser la solution (Mode Batch).
- (6) Vanne de régulation du débit et d'arrêt.

Les deux types électrodes utilisées dans nos travaux sont en aluminium de pureté de 99,5 % et en fer de pureté de 99,7%. Les dimensions de ces électrodes sont 9.5×4.9 (cm x cm) et d'une épaisseur de 0,5 mm. Ces électrodes sont installées parallèlement (figure 3.2), séparées par une distance (inter-électrodes) bien déterminée. Il est à noter du fait que nous avons opté pour le montage bipolaire il n'y a que les électrodes d'extrémités qui sont connectées aux deux bornes du générateur par des fils électriques. Enfin, tous les matériaux en contact avec le liquide à traiter sont des isolants électriques.

En effet, chaque bloc d'électrodes est muni d'une anode (-), d'une cathode (+) et de quatre électrodes bipolaires, aussi appelées électrodes sacrificielles. N'étant pas branchées au bloc d'alimentation, ces dernières se chargent d'elles-mêmes au passage du courant électrique produit entre l'anode et la cathode, par conséquent, chaque électrode sacrificielle est chargée positivement d'un bord et négativement de l'autre.

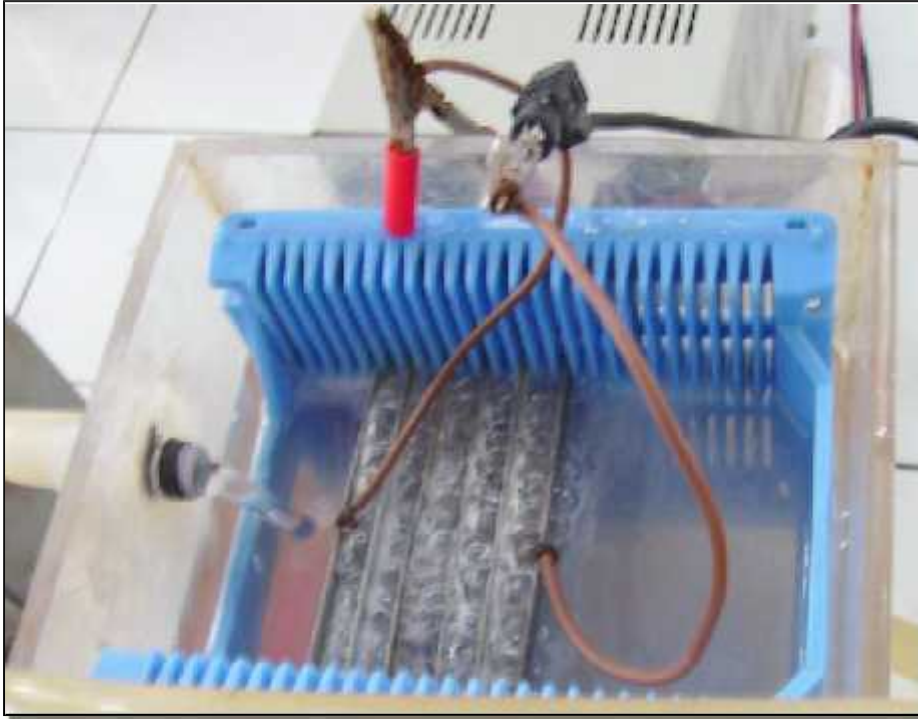


Figure 3.2 Disposition des électrodes en parallèle.

3.1.2 Application de l'électrocoagulation à l'effluent synthétique

L'électrocoagulation est une méthode physico-chimique qui dépend des paramètres opératoires suivants : le temps de l'électrocoagulation, pH, densité du courant, concentration initiale en bore, distance inter-électrodes, Le type d'électrodes et la concentration en NaCl.

- **Le temps de l'électrocoagulation** : Le temps de l'électrocoagulation est un des paramètres les plus significatifs
- **Le pH de la solution** : Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH- mètre «pH- mètre : pH 211/ HANNA INSTRUMENTS» muni d'une électrode en verre. Le pH- mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales. La gamme de pH utilisée dans nos expériences est la suivante (5-10). L'ajustement des solutions est réalisé soit avec de la soude (0,5N) pour les pHs basiques. Pour les pHs acides il a été utilisé de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,5N
- **Densité du courant** : la gamme des densités de courant utilisée varie de 2,5 à 6 mA/cm² débités par le générateur de tension.
- **La concentration initiale en bore** : les concentrations de bore de 10 à 30 mgL⁻¹ ont été testées lors de nos expériences.

- **La distance inter-électrodes** : quatre valeurs de distance entre les électrodes (0,5, 1, 1,5, 2 cm) ont été testées.
- **Le type d'électrodes** : nous avons utilisé deux types de matériaux : le fer et l'aluminium.
- **La concentration en électrolyte (NaCl)** : différentes concentrations en NaCl ont été étudiées. Ces concentrations sont : 0,5, 1 et 2,5 g.L⁻¹.
- **Le mode de connexion des électrodes** : nous avons utilisé deux modes de connexion, monopolaire et le bipolaire

Les échantillons sont prélevés en fonction du temps, filtrés ensuite analysés selon le protocole de dosage.

3.1.3 Méthode de dosage du bore

Le choix de la méthode est fonction de la teneur de l'eau en bore, les méthodes colorimétriques sont les plus utilisées pour le dosage du bore surtout aux faibles teneurs. La méthode à la curcumine qui consiste en une acidification et complexation du bore permettant une mesure de son absorption optique pour des concentrations de bore situées entre 0,4 et 5 mg.L⁻¹, alors que les autres méthodes telles que l'analyse spectrophotométrique avec la 1,1-dianthrimide ou avec l'azométhine-H pour des concentrations en bore variant de 0,01 mgL⁻¹ à 0,2 mgL⁻¹.

Dans cette étude, on a opté pour la méthode de Carmin développée par Cypres & Leherte (1954) et reprise par le Standard Methods (1992) [71,72,73] où le bore est complexé avec de l'acide carminique en présence d'acide sulfurique, pour des mesures photométriques et ce pour des teneurs bore variant de 0,1 à 10 mg.L⁻¹, qui se mesurent par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 585 nm. L'appareil utilisé dans notre cas est un spectrophotomètre SHIMADZU® mini 1240.

Le pourcentage d'élimination du bore est calculé par la relation suivante :

$$E\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (8)$$

C_i : Concentration initiale du bore (en mgL⁻¹) (avant traitement).

C_f : Concentration finale du bore (en mgL⁻¹) (après traitement).

Les échantillons sont passés au spectrophotomètre après une durée temporelle de complexation de 45 minutes.

3.2 ADSORPTION

L'effluent synthétique de cette partie a été préparé au laboratoire par simple dissolution de H_3BO_3 (acide borique) dans de l'eau distillée et ce aux concentrations choisies lors de notre étude.

Pour le déroulement de notre travail, on a utilisé le matériel et les réactifs ci-dessous :

3.2.1 Matériel :

Les essais d'adsorption sont effectués dans un Jar test de marque (WISESTIR - JT M6) à l'aide de béchers de 1L et à une température de $25^{\circ}C$, avec une agitation en continu et une vitesse contrôlée (figure 3.3).



Figure 3.3 : Le Tester (WISESTIR) - JT M6

3.2.3 Application de l'adsorption à l'effluent synthétique

Les essais d'adsorption sont effectués suivant un protocole comportant les étapes suivantes :

- Préparation de la solution mère à partir de l'acide borique H_3BO_3 (99%) de marque BIOCHEM. et conservées dans le réfrigérateur.
- Mise en contact d'un volume de 500 ml de solution borée et d'une masse d'adsorbant, ajustement éventuel du pH à l'aide de HCl (36%) (Merck ©) ou de NaOH (99,9%) (Merck ©).

- Laisser en contact pendant un temps programmé après une agitation continue (Jar Test).
- Séparation des phases solides et liquides par filtration après chaque prélèvement.
- Dilution du filtrat.
- Complexation avec une solution de l'acide carminique ($C_{22}H_{20}O_{13}$) : (90%) (Merck ©)

Le centrifugeât est analysé au spectrophotomètre UV/ Visible de marque SHIMADZU 1200 mini à la longueur d'onde de 585 nm. L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour le traitement des eaux, les autres paramètres étudiés sont :

- pH : une large plage de pH a été testée allant de 2 à 10. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude (0,5N) pour les pH basiques. Pour les pH acides, l'acide chlorhydrique (HCl) : 0,5N a été mis en contribution.
- la quantité d'adsorbant de charbon actif varie quant elle de 5 à 50g
- les concentrations initiales (C_0) des solutions en bore varient de 2 à 100 mgL^{-1} .
- L'effet de l'agitation

3.2.4 Analyse physico-chimiques du charbon actif

a) La teneur en humidité

C'est un rapport de masse exprimé en pourcentage, qui consiste à peser une quantité de 5g de charbon actif dans un creuset en céramique. Ensuite, on le fait sécher dans une étuve à une température de 110°C, jusqu'à ce que son poids reste constant. Une fois que cette masse ne varie plus, on le refroidit puis on le repese. Le taux d'humidité (H%) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{(M_1 - M_2)}{M_0} \times 100 \quad (9)$$

Où :

M_0 : la masse du creuset du CA utilisé en (g)

M_1 : la masse du creuset avant séchage (g)

M_2 : la masse du creuset rempli après séchage (g)

b) Le taux de cendres

Un échantillon de 0,5 g de charbon actif est séché dans une étuve à une température T° de 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four

réglé à une température T° de 650°C est maintenu pendant 3 heures. Après refroidissement à une température T° ambiante, on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendres (%C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M'1 - M'2)}{M_0} \times 100 \quad (10)$$

Où :

$M'1$: la masse initiale du CA utilisé en (g)

$M'2$: la masse du creuset avant carbonisation en (g)

M_0 : la masse du creuset après carbonisation en (g)

c) Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm, grâce à une solution d'iode, mesuré en [mg Iode/g CA]. Ce paramètre permet également de connaître le degré d'épuisement d'un CA en cours d'utilisation. Son mode opératoire, consiste à introduire dans un Bêcher de 100 ml, une masse $m = 0,2$ g de charbon préalablement séché à l'étuve à 110°C pendant 24 h.

On ajoute à la pipette 20 ml de la solution d'iode à 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 mn. On filtre le mélange sur papier filtre sans cendre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer. A partir de la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution ; soit V_{thio} le volume en ml de thiosulphate juste nécessaire. L'indice d'iode exprimé en mg/g est donné par la relation suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126,9) \cdot \frac{15}{10}}{m} \quad (11)$$

Où :

V_b : le volume titré de thiosulfate de sodium de l'essai à blanc (ml)

V_s : le volume titré de thiosulfate de sodium de l'essai avec adsorbant (ml)

N : normalité de thiosulfate de sodium en (eqL^{-1})

$126,9$: masse atomique d'iode

m : masse de l'adsorbant en (g)

3.2.5 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée.

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives)[61].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = [(C_0 - C_e)V] / m \quad (12)$$

Où :

C_0 : concentration du bore dans la solution à $t=0$ ($mg.L^{-1}$).

C_e : concentration du bore dans la solution à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

3.4 Modélisation de la cinétique

La cinétique présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale dans le traitement des eaux. Elle permet, de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques, de tester des hypothèses, de dessiner de nouvelles conditions expérimentales et d'optimiser les protocoles. La cinétique, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante ; divers modèles cinétiques sont proposés.

3.4.1 Cinétique du pseudo premier ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique pseudo premier ordre est la plus utilisée est décrite par l'équation suivante [74] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (17)$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté éliminés à l'équilibre et à un instant t , k est constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La linéarisation de l'équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t et permet d'atteindre les constantes q_e et k_1 la forme intégrée de l'équation (18) est :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (18)$$

q_e et k_1 sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t respectivement dans une première démarche on suppose que notre modèle obéit à un modèle d'ordre 1, si l'étude statistique confirme notre choix donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié sinon on passera à un modèle d'ordre 2.

3.4.2 Cinétique du pseudo -second ordre

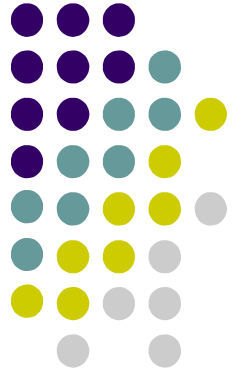
L'équation différentielle qui régit la cinétique pseudo second ordre est la plus utilisée est décrite par l'équation suivante [74] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

Ou k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante d'adsorption correspondante au modèle du pseudo second ordre. La linéarisation de l'équation (19) est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t et permet d'atteindre les constantes q_e et k_2 .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

q_e et k_2 sont déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite t/q_t en fonction de t .



Chapitre 4

Résultats et discussions

Le dessalement est un procédé de traitement des eaux de mer, qui réduit la concentration de bore à moins de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. Pour avoir une qualité d'eau de consommation qui obéit à la norme de l'OMS ($0,3 \text{ mgL}^{-1}$), on a recours à un passage additionnel, qui consomme une énergie supplémentaire, et qui va diminuer la durée de vie des membranes. Pour faire face à ce problème de bore et afin d'augmenter l'efficacité des procédés de dessalement, on remplace ce deuxième passage par d'autres technologies telle l'électrocoagulation ou l'adsorption.

4.1 ELIMINATION DU BORE PAR ELECTROCOAGULATION

L'objectif de ce chapitre est l'étude des paramètres expérimentaux du procédé d'élimination du bore par électrocoagulation tel que le pH, la densité de courant, la teneur initiale du bore, la distance inter-électrode. Nous avons travaillé essentiellement sur des solutions dopées préparées synthétiquement par dissolution de l'acide borique dans l'eau bi-distillée.

4.1.1 Effet du temps de l'électrocoagulation

Le temps de l'électrocoagulation est un des paramètres les plus significatifs et considéré comme très important influent sur l'efficacité du traitement électrochimique. Cependant, le temps nécessaire, représente le temps minimal pour lequel la teneur en bore ait atteint la norme. Ce qui devrait aussi correspondre à la détermination du taux de production optimale des ions Al^{3+} produites à partir de la dissolution des électrodes en aluminium nécessaire à une floculation optimale du polluant.

Le rendement d'élimination des polluants dépend directement de la concentration en hydroxyde et des ions métalliques produits aux électrodes: Pendant le traitement, l'électrode positive subit des réactions anodiques. Les ions libérés neutralisent les charges des particules des polluants et de ce fait la coagulation est initiée et la production des ions hydroxydes se fait tant que le traitement d'électrocoagulation dure.

En conséquence, d'après la figure 4.1, on observe qu'avec l'évolution temporelle du traitement par l'électrocoagulation par des électrodes en aluminium, l'efficacité de l'élimination du bore augmente. En effet, un temps de l'électrocoagulation de 5 à 150 min permet d'obtenir une baisse de la concentration du Bore de 10 à $1,74 \text{ mgL}^{-1}$. Au delà de 150 minute la concentration en bore reste constante. Il est à noter, sous les conditions opératoires suivies, que l'objectif d'atteindre la valeur recommandée par l'OMS ($0,3 \text{ mg.L}^{-1}$) n'a pas été atteint.

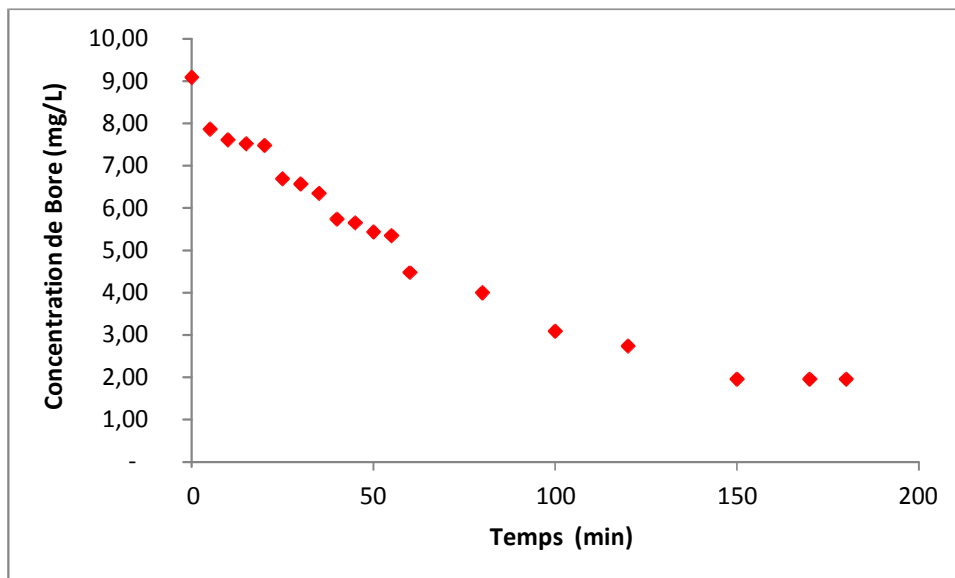


Figure 4.1 : Evolution de la concentration du Bore en fonction de la durée de traitement

(Electrodes = Al, $I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6$)

4.1.2 Etude de la nature de l'électrode

Il a été établi que la nature de l'électrode joue un rôle important dans le processus électrolytique [75].

Dans le cas de notre étude, nous avons testé l'effet de deux types d'électrodes, à savoir l'aluminium et le fer. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 4.2, 4.3.

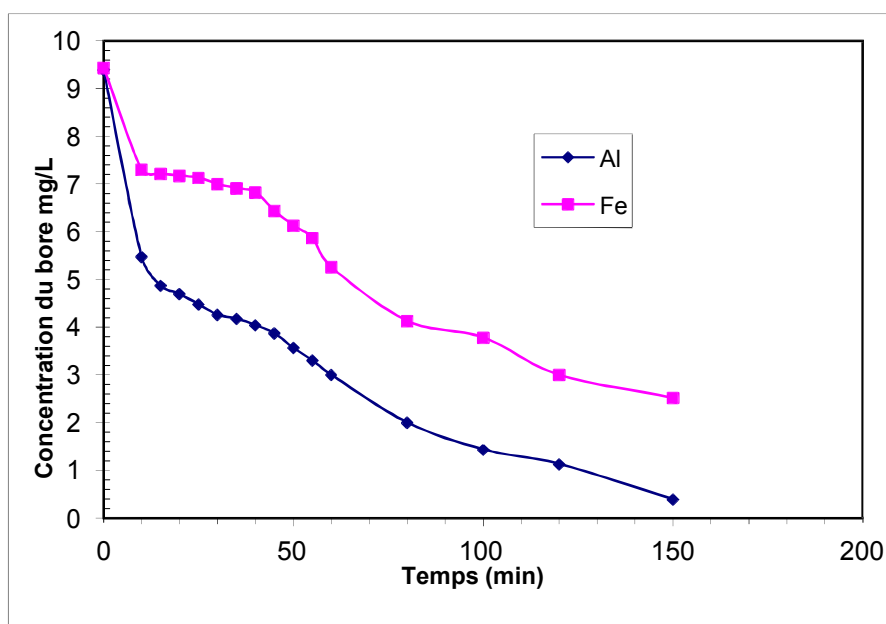


Figure 4.2 : Cinétique de l'élimination de la concentration du Bore

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$)

Sur la figure 4.2, il apparaît clairement que l'aluminium favorise mieux l'élimination du Bore par procédé ECB par rapport au fer. L'amélioration des taux d'abattement étant de 23%. Les rendements optimaux sont respectivement 73 % et 96 % pour des électrodes de fer et d'aluminium à 150 minutes (figure 4.3). L'avantage d'utilisation d'aluminium par rapport au fer peut être expliqué comme il suit: Les floccs amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ dits « *sweep floccs* » fraîchement formés ont de larges surfaces qui sont bénéfiques pour une adsorption rapide des composés solubles et le piégeage des particules colloïdales.

De plus une production en excès de Fe (II) et Fe (III) durant l'électrolyse, ces espèces donnent une coloration spécifique (noirâtre) de la solution. Les mécanismes qui sont intervenus lors du traitement par EC selon la nature des électrodes utilisées :

a. Electrodes en aluminium

Sous l'action du courant électrique, il se produit des réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode :

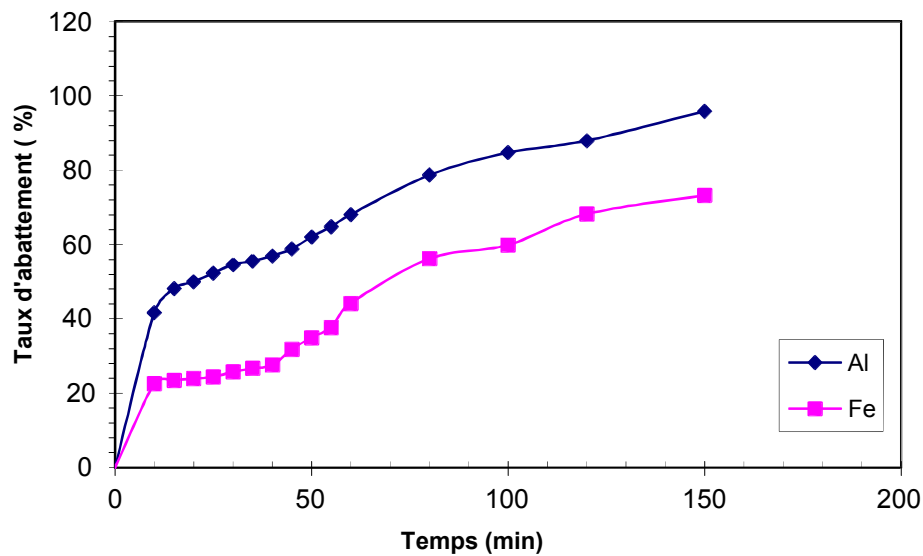


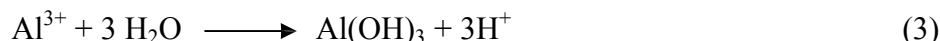
Figure 4.3 Evolution du Taux d'élimination du bore en fonction du temps

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$)

- à l'anode : $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^-$ (1)
- à la cathode : $3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ e}^- \longrightarrow 3/2 \text{ H}_2 + 3\text{OH}^-$ (2)

Les ions Al^{3+} et OH^- générés par les réactions (1) et (2) vont réagir pour former des espèces monomériques variées telles que : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, et des espèces

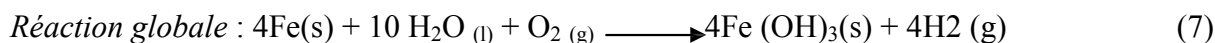
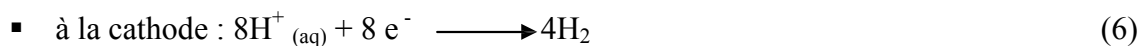
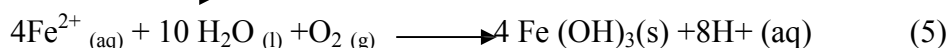
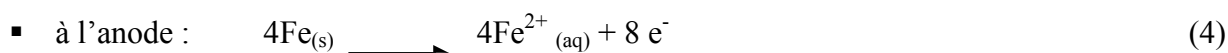
polymériques telles que : $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, qui se transforment enfin en $\text{Al}(\text{OH})_3$ suivant des cinétiques de précipitation complexes :



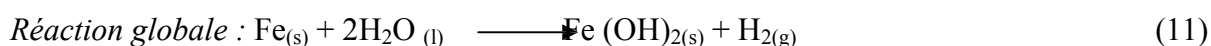
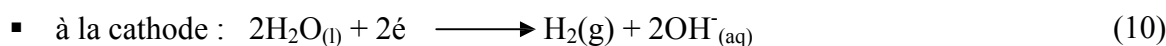
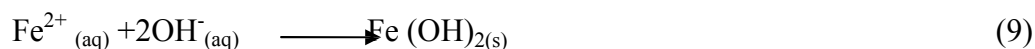
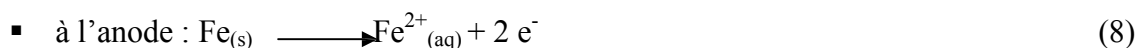
b. Electrodes en fer

Deux mécanismes ont été proposés [75] :

Mécanisme 1 :



Mécanisme 2:



Durant l'électrocoagulation avec le fer, différentes espèces peuvent se former, telles que : FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, qui se transforment finalement en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [17].

4.1.3 Evolution du pH initial

Le pH initial de la solution est l'un des facteurs importants qui affecte la performance du processus électrochimique. Vu l'importance du pH dans la formation des espèces complexes du bore ainsi que des hydroxydes d'aluminium, l'influence du pH initial sur le taux d'élimination du bore a été étudiée. Ainsi, nous avons fait varier le pH entre 5 et 10 par ajout de solutions d'acide chlorhydrique (HCl 0,5N) ou de la soude (NaOH 0,5N) à la solution synthétique en maintenant tous les autres paramètres constants aux valeurs suivantes : concentration du bore (9 mgL^{-1}), densité

de courant ($I = 6 \text{ mA/cm}^2$), distance entre les électrodes ($d_i = 0,5\text{cm}$), concentration de NaCl ($[\text{NaCl}] = 1\text{g.L}^{-1}$) et nombre d'électrodes ($n = 6$).

Les résultats obtenus sont représentés sur les graphes des figures (4.4 et 4.5). Ces graphes montrent que les meilleurs pH favorisant l'élimination du Bore se situent à des pH légèrement basiques. En effet nous observons un abattement rapide et plus prononcé durant la première heure de traitement correspondant à pH 8 comparativement aux autres valeurs de pH étudiées. Cette allure laisse entrevoir que la cinétique d'élimination du bore la plus rapide est obtenue pour des valeurs de pH légèrement basiques au voisinage de 8.

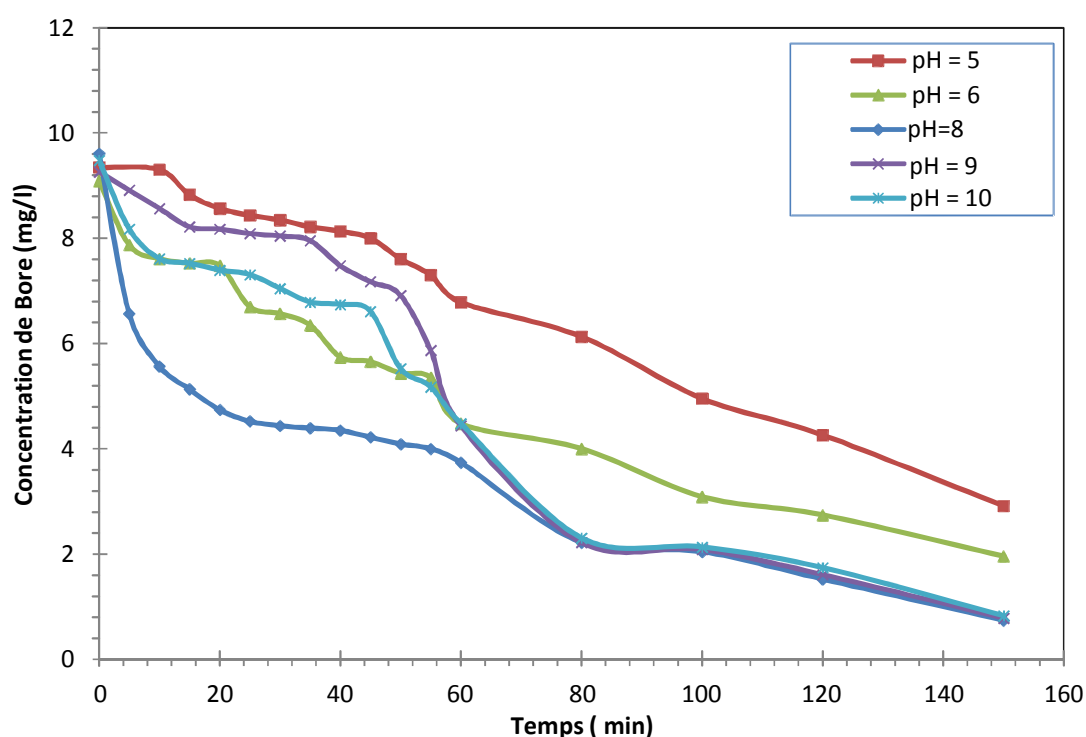


Figure 4.4 : Evolution de la concentration du Bore en fonction de la durée de traitement.

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 150 \text{ min}$)

Par ailleurs, ces résultats montrent, que les traitements à pH basique (au delà d'un pH 8) sont les plus indiqués à l'élimination du bore par ce procédé. En effet, l'élimination maximale (92%) est atteinte dans ce domaine de pH et ce pour une durée de traitement correspondante de 150 minutes. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la majorité des espèces de coagulant d'aluminium sont formés à un intervalle de pH allant de $\text{pH} = 7$ à $11,7$ figures (4.6). Le complexe majeur qui est formé à cette acidité est du à la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$, élément actif de l'électrocoagulation, et moins soluble dans ce domaine de pH.

De plus si nous considérons qu'une bonne efficacité se traduit par un taux et une vitesse élevée d'élimination, selon lesquels l'efficacité d'élimination du Bore augmente avec le pH jusqu'à une valeur 8 puis diminue progressivement au-delà de cette valeur.

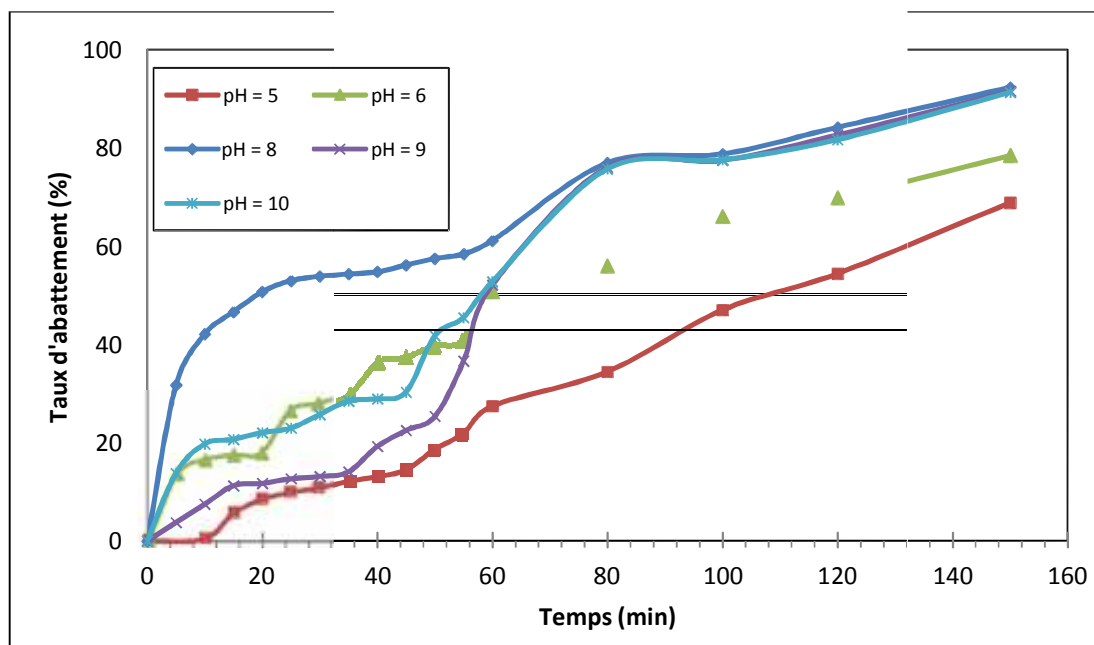


Figure 4.5 : Evolution du taux d'élimination du bore en fonction du temps

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $[B] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $d_i = 0.5 \text{ cm}$)

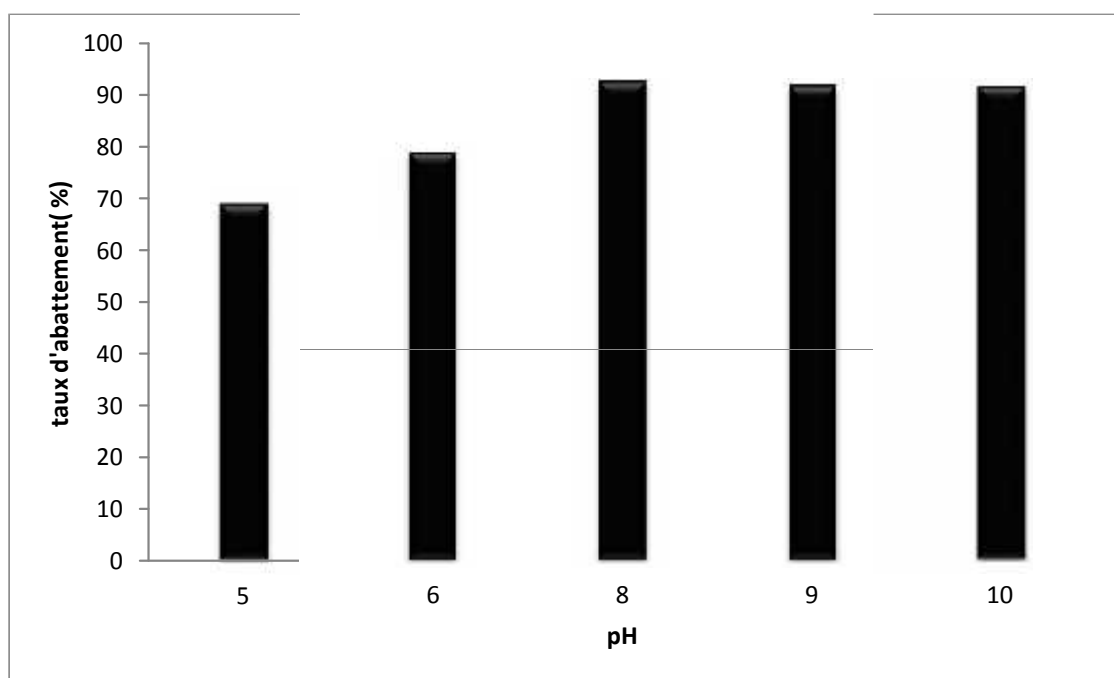


Figure 4.6 : Variation du taux d'élimination du bore en fonction du pH.

(Temps = 150 min, $I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $[B] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $d_i = 0.5 \text{ cm}$.)

Nous nous sommes intéressés également à l'évolution temporelle du pH final au cours du traitement d'électrocoagulation bipolaire et ce pour tous les essais réalisés à des pH initiaux différents (Nous rappelons que les mêmes conditions opératoires citées précédemment ont été reconduites).

Sur la figure 4.7 nous avons reporté uniquement les valeurs des pH finaux atteints en fonction des pH initiaux des solutions traitées. On remarque une augmentation continue du pH final avec des pH initiaux croissants. Il est intéressant de noter que cette augmentation obéit, à une loi linéaire avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ($R^2 = 0,98$), de pente 0,775.

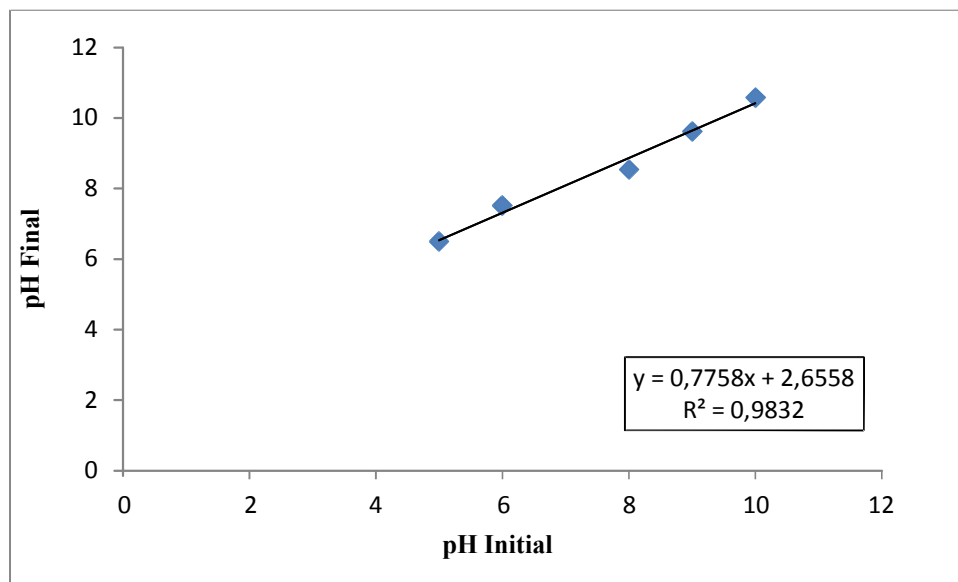


Figure 4.7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial de la solution

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $N = 6$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{B}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 150 \text{ min}$)

Notons qu'une solution de pH final neutre est obtenue pour un pH initial de la solution traitée égal à 6. Ce constat corrobore les résultats rapportés par Mollah et al [45]. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'augmentation du pH au cours du traitement. Nous pouvons citer entre autres :

- Une augmentation d'ions hydroxydes (OH^-) par rapport aux protons (H^+) lors l'électrocoagulation [76] ;
- Les ions borates et Al^{3+} qui se forment aussi à ce pH.

Ainsi, pour la suite de nos travaux et concernant l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur l'élimination du bore, la valeur de pH égale à 8 a été retenue.

4.1.4 Effet de la densité de courant

La densité du courant est un paramètre critique sur l'électrocoagulation, étant donné qu'il est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement [75, 77]. L'effet de la densité du courant sur l'élimination du Bore a été évalué en répétant le même essai avec les mêmes conditions opératoires mais avec des intensités différentes. L'intensité appliquée varie entre 2,5, 4,2, 5 et 6 mA /cm².

Afin d'évaluer l'effet de ce paramètre, une série d'expériences est mise en œuvre avec 6 électrodes avec une distance inter-électrode de 0,5cm, une concentration de NaCl de 1,0 mg.L⁻¹ et un pH initial égal à 8 (pH=8). La figure (4.8) montre l'évolution du taux d'abattement du Bore en fonction des différentes densités de courant pendant 150 minutes d'électrolyse.

L'analyse spectrophotométrique des filtrats des échantillons prélevés au cours du procédé de traitement par ECB dans les différentes conditions, donnent les résultats qui sont représentés sur les figures 4.8 et 4.9 exprimés par les pourcentages d'élimination du Bore de la solution synthétique en fonction du temps de traitement.

Ce taux d'abattement augmente avec l'augmentation des densités de courant et il atteint le taux le plus élevé (92%) après une durée de 150mn et une densité de courant de 6 mA/cm². A des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'Aluminium augmente, d'où résulte une grande quantité de précipité et élimination des espèces. De plus le taux de génération de bulles augmente et leur taille diminue avec l'augmentation de densité de courant. Ces deux tendances sont bénéfiques du point de vue élimination du Bore par flottation H₂ [20].

A la lecture du graphe de la figure (4.10), il apparaît que l'application de valeurs de la densité de courant croissante améliore le taux d'élimination du Bore. En effet, on constate que la densité de courant plus élevée est de 6 mA/cm² dans nos conditions opératoires, ce résultat nous a permis de retenir cette valeur pour la suite de notre étude.

Le taux d'abattement du Bore correspondant à cette intensité du courant est de 92 % (figure 4.10). Ces résultats obtenus sont similaires à ceux présentés par Yilmaz et al. [18].

Ce taux d'abattement augmente avec l'augmentation des densités de courant et il atteint le taux le plus élevé (92%) après une durée de 150mn et une densité de courant de 6 mA/cm². A des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'Aluminium augmente, d'où résulte une grande quantité de précipité et élimination des espèces. De plus le taux de génération de bulles

augmente et leur taille diminue avec l'augmentation de densité de courant. Ces deux tendances sont bénéfiques du point de vue élimination du Bore par flottation H₂.

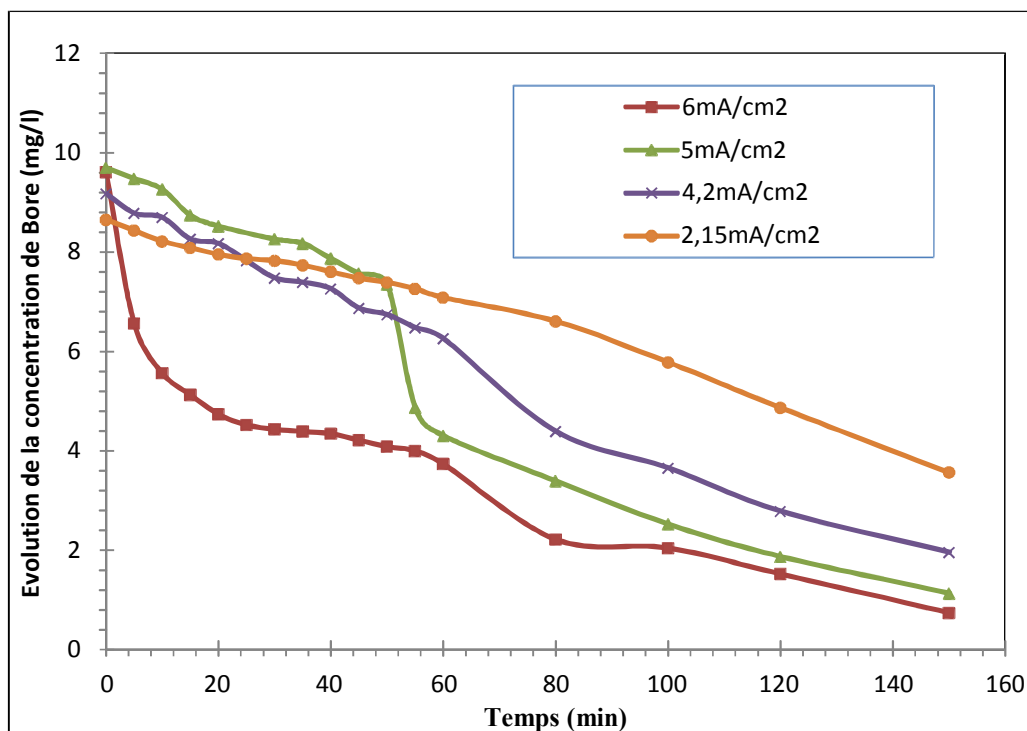


Figure 4.8 : Cinétique de l'élimination du Bore

(n = 6, di = 0,5 cm, [NaCl] = 1 g.L⁻¹, [B] = 9mg.L⁻¹, pH = 8)

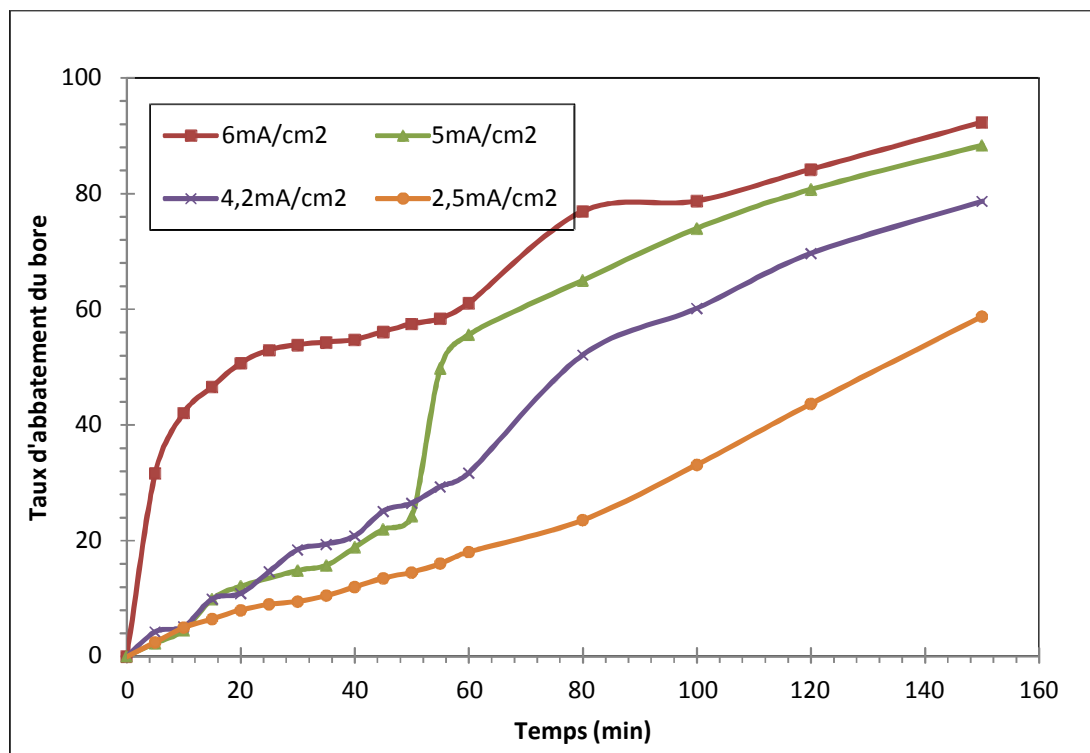


Figure : 4.9 Taux d'élimination du bore en fonction du temps

(n = 6, di = 0,5 cm, [NaCl] = 1 g.L⁻¹, [B] = 9 mg.L⁻¹, pH = 8)

Labanowsky [43], montre que la quantité d'ions métalliques dissoute par oxydation

anodique est proportionnelle à l'intensité appliquée et à la durée d'électrolyse ; ce qui vient conforter les résultats de nos travaux.

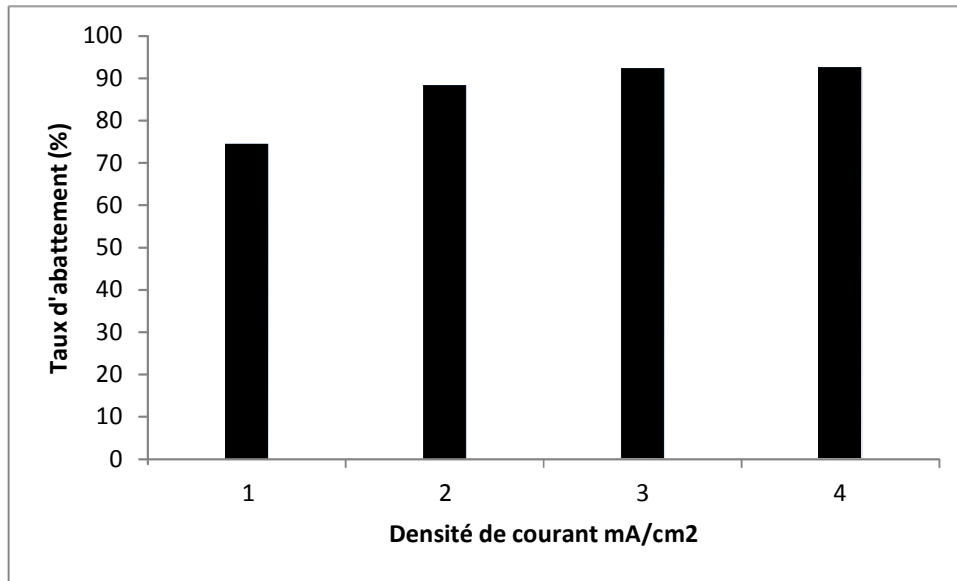


Figure 4.10 : Taux d'élimination du Bore en fonction de la densité du courant

($n = 6$, $d_i = 0,5$ cm, $[\text{NaCl}] = 1$ g.L⁻¹, $[\text{B}] = 9$ mg.L⁻¹, pH = 8. $t = 150$ min)

4.1.5 Influence de la teneur initiale du bore

Comme la concentration initiale conditionne le choix et la performance du procédé de traitement, nous nous sommes proposé d'étudier l'effet de la concentration initiale du Bore sur l'élimination de ce dernier par le procédé ECB. Pour cela, nous avons effectué 03 essais différents à des concentrations initiales du Bore de 10, 15 et 30 mg.L⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.11 et 4.12.

D'après les résultats, on constate que quelque soit la concentration initiale en Bore utilisée, notre système répond efficacement quant à la réduction de la teneur en bore, et cela quelque soit la concentration en bore comprise entre 10 et 30 mg.L⁻¹. En effet les taux d'abattement du même ordre de grandeur (88% à 92 %) soient obtenus dans ce domaine de concentration en bore (figure 4.13).

En conclusion, nous pouvons affirmer que le système mis en place permet d'atteindre des objectifs de réduction de la teneur en bore à des taux normalisées et que des taux très substantiels en rendement sont obtenus pour des concentrations inférieures à 15 mg.L⁻¹ en bore utilisé, concentration d'ailleurs rarement atteinte dans les cas réels.

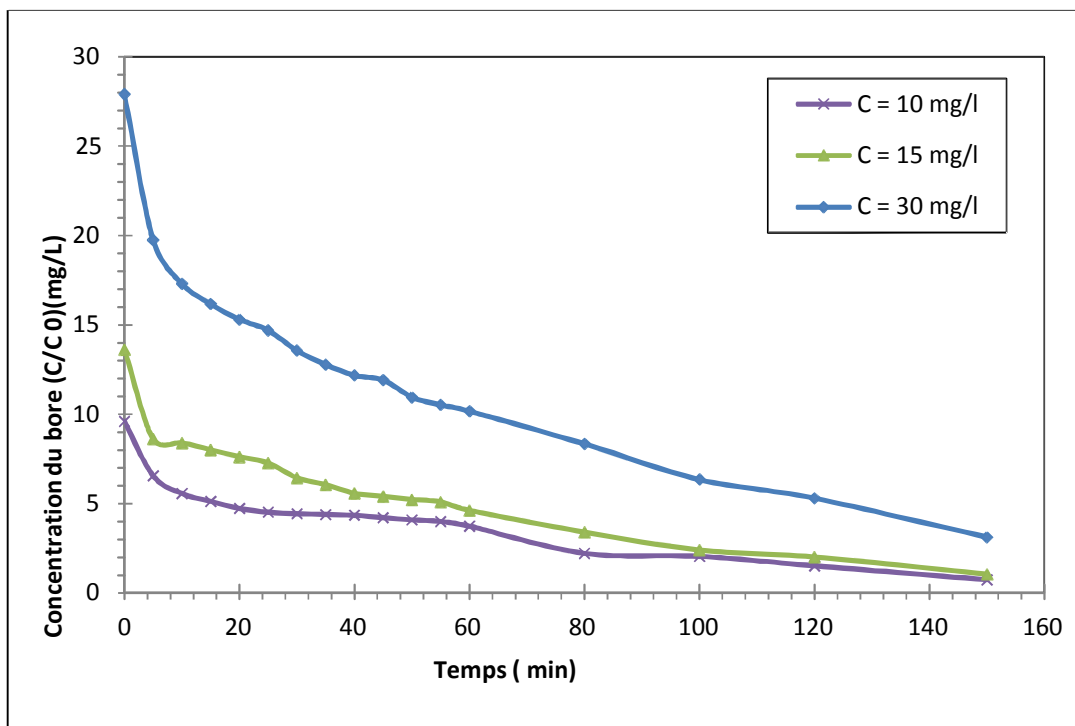


Figure 4.11 : Cinétique de l'élimination du Bore

($I = 6\text{mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5\text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1\text{ g/l}$, $\text{pH} = 8$)

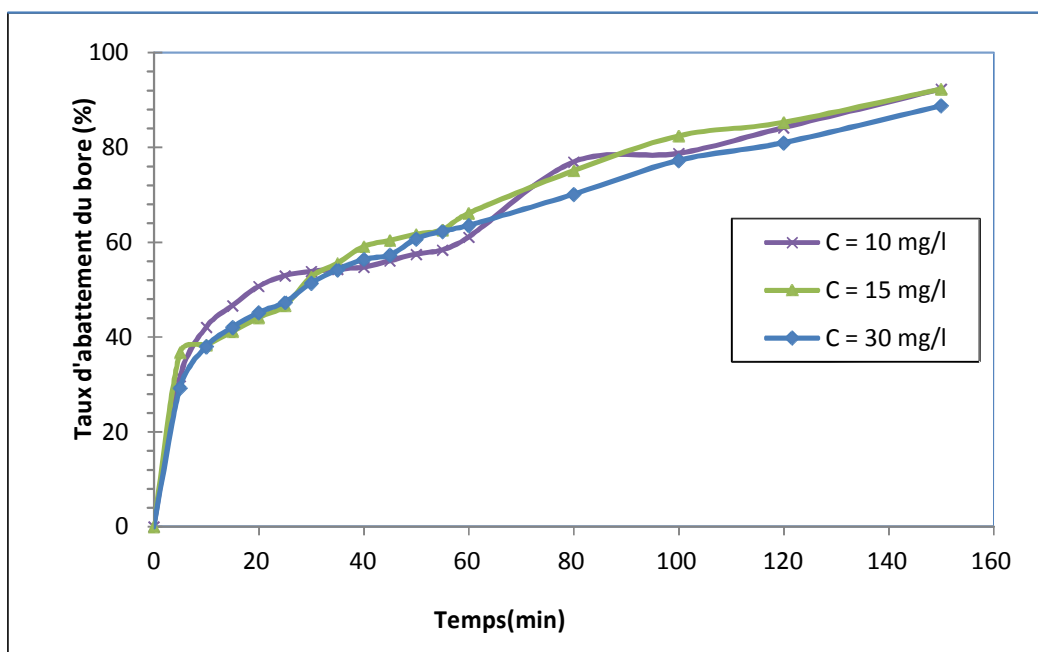


Figure 4.12 : Taux d'élimination du bore en fonction du temps

($I = 6\text{mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5\text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1\text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8$)

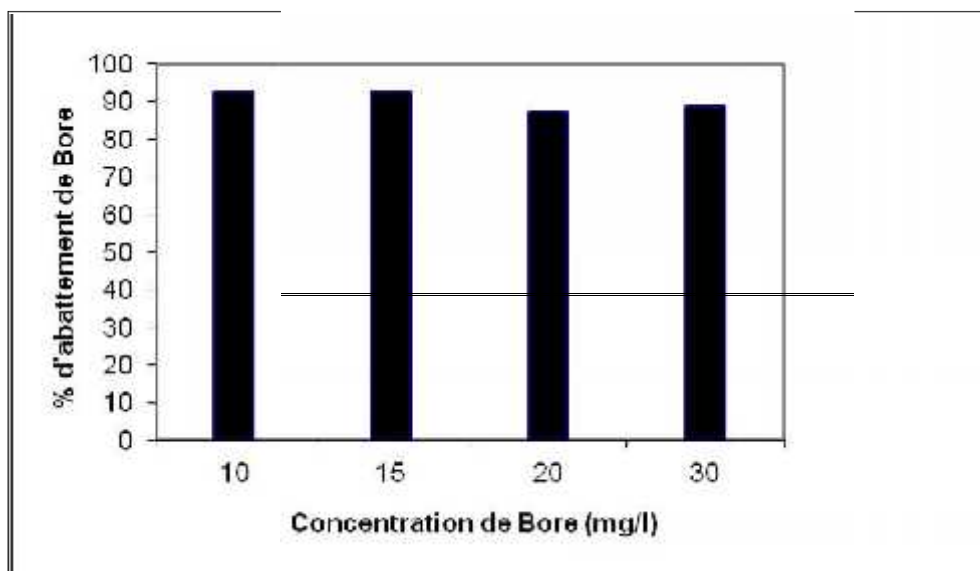


Figure 4.13 : Taux d'élimination du Bore en fonction de sa concentration initiale.

($I = 6\text{mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5\text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1\text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8$)

IV.1.6 Influence de la distance inter-électrode

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur l'élimination du Bore par procédé ECB, nous avons réalisé des essais avec différentes distances inter-électrodes (de 0,5 à 2 cm) tout en fixant les autres paramètres. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 4.14 et 4.15.

Le taux d'élimination du bore varie en fonction de la distance inter-électrode. Il semblerait que des distances supérieures à la distance inter-électrodes de 0,5 cm engendreraient des effets négatifs sur les cinétiques d'élimination du Bore. De plus, nous remarquons un abattement plus rapide et plus prononcé dès le début de la réaction pour des distances entre 1,5cm et 0,5cm, nous obtenons ainsi des taux d'élimination de 90 à 92 % à des distances de 1 et 0,5 cm respectivement, par contre dans le cas des grandes distances inter-électrodes 2cm le taux est de 75% d'élimination du Bore n'est atteint que très tardivement (150 min). L'augmentation de la distance inter-électrodes induit une résistance ohmique plus importante. Pour opérer à la densité de courant 6 mA/cm^2 , il faudra appliquer un potentiel plus élevé. A ces potentiels, à la cathode il y'aura, formation de bulles d'hydrogène qui vont accroître considérablement la résistance ohmique de la solution à traiter au fur et à mesure de l'expérience. 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 un court circuit.

Daneshvar et al [46] avancent l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la distance inter-électrodes, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes. Yilmaz et al [50], à une distance inter-électrode de 0,5 cm, sont arrivés à des taux d'élimination du Bore de 95%.

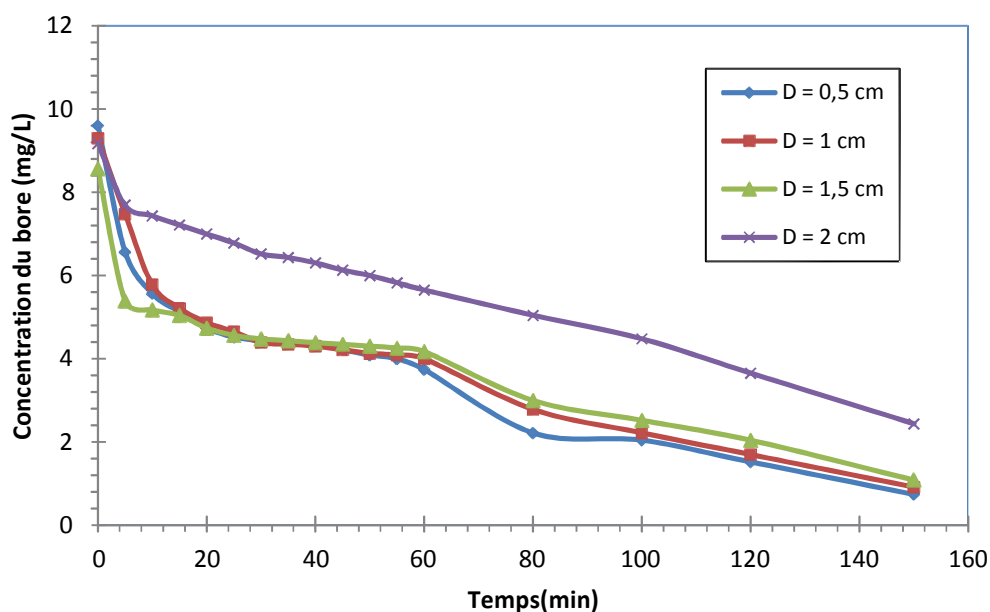


Figure 4.14 : Cinétique de l'élimination du Bore pour différentes distances inter-électrodes ($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$)

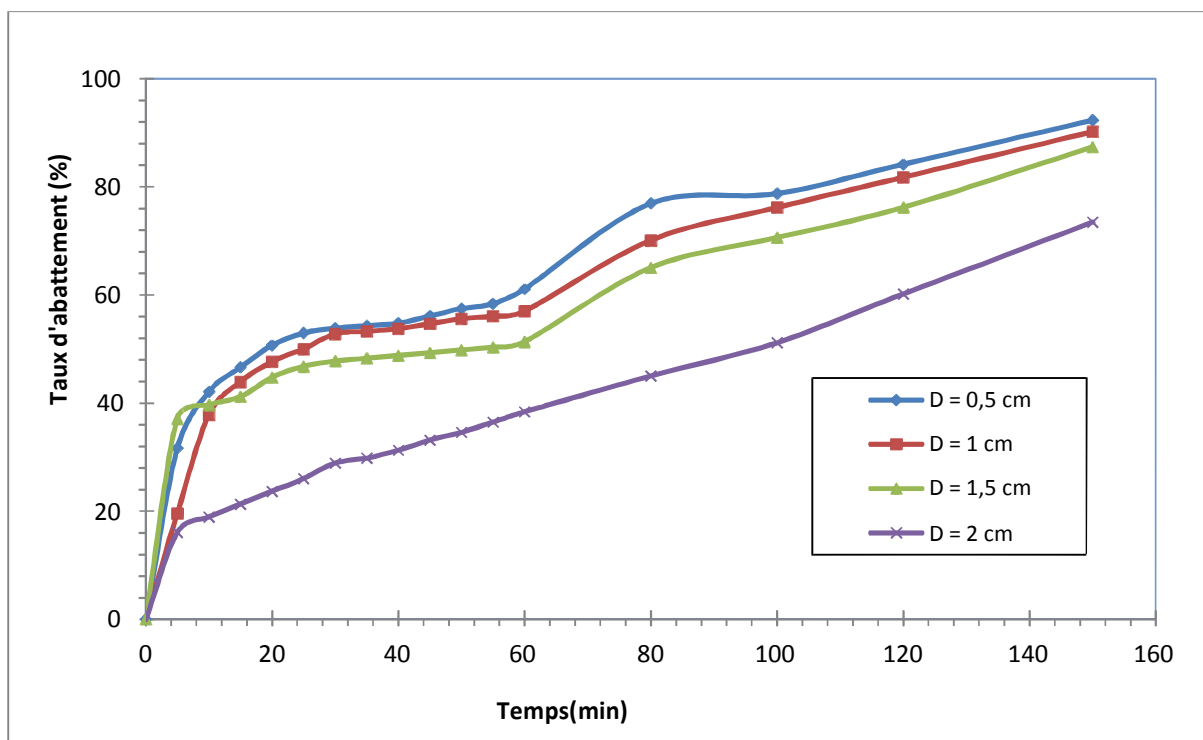


Figure 4.15: Evolution du taux d'élimination en fonction du temps de traitement ($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$)

4.1.7 Influence de la concentration en NaCl

L'un des principaux facteurs influençant le traitement d'une solution par la technique d'EC est la conductivité de la solution elle-même. La conductivité peut être modifiée par utilisation d'un sel (électrolyte) ; dans le cas de notre étude nous avons utilisé le chlorure de sodium (NaCl) pour cet objectif. Ainsi, l'influence du sel a été étudiée en faisant varier la concentration dans les solutions contenant du Bore ; les autres paramètres ont été maintenus constants à savoir :

- ❖ La concentration initiale du Bore 9 mg.L^{-1} ;
- ❖ Densité de courant 6 mA/cm^2 ;
- ❖ Le type d'électrodes (Aluminium) ;
- ❖ Le nombre d'électrodes 6 (ECB) ;
- ❖ La distance inter-électrodes $0,5 \text{ cm}$;
- ❖ Le pH de la solution ($\text{pH} = 8,0$).

Nous avons effectué une série d'essais avec des concentrations en NaCl de $0,5$ à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, les résultats sont représentés sur les figures 4.16 et 4.17.

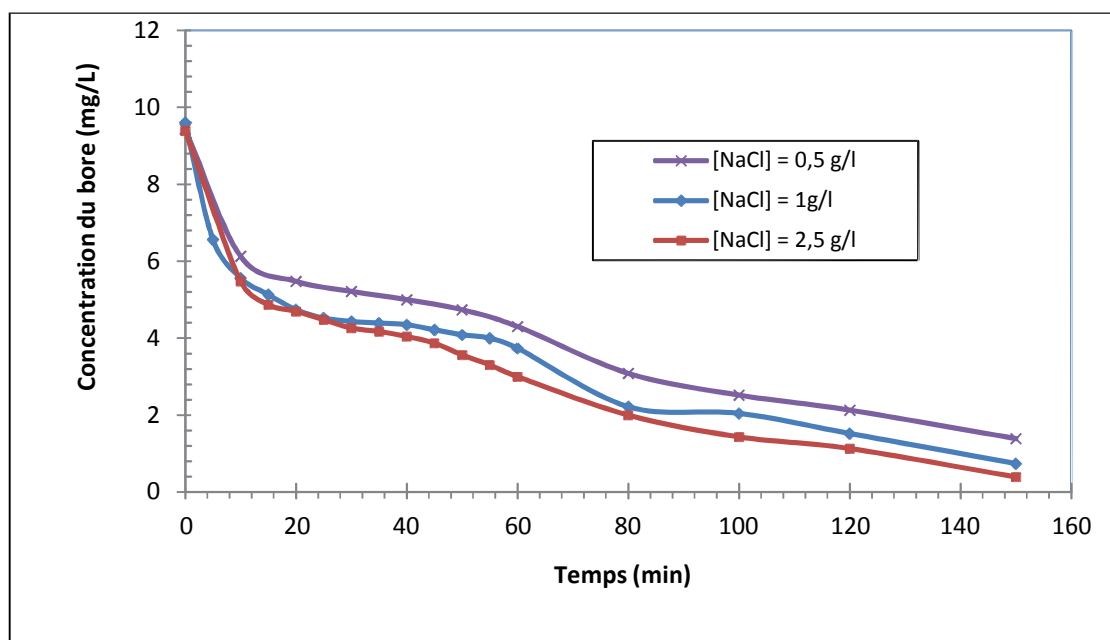


Figure 4.16 : Cinétique de l'élimination du Bore

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[B] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$)

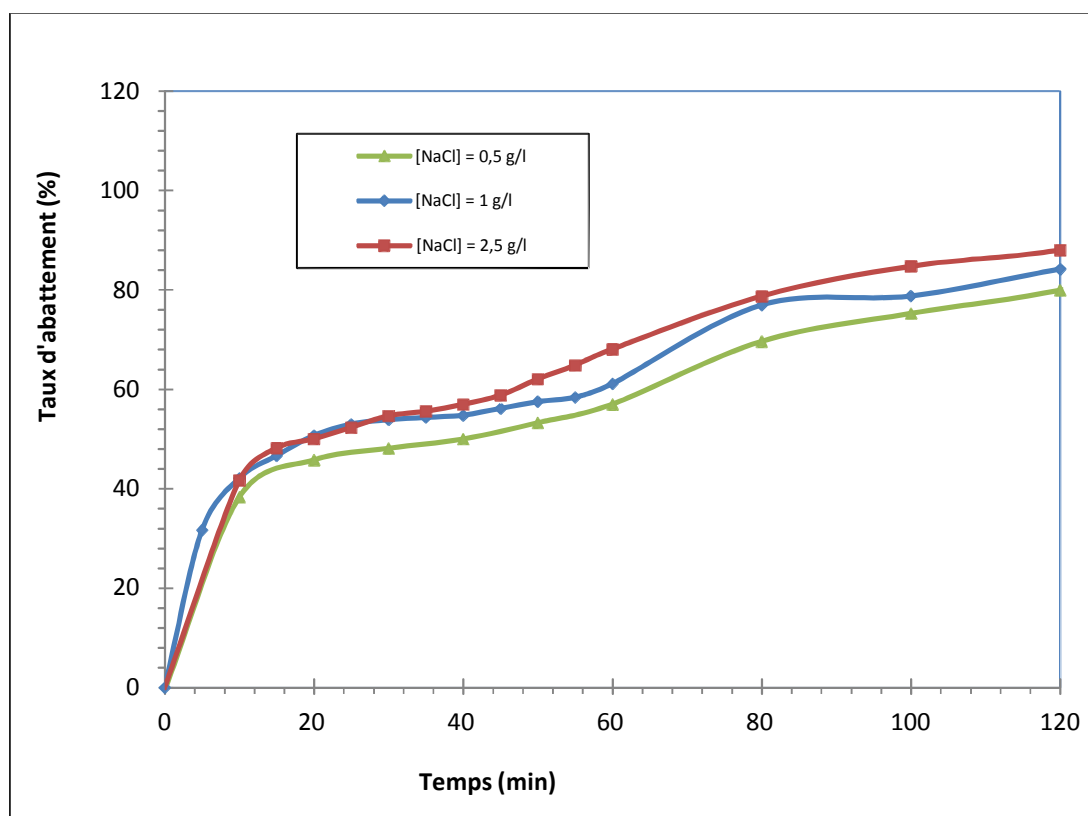


Figure 4.17: Evolution du temps d'élimination du bore en fonction du temps

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$)

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'augmentation de la concentration du sel dans le milieu, entraîne des variations dans la cinétique de l'élimination du Bore, plus la concentration du sel augmente plus l'élimination du bore augmente. En effet avec une concentration en sel de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ la concentration du bore atteint $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$.

Différents rendements ont été obtenus en fin d'expérience (150 minutes) en opérant avec une variation de concentration de NaCl (salinité) de $0,5$ à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Le taux de 96 %, qui représente le rendement le plus élevé est atteint au bout de 150 minutes pour une concentration la plus élevée de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Des effets similaires de l'amélioration d'élimination des polluants par augmentation de la conductivité par l'ajout du sel ont été rapportés par différents auteurs [77- 81].

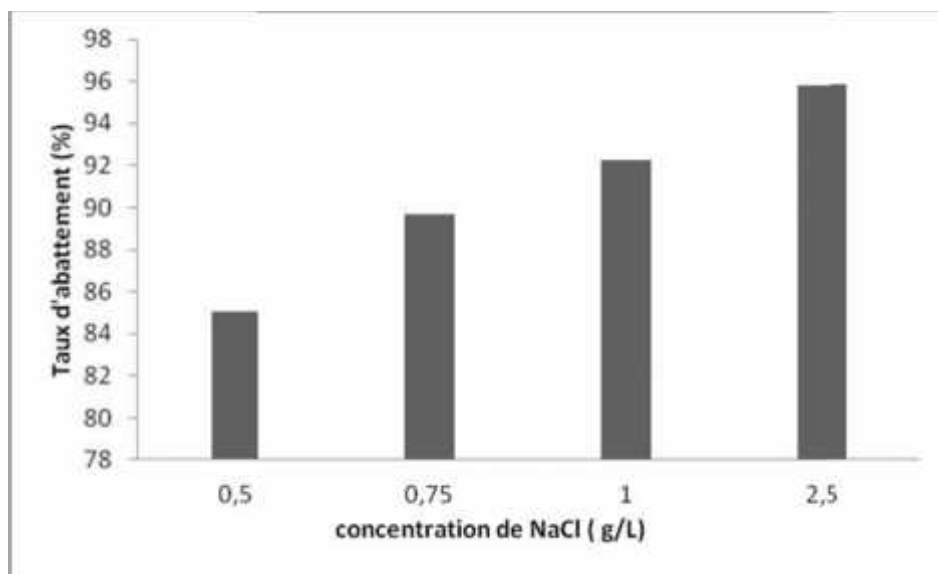


Figure 4.18 : Taux d'abattement du Bore en fonction de la concentration en NaCl.

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ $d_i = 0,5 \text{ cm}$)

4.1.8 Influence de la quantité du métal (Aluminium) dissoute

La quantité de matière dissoute de l'électrode pendant la durée de l'électrocoagulation dépend essentiellement du courant et du temps de l'électrolyse par la formule de Faraday [76].

$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (20)$$

Où :

m : masse de l'aluminium dissout (g)

I : courant (A)

t : temps de contact (s)

M : masse molaire de l'aluminium (g.mole^{-1})

Z : nombre d'électron = 3

F : constante de Faraday = $96,486 \text{ (C.mole}^{-1}\text{)}$

La figure (4.19) montre l'évolution de la quantité de matière du métal dissout en fonction de la densité de courant pour un pH de 8 et un temps de traitement de 150 minutes. Les résultats montrent que la masse dissoute est proportionnelle à la quantité d'électricité transférée à l'électrode.

La masse théorique d'aluminium varie est de 0,10 à 0,23 g pour des densités de courant qui varient de 25,5 à 60 A. A des intensités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, en entraînant un nombre plus important de floes nécessaires à l'élimination du bore.

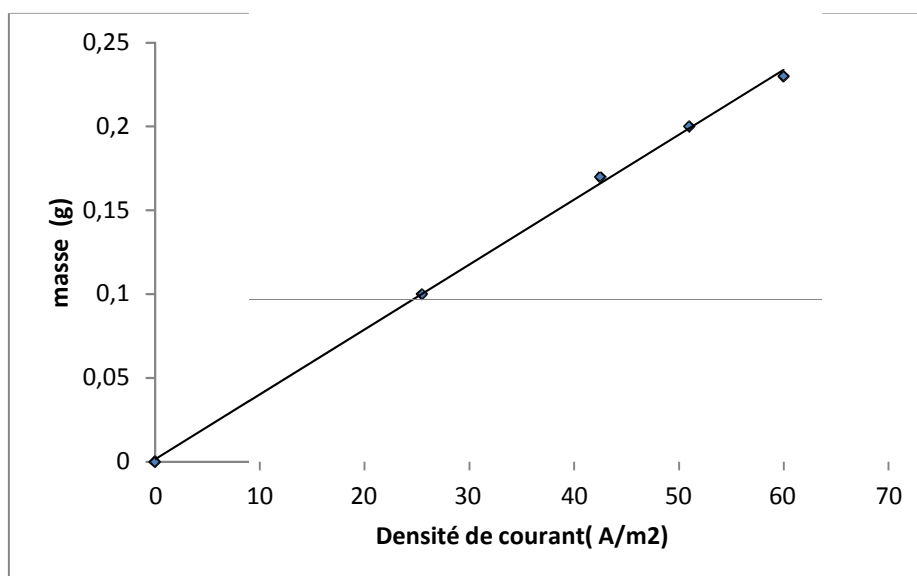


Figure 4.19 : Effet de la masse du métal dissout en fonction de la densité de courant

($n = 6$, $\text{pH} = 8$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 150 \text{ min}$)

4.1.9 Comparaison entre le mode monopolaire et le mode bipolaire

S'inspirant des résultats optimaux d'élimination du Bore précédemment obtenus par ECB, on a essayé de faire une comparaison d'élimination de ce dernier par procédé ECM avec l'utilisation des électrodes en aluminium.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.20 et 4.21.

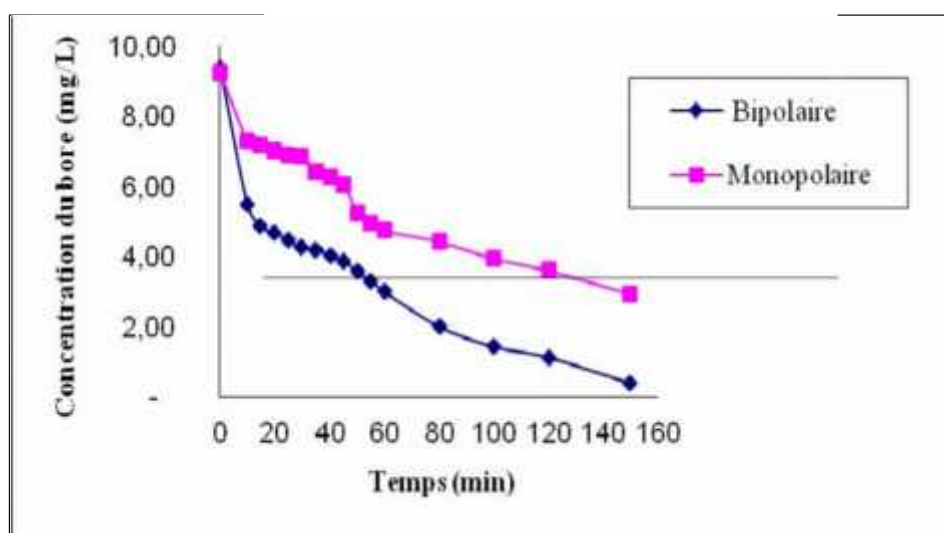


Figure 4.20 : Comparaison des deux modes ECB et ECM

($\text{pH} = 8$, $n = 6$, $I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{Bore}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$ et $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$)

A la lumière de ces résultats, nous constatons que le mode ECB nous permet d'avoir une meilleure cinétique d'élimination du Bore par rapport au mode ECM. Ceci est nettement clair en observant qu'au bout de 60 minutes on a atteint près de 70 % d'élimination du Bore par mode ECB,

alors que ce taux n'est atteint qu'à la fin de traitement (150 min) par mode ECM.

Le rendement optimum d'abattement de la concentration du Bore obtenu par ECB est de l'ordre de 96 % durant 150 min de traitement tandis que pour ECM est de 68 %. Ainsi plus le rapport, surface volumique (S/V) croît, plus l'abattement de l'élimination du bore est meilleur. Cela s'explique par le fait que plus les surfaces anodiques et cathodiques sont grandes, plus la quantité ions aluminium Al^{3+} , ainsi que des entités $Al(OH)_3$ servant de sites d'adsorption est plus importante, ce qui est bénéfique pour l'élimination du Bore.

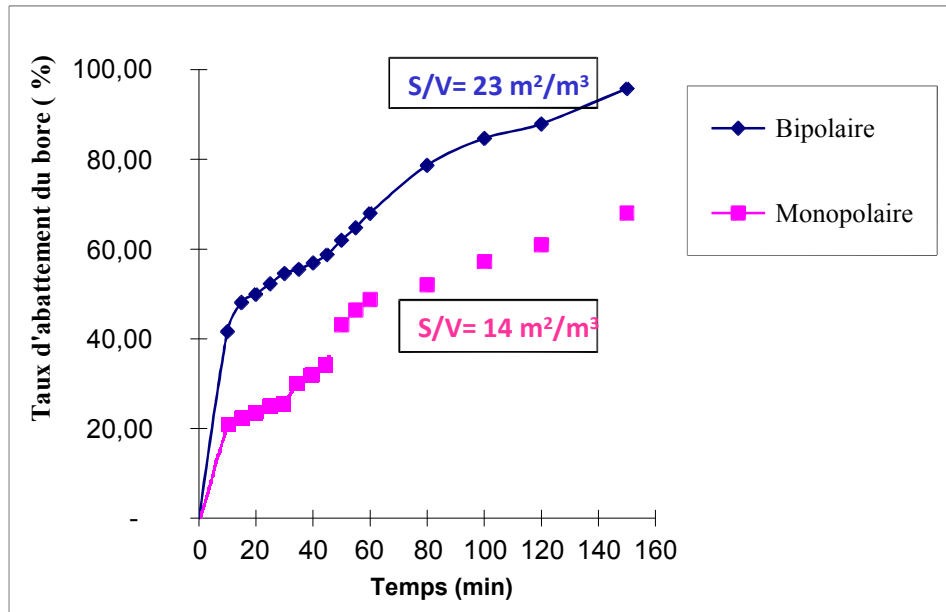


Figure 4.21 : Comparaison entre BEC and MEC

(pH = 8, $n=6$, $I=6 \text{ mA/cm}^2$, $[Bore]=9 \text{ mg.L}^{-1}$, $d_i=0.5 \text{ cm}$ et $[NaCl]=1 \text{ g.L}^{-1}$)

4.2 MODELISATION DE LA CINETIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION DU BORE

L'influence des paramètres qui a été déterminée par le biais de cette étude mériterait d'être complétée par un protocole expérimental qui mettra la lumière sur l'importance de l'interaction des paramètres car les résultats obtenus considèrent que chaque paramètre étudié influe individuellement.

Les cinétiques d'électrocoagulation de la variation du pH et de la variation de la densité de courant, figure (4.22, 4.23), ont été choisies pour l'étude du modèle de Pseudo-premier ordre, et pseudo-second ordre vu l'importance de ces paramètres. On constate que les courbes cinétiques laissent supposer que le processus d'électrocoagulation se fait en deux étapes successives, ou bien il est régi par une loi cinétique différente.

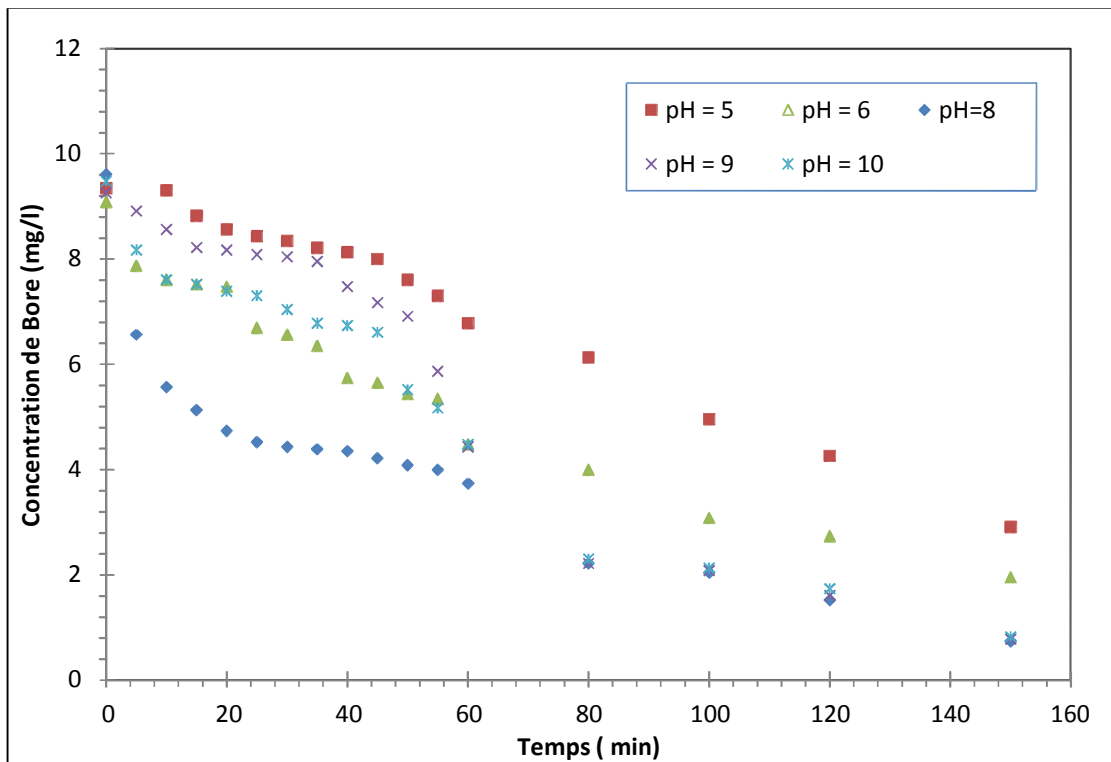


Figure 4.22 : Cinétique de l'élimination du Bore

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/l}$, $[\text{B}] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$)

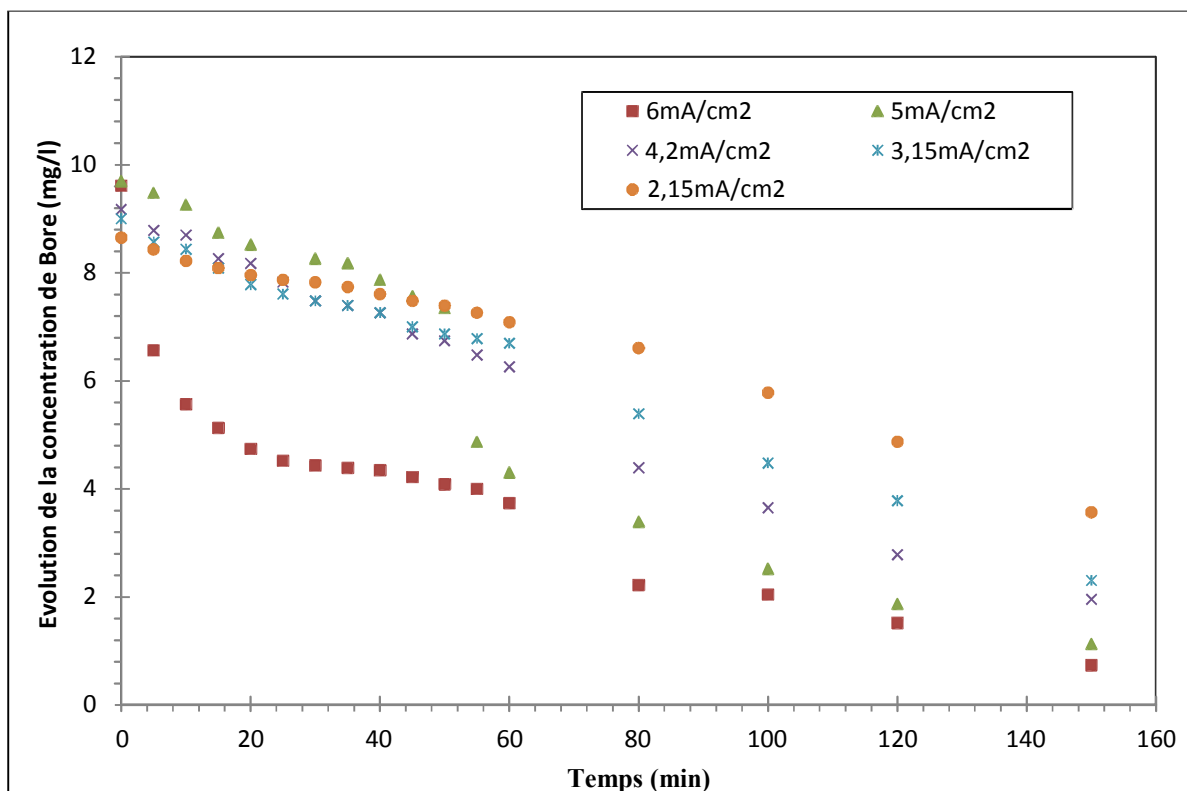


Figure 4.23 Cinétique de l'élimination du Bore

($I = 6 \text{ mA/cm}^2$, $n = 6$, $d_i = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/l}$, $[\text{B}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$)

4.2.1 Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation de pseudo –premier ordre sur l'effet du pH

Nous avons appliqué le modèle Pseudo premier ordre aux différentes valeurs de pH (4.22). Le tracé des graphes qui donne $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les deux processus de l'électrocoagulation de la réaction de l'électrocoagulation sont donné par les figure (4.24,4.25). q_e et k_1 sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite respectivement dans une première démarche on suppose que notre modèle obéit à un modèle d'ordre 1, si l'étude statistique confirme notre choix donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié sinon on passera à un modèle d'ordre 2.

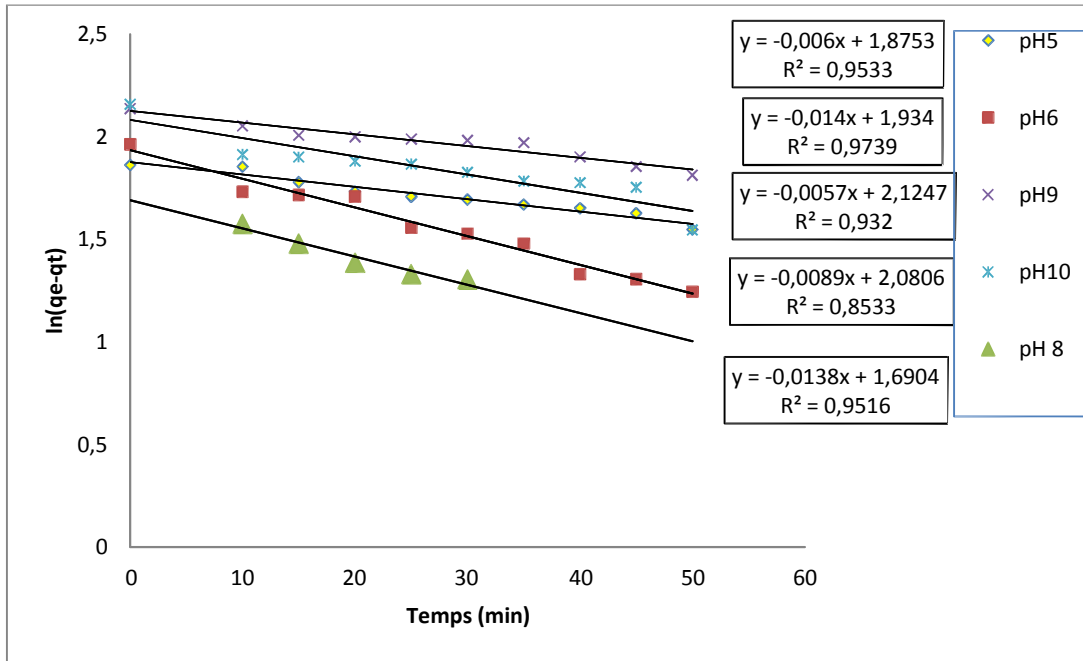


Figure 4.24 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre, à différentes pH, pour la première phase (temps : [0, 60]).

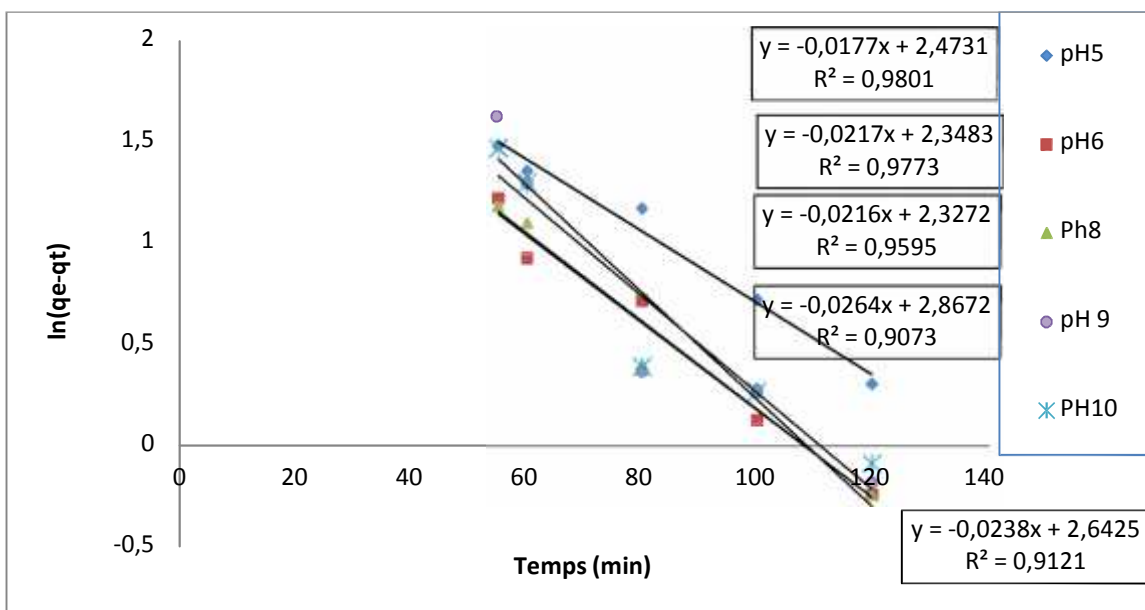


Figure 4.25: Modèle cinétique de pseudo premier ordre, à différentes pH, pour la seconde phase (temps : [60,150]).

A la lumière de ces résultats, il ressort que le modèle de pseudo premier ordre appliqué aux cinq pH étudiés (5 à 10), donne des coefficients de détermination situés entre 0,85 et 0,97, pour le premier palier du processus qui se situe entre 0 et 60 min et les constantes de vitesses sont faibles situées entre 0,0057 et 0,0150, en comparant avec la seconde phase du processus qui possède des coefficients de détermination allant de 0,90 à 0,98 et des constantes de vitesse plus grandes, ce qui suppose que le mécanisme de la fixation des molécules de bore sur les hydroxydes d'aluminium s'effectue plus rapidement en seconde phase du processus.

A l'issue de ces résultats, on peut conclure qu'en électrocoagulation se produit deux processus distincts : production de floes (dissolution électrique d'hydroxyde d'aluminium) et adsorption du bore sur les floes produites (adsorption physique). Ce qui expliquerait l'apparition d'un pseudo-palier, il est à noter que le pseudo palier apparaît à un pH 8, en effet celle-ci dépend de deux mécanismes l'un serait la formation des complexes, l'autre serait l'adsorption des ions de bore sur les hydroxydes d'aluminium. D'après les valeurs des coefficients de détermination tableau (4.1) et les courbes des figures (4.24, 4.25), on peut conclure que la cinétique d'élimination du bore obéit au modèle du premier ordre [83, 84, 86].

Tableau 4.1 : Paramètres cinétiques pseudo premier ordre de l'électrocoagulation du bore en fonction du pH

| Première phase de la cinétique | | | | Deuxième phase de la cinétique | | |
|--------------------------------|------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| pH | Equation | R ² | k ₁ | Equation | R ² | k ₁ |
| 5 | $y = -0,06x + 1,8753$ | 0,9533 | 0,006 | $y = -0,0177x + 2,4733$ | 0,9801 | 0,0177 |
| 6 | $y = -0,014x + 1,934$ | 0,9739 | 0,014 | $y = -0,0217x + 2,3483$ | 0,9773 | 0,0217 |
| 8 | $y = -0,0138x + 1,690$ | 0,9516 | 0,0138 | $y = -0,0216x + 2,3272$ | 0,9595 | 0,0216 |
| 9 | $y = -0,0057x + 2,124$ | 0,9320 | 0,0057 | $y = -0,0264x + 2,8672$ | 0,9073 | 0,0264 |
| 10 | $y = -0,089x + 2,0806$ | 0,8532 | 0,0089 | $y = -0,0238x + 2,6427$ | 0,9121 | 0,0238 |

4.2.2 Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation de pseudo premier ordre sur l'effet de la densité du courant

La densité du courant n'améliore pas seulement le taux d'élimination du bore, mais aussi elle joue un rôle important pour la production des floes, et aussi à augmenter la vitesse de réaction d'élimination du bore. Nous avons appliqué le modèle Pseudo premier ordre aux différentes valeurs de densité de courants (2 à 6 mA/cm²). Le tracé des graphes qui donne

$\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les deux processus de l'électrocoagulation de la réaction de

l'électrocoagulation sont donné par la figure (4.23). q_e et k_1 sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite respectivement dans une première démarche on suppose que notre modèle obéit à un modèle d'ordre 1, si l'étude statistique confirme notre choix donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié sinon on passera à un modèle d'ordre 2.

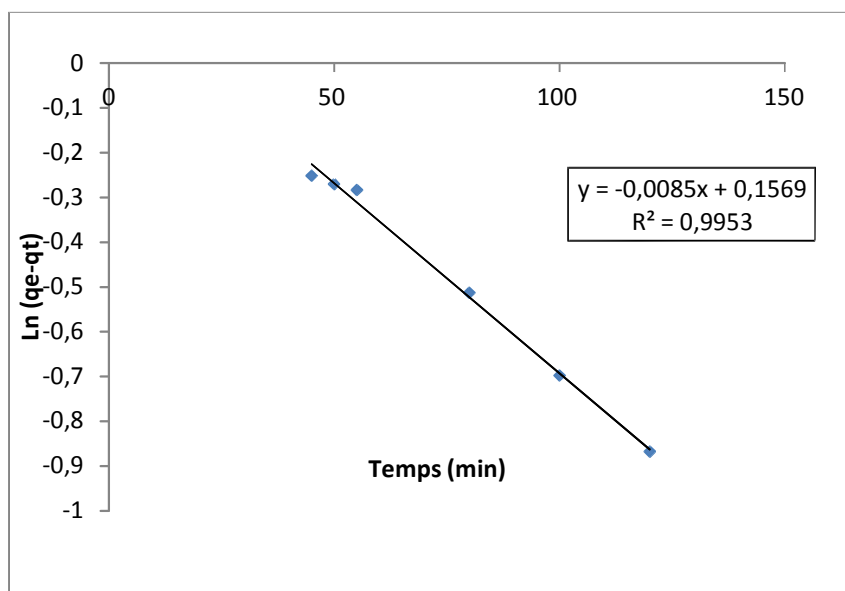
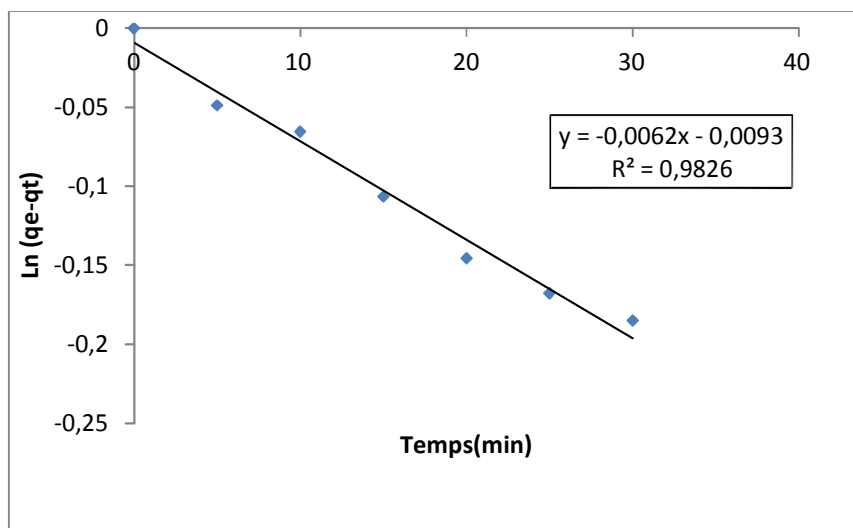


Figure 4.26 : Application du modèle pseudo premier ordre $I = 2 \text{ mA/cm}^2$

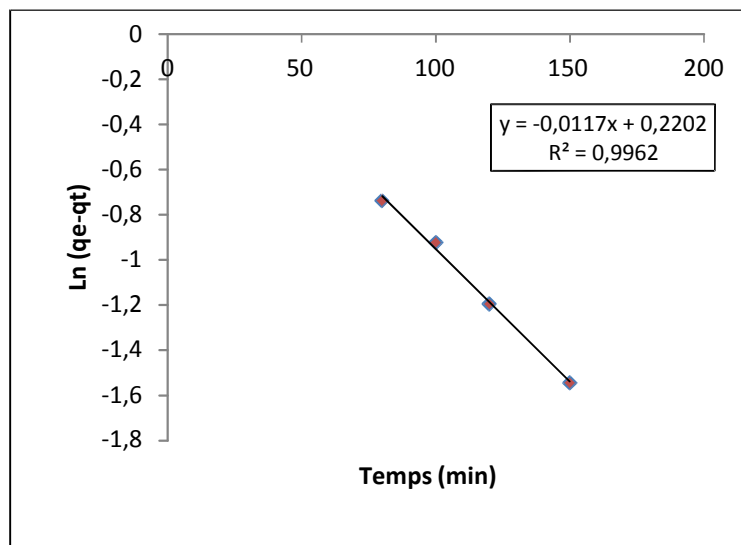
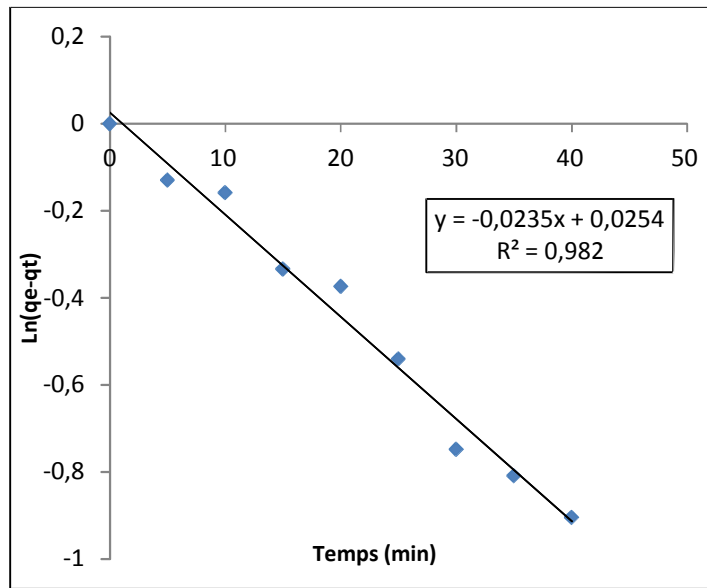


Figure 4.27 : Application du modèle pseudo premier ordre $I = 4,2 \text{ mA/cm}^2$

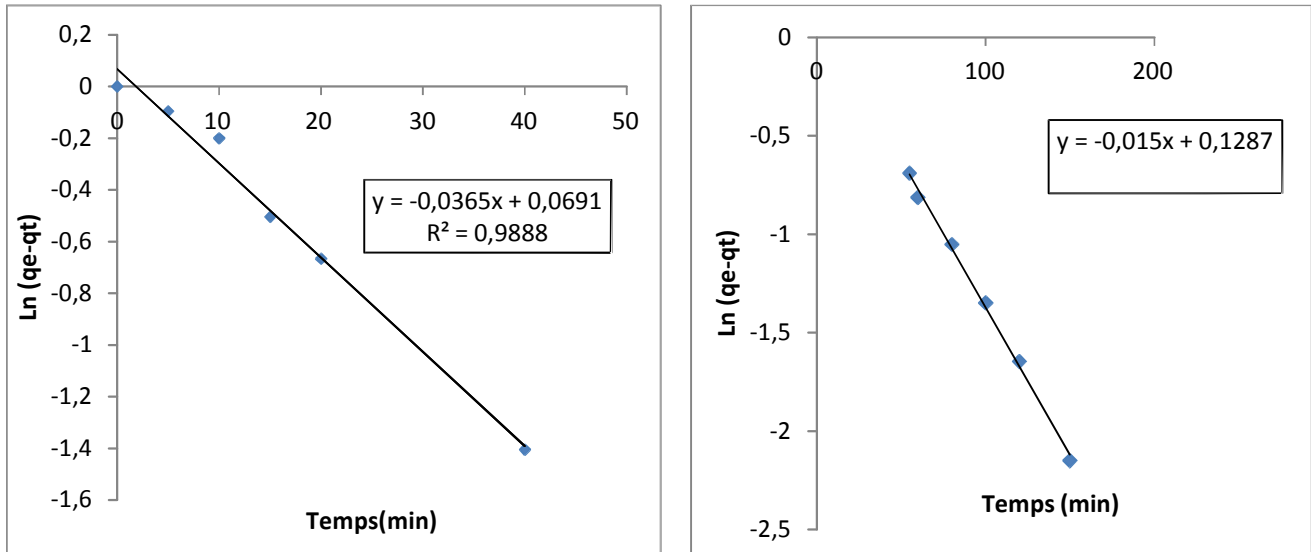


Figure 4.28: Application du modèle pseudo premier ordre $I=5\text{mA}/\text{cm}^2$

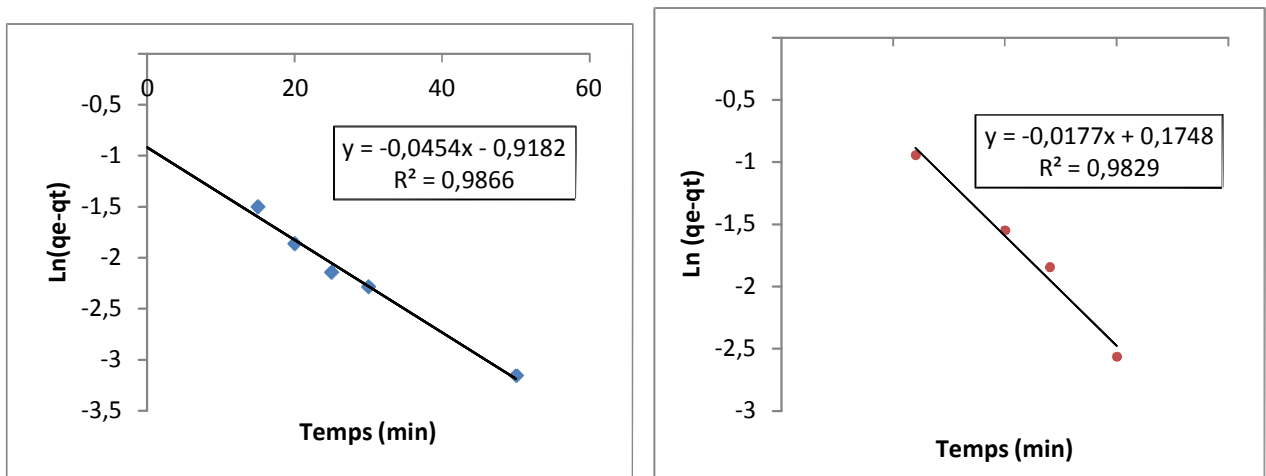


Figure 4.29 : Application du modèle pseudo premier ordre $I=6\text{mA}/\text{cm}^2$

Les figures (4.26 à 4.29) donnent les modèles cinétiques des densités de courants du Pseudo premier ordre. Il est à noter que le pseudo palier apparait d'autant plutôt que la densité de courant est faible figure (4.23) en effet celle-ci dépend de deux mécanismes l'un est la formation des complexes et précipitation, l'autre est l'adsorption des ions de bore sur les hydroxydes d'aluminium. Les coefficients de déterminations R^2 obtenus sont supérieurs à 0,98 pour les deux phases. Ce modèle Pseudo-premier ordre décrit mieux les deux mécanismes, en effet les résultats expérimentaux sont très proches aux valeurs calculées par le modèle.

Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre de l'électrocoagulation du bore en fonction de la densité de courant

| Première phase de la cinétique | | | | Deuxième phase de la cinétique | | |
|--------------------------------|------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| I(mA/cm ²) | Equation | R ² | k ₁ | Equation | R ² | k ₁ |
| 2 | $y = -0,0062x - 0,009$ | 0,9826 | 0,0062 | $y = -0,0085x + 0,1569$ | 0,9953 | 0,0085 |
| 4,2 | $y = -0,0235x + 0,254$ | 0,9822 | 0,0235 | $y = -0,0117x + 0,2202$ | 0,9962 | 0,0117 |
| 5 | $y = -0,036x + 0,0691$ | 0,9888 | 0,0365 | $y = -0,015x + 0,1287$ | 0,9972 | 0,015 |
| 6 | $y = -0,0454x - 0,174$ | 0,9866 | 0,0454 | $y = -0,0177x + 0,1748$ | 0,9829 | 0,0177 |

4.3 ADSORPTION DU BORE SUR CHARBON ACTIF

Ces dernières années, un effort considérable a été réalisé pour développer des méthodes permettant d'atteindre une faible concentration en bore recommandée par l'OMS dans les eaux destinées à la consommation humaine. Pour de petites unités de traitement, l'adsorption semble la technique la plus prometteuse. Dans le but d'intégrer, le procédé d'adsorption dans une filière de traitement, le choix de supports performants est un paramètre déterminant.

Les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du bore sur le charbon actif et ce dans différentes conditions opératoires. Les paramètres étudiés sont :

- *L'influence du temps de contact entre la solution et l'adsorbant.*
- *L'influence de la quantité d'adsorbant.*
- *L'influence du pH du milieu.*
- *L'influence de la concentration initiale en bore.*
- *L'influence de la vitesse d'agitation*

4.3.1 Caractérisation du charbon actif

Les résultats de la caractérisation physique du charbon actif en poudre sont regroupés dans le tableau (4.3). Les résultats montrent que le charbon actif est faiblement hygroscopique, sa surface spécifique est importante.

4.3.2 Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée

Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voir instantané, mais qu'en réalité dans un grain adsorbant poreux, c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores ou en surface. Afin de déterminer, le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre

thermodynamique d'adsorption, des essais d'adsorption ont été réalisés pour des différents temps de contacts (de 5mn à 4 h). Les conditions opératoires sont fixées comme suit :

- Concentration en bore : 5 mgL^{-1} .
- Volume de solution : 500 mL .
- Température 25° C .
- $\text{pH} = 7$.
- Vitesse d'agitation fixée à : 100 Tr/mn .

Les quantités de bore adsorbé en fonction du temps de contact sont rapportées sur les figures 4.30 et 4.31 et ce pour des différentes quantités de charbon actif (5,10, 20 et 40 g).

Tableau 4.3 : Caractéristiques physique du charbon actif

| Propriétés | Résultats |
|--|-----------|
| Humidité (%) | 4 |
| Cendres (%) | 5 |
| Porosité (%) | 27.0 |
| Indice d'iode (mg/g) | 1441 |
| Densité réelle (g/cm^3) | 1,6 |
| Densité apparente (g/cm^3) | 0,5 |
| VPT (cm^3/g) | 1,4 |
| Surface spécifique (m^2/g) | 1183 |

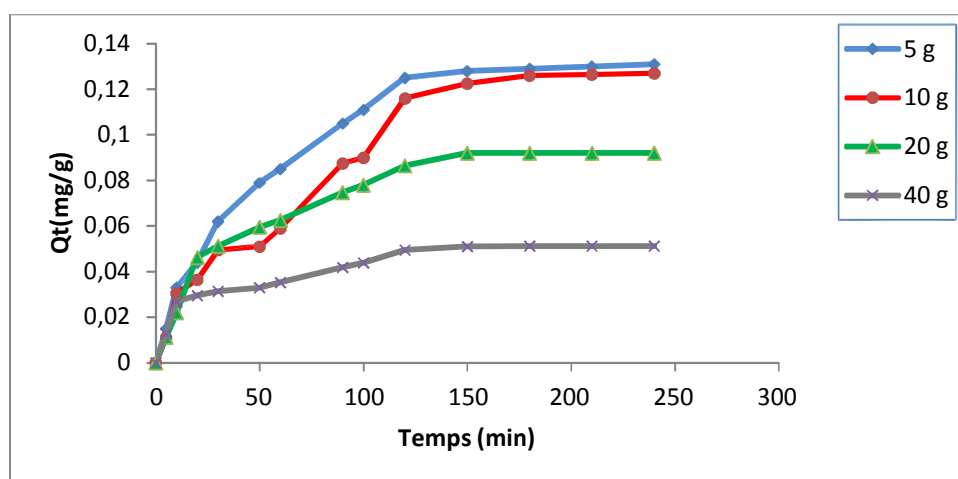


Figure : 4.30 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du charbon actif sur le Bore

$[B] = 5 \text{ mgL}^{-1}$. $V = 500 \text{ mL}$, $T^\circ = 25^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 7$, $V_a = 100 \text{ tr/min}$.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que la quantité adsorbée croît au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et le bore (figure 4.30).

L'erreur expérimentale a été déterminée statistiquement au moyen de cinq essais répétitifs et estimée comme le plus grand écart par rapport à la moyenne des essais et évaluée à l'ordre de 5%. Étant donnée une erreur expérimentale de 5% nous remarquons qu'au-delà de 2 heures de traitement quelque soit la masse d'adsorbant, l'évolution des quantités de bore adsorbées ne sont plus perceptibles, car elles sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale et nous estimons qu'à partir de ce moment qu'un équilibre thermodynamique entre les phases solide et liquide est atteint.

Nous remarquons aussi que les cinétiques d'adsorption s'étalent sur 2 phases : une phase rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps, suivi de la phase lente, car les molécules à ce moment-là, ont besoin de temps pour diffuser à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Enfin l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque tous les sites sont occupés. En conséquence, nous avons choisi d'adopter un temps de contact de 2 heures pour le reste de l'étude.

4.3.3 Effet de la quantité d'adsorbant

L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du bore est représenté par la figure (4.31). Le nombre de sites actifs ou ce qui se traduit par la quantité d'adsorbant utilisé est un des facteurs majeurs dans le procédé d'adsorption. L'influence de ce paramètre a été étudié avec des masses d'adsorbant allant de 5 à 50 g, dans une solution de volume de 500 ml avec une concentration du bore de 5 mgL^{-1} , une vitesse d'agitation de 100 tr/min, une température de la solution de 25°C et un temps de contact de 120 minutes (équilibre thermodynamique). La figure (4.31) nous donne aussi le pourcentage d'élimination en bore en fonction de la masse de charbon actif, le taux d'élimination du bore augmente régulièrement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant et ce jusqu'à épuisement du bore en solution.

Ceci est commodément compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique accessible et donc le nombre de sites disponibles d'adsorption. Ceci aurait pour conséquence l'augmentation de bore adsorbé. Bien que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg.g^{-1}) diminue ceci peut être attribuée à la non saturation des sites d'adsorption.

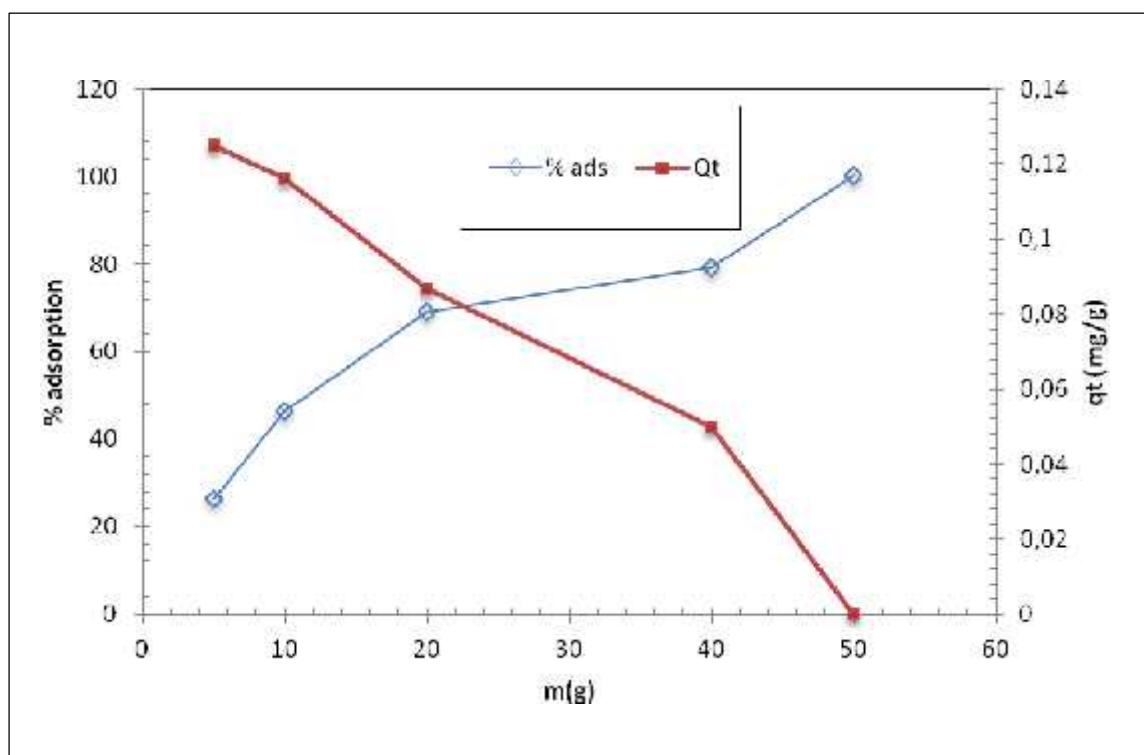


Figure : 4.31 : Effet de la masse du charbon actif sur le taux d'adsorption et sur la quantité adsorbée du bore. $[B] = 5 \text{ mgL}^{-1}$. $V = 500 \text{ mL}$, $T^\circ = 25^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 7$, $V_a = 100 \text{ tr/min}$.

4.3.4 Effet du pH

Le pH initial de la solution du bore est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer, la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat, et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Nous avons étudié l'influence du pH sur le rendement d'adsorption du bore et sur la quantité adsorbée. Cette étude a été réalisée avec une solution de concentrations de bore 5 mg.L^{-1} , avec un volume réactionnel de 500 ml, à température de 25°C , vitesse d'agitation de 100 tr/min et une masse d'adsorbant de 20 g. Le pH de la solution de bore est ajusté avec de l'acide chlorhydrique et de la potasse en le faisant varier entre 2 et 10.

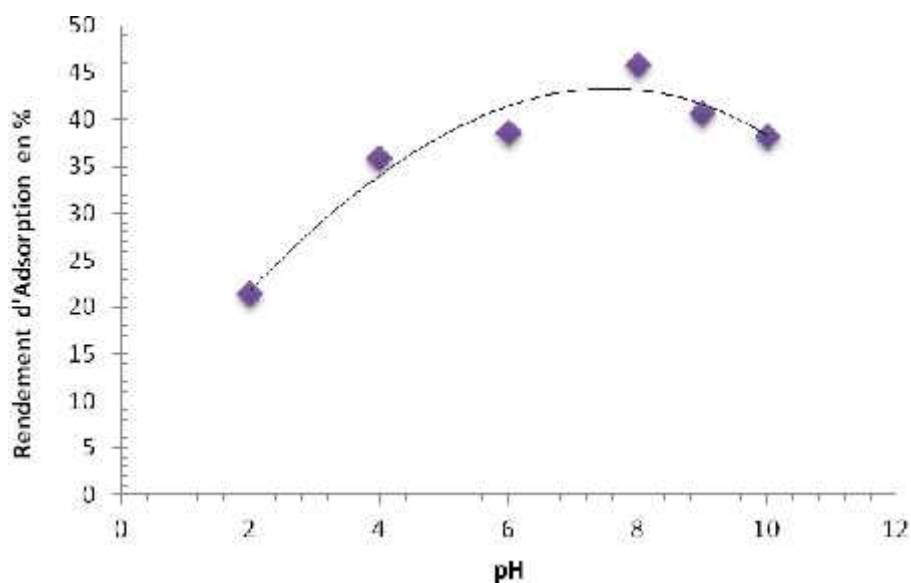


Figure 4.32 : Le rendement d'adsorption du bore (5 mg.L^{-1}) sur charbon actif à pH variable.

$[\text{B}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$. $V = 500 \text{ mL}$, $T^\circ = 25^\circ \text{ C}$, $V_a = 100 \text{ tr/min}$.

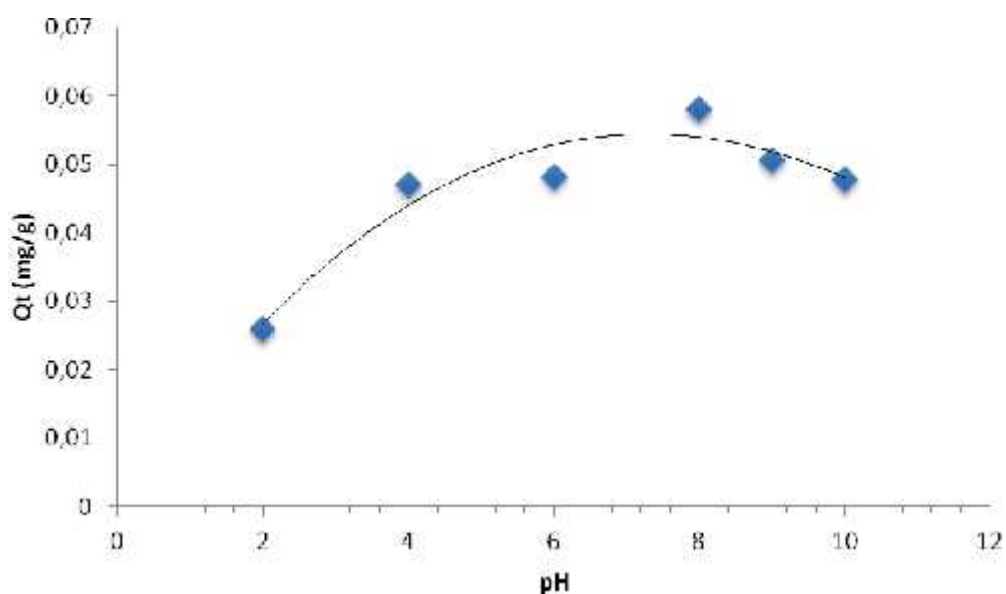


Figure 4.33 : Capacité d'adsorption du bore sur le charbon actif en fonction du pH.

$[\text{B}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$. $V = 500 \text{ mL}$, $T^\circ = 25^\circ \text{ C}$, $V_a = 100 \text{ tr/min}$.

Comme le montre les figures (4.32, 4.33), le pourcentage (%) d'adsorption du bore augmente avec le pH jusqu'à une valeur de 8 puis au delà de cette valeur le rendement d'adsorption

se stabilise et diminue progressivement. Ceci est aussi valable lorsqu'on exprime les résultats en quantité adsorbée (mg/ g). En conséquence, nous avons pu montrer que l'efficacité d'adsorption du charbon actif est effectivement liée au pH du milieu et que le pH optimal qui permet d'obtenir un pourcentage d'adsorption et une capacité d'adsorption (0,058 mg/g) élevé est situé entre 8 et 9 Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Mei Fong et al [82] qui ont utilisé des cendres résiduelles comme adsorbant. Notons que comme dans le cas de l'EC, la meilleure efficacité de traitement est obtenue pour un pH voisin de 8.

4.3.5 Influence de la concentration initiale en bore (C_0)

L'influence de la charge initiale du bore a été étudiée avec des concentrations croissantes allant de 2 à 100 mg L⁻¹, un temps de contact de 120 min, une masse de charbon actif de 10 g, un pH de la solution de 8, une température de 25 °C, une vitesse d'agitation de 100 tr/min et un volume de solution de 500 ml. La concentration initiale du bore n'a aucun effet sur le temps d'équilibre, mais présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption figure (4.34), on constate d'après les résultats obtenus que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bore, ce qui peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules qui vont diffuser vers les sites de la surface de l'adsorbant et par conséquent l'adsorption partielle dépend de la concentration initiale du bore.

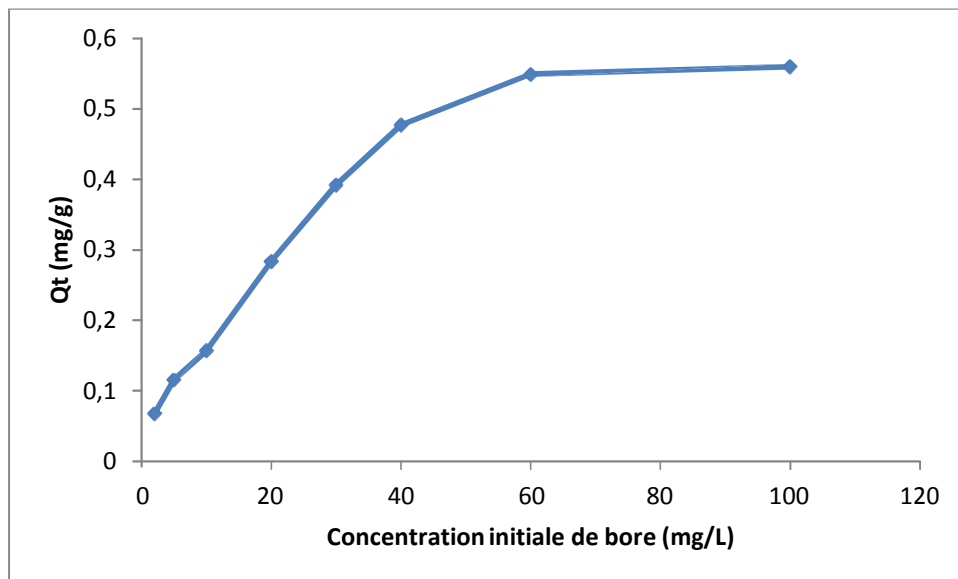


Figure 4.34 : Adsorption du bore sur le charbon actif en fonction de la concentration initiale du bore
masse de CA = 10 g, pH= 8, V= 500 mL, T° = 25° C, V_a =100 tr/min.

4.3.6 Effet de l'agitation

La vitesse d'agitation, en système solide-liquide favorise, l'homogénéisation de la répartition des particules en suspension dans la phase liquide, d'une part, d'autre part, elle augmente la diffusion entre les particules.

Dans ces présents essais, on a étudié l'influence de l'effet de la vitesse d'agitation en faisant varier celle-ci de 50 tr/min à 200 tr/min et ce à une température de travail de 25°C, une concentration initiale en bore de 5 mgL⁻¹, une masse de charbon actif de 20 g.

Les résultats obtenus de ces essais sont représentés sur la figure (4.35) et démontrent, qu'au cours du traitement d'adsorption, des courbes obtenues similaires pour toutes les vitesses d'agitation examinées (figure 4.36). Ceci nous amène à avancer que dans nos conditions opératoires, la vitesse d'agitation aurait peu d'influence et peut être considérée non significative sur les performances du procédé d'adsorption du bore sur le charbon actif en grain.

Une agitation de 100 tr/min permet d'assurer une bonne homogénéisation du milieu. Elle est donc suffisante pour maintenir l'homogénéisation adsorbant-adsorbat et son rendement est satisfaisant.

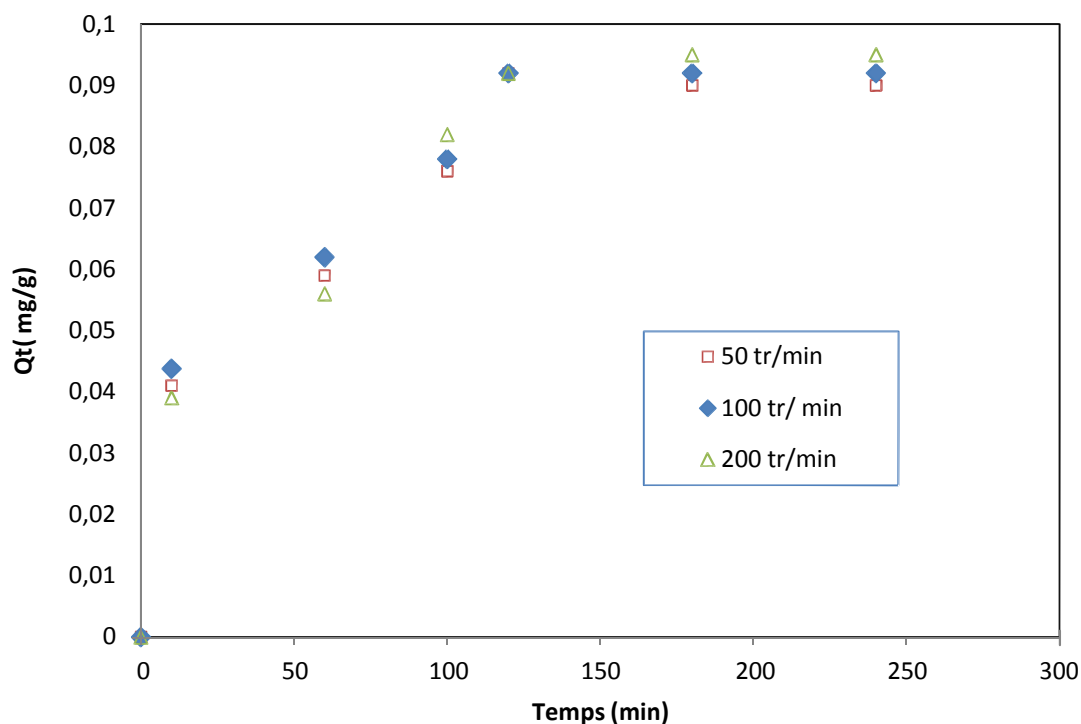


Figure 4.35 : Effet de l'agitation sur la quantité adsorbée
masse de CA = 20 g, pH= 8, V= 500 mL, T° = 25° C, [B] = 5mg.L⁻¹

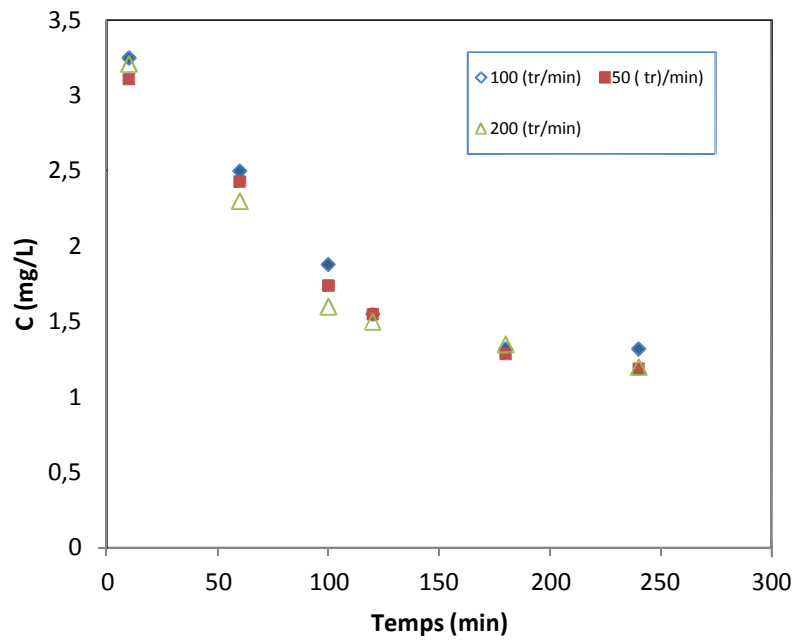


Figure 4.36 : cinétique de la concentration en fonction de l'agitation

masse de CA = 20 g, pH= 8, V= 500 mL, T° = 25° C, [B] = 5mg.L⁻¹

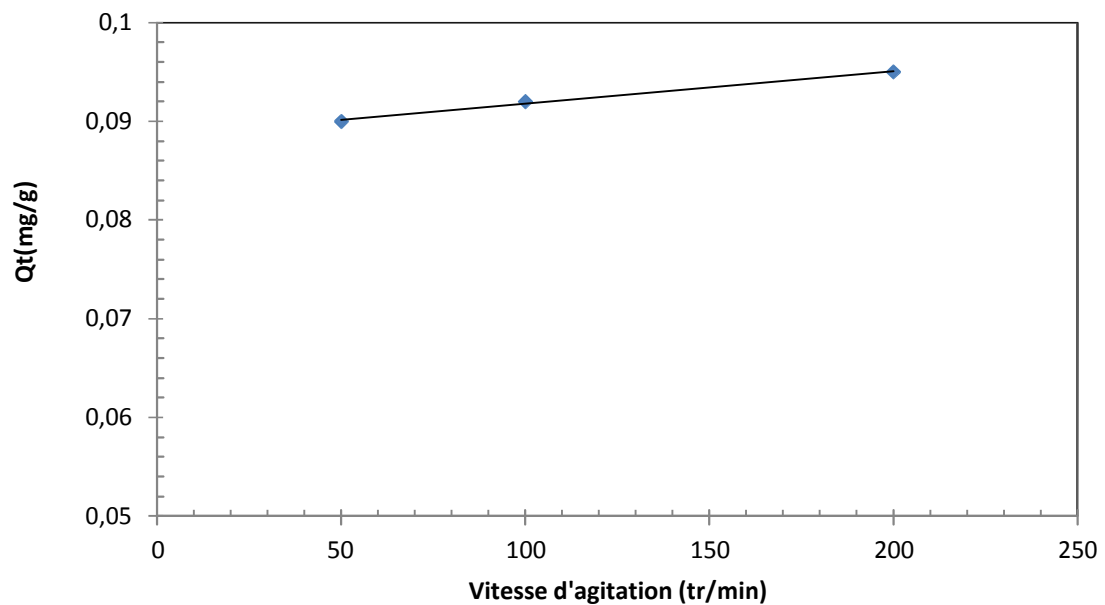


Figure 4.37: quantité adsorbée en fonction de l'agitation

masse de CA = 20 g, pH= 8, V= 500 mL, T° = 25° C, [B] = 5mg.L⁻¹

4.4 MODELISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles de cinétique ont été adoptés afin d'interpréter les résultats expérimentaux, pour apporter de nouvelles informations dans l'utilisation du charbon actif. Nous avons adopté les modèles suivants : modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre, Langmuir et Freundlich [86].

4.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption

Afin de comparer la capacité d'adsorption du bore sur charbon actif, nous avons réalisé l'isotherme d'adsorption du bore sur le charbon actif dans les conditions suivantes : concentration en bore de 5mgL^{-1} , vitesse d'agitation de 100 tr/min, température de 25°C et un volume de 500 ml.

Les valeurs de la constante de vitesse (k_1) et (q_e) sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite : $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t figure (4.38). Les valeurs de la constante de vitesse (k_2) et (q_t) sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite : t/q_t en fonction de t figure (4.39). Les valeurs des constantes de vitesse ainsi que les capacités à l'équilibre calculées à partir des deux modèles sont représentées sur les tableaux (4.4, 4.5) avec les coefficients de corrélations correspondants.

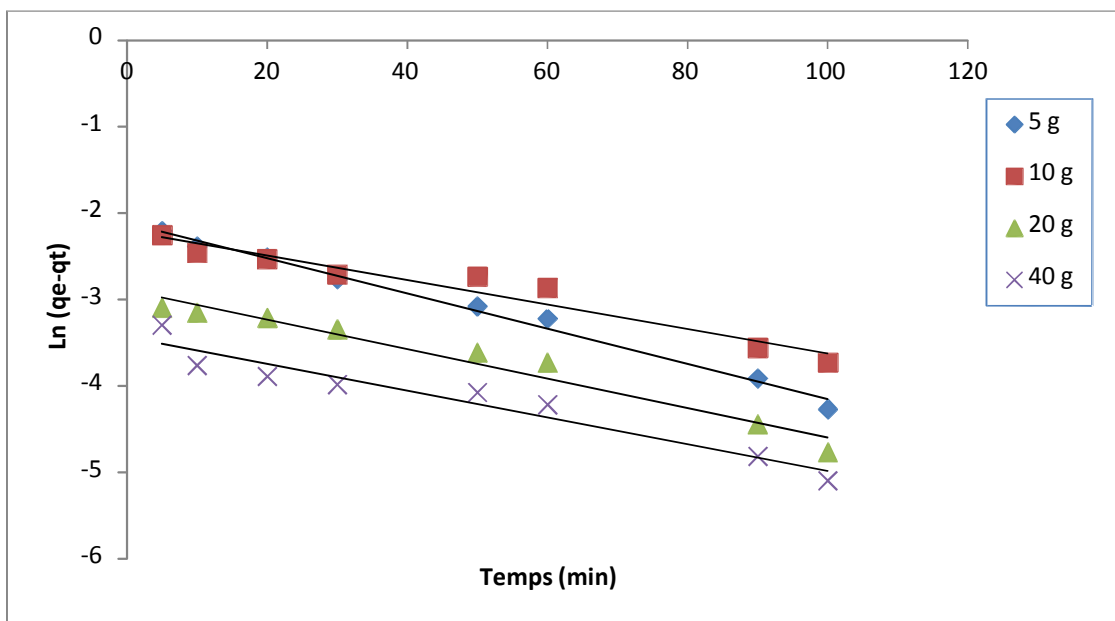


Figure 4.38 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo premier ordre

$V_a = 100$ tr/min, $\text{pH} = 8$, $V = 500$ mL, $T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $[\text{B}] = 5\text{mg.L}^{-1}$

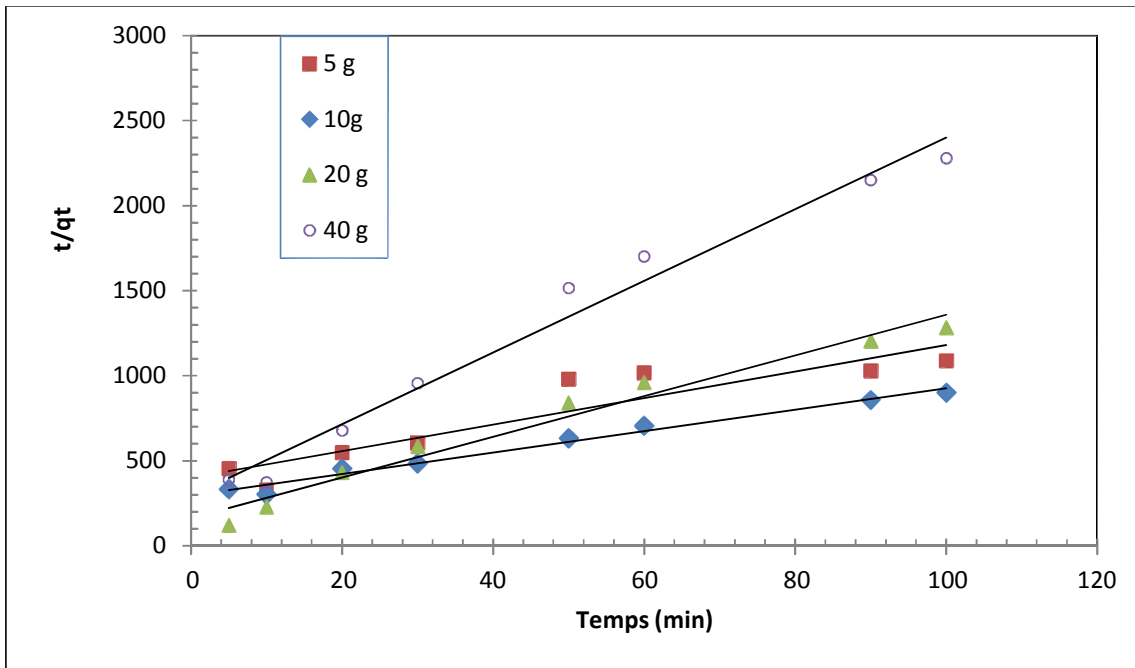


Figure 4.39 : Représentation graphique du modèle cinétique du Pseudo second ordre
 $V_a = 100 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8$, $V = 500 \text{ mL}$, $T^\circ = 25^\circ \text{ C}$, $[\text{B}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$

A partir des tableaux (4.4, 4.5), nous remarquons que le coefficient de corrélation du modèle Pseudo-premier ordre à différentes masse d’adsorbant est situé entre 0,93 et 0,98, ainsi les capacités à l’équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle cinétique ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales des capacités à l’équilibre ($q_{e,\text{exp}}$) pour les valeurs élevées. Nous avons aussi constaté que les capacités à l’équilibre (q_e) calculées coïncident parfaitement avec les capacités théoriques, du modèle Pseudo-second ordre, et les coefficients de corrélations sont situés entre 0,97 à 0,98, à l’exception de la cinétique pour une masse d’adsorbant de 5 mg.L^{-1} . En conclusion, ce système d’adsorption obéit mieux à l’équation cinétique de Pseudo-second ordre [87].

Tableau 4.4 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo premier ordre de l’adsorption du bore sur charbon actif

| m (g) | Equation | R^2 | $k_1 (\text{min}^{-1})$ | $q_e (\text{mg.g}^{-1})$ | $q_{e,\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$ |
|-------|-------------------------|--------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 5 | $y = -0,0204x - 2,2072$ | 0,9899 | 0,0142 | 0,120 | 0,125 |
| 10 | $y = -0,0142x - 2,2072$ | 0,9438 | 0,120 | 0,110 | 0,116 |
| 20 | $y = -0,0171x - 2,8909$ | 0,9606 | 0,0171 | 0,0171 | 0,086 |
| 40 | $y = -0,0155x - 3,4316$ | 0,9323 | 0,0155 | 0,0155 | 0,050 |

Tableau 4.5 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre de l'adsorption du bore sur charbon actif

| m (g) | Equation | R ² | k ₂ (min ⁻¹) | q _e (mg.g ⁻¹) | q _{e,exp} (mg.g ⁻¹) |
|-------|------------------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 5 | $y = 7,8018x + 4002,2$ | 0,8503 | 0,152 | 0,128 | 0,125 |
| 10 | $y = 6,2855x + 297,18$ | 0,9823 | 0,133 | 0,159 | 0,116 |
| 20 | $y = 11,962x + 160,98$ | 0,9713 | 0,901 | 0,083 | 0,086 |
| 40 | $y = 21,065x + 294,16$ | 0,9791 | 0,540 | 0,047 | 0,050 |

4.4.2 Modèles cinétiques d'adsorption de Langmuir et de Freundlich

L'Isotherme de Langmuir et Freundlich repose sur l'équation citée précédemment dans la chapitre 2 (équation). Le tracé de cette équation permettant de déterminer Les valeurs des constants k_L , q_e , q_m , R^2 et n caractéristiques de l'efficacité d'un absorbant vis-à-vis d'un soluté donné, déterminées à partir de la courbe linéarisée (figure 4.41) [88]. Les résultats de la modélisation sont représentés par les tracés de l'équation de Langmuir et Freundlich, les constantes k_L , q_e , q_m , R^2 sont regroupés dans le tableau (4.6) .

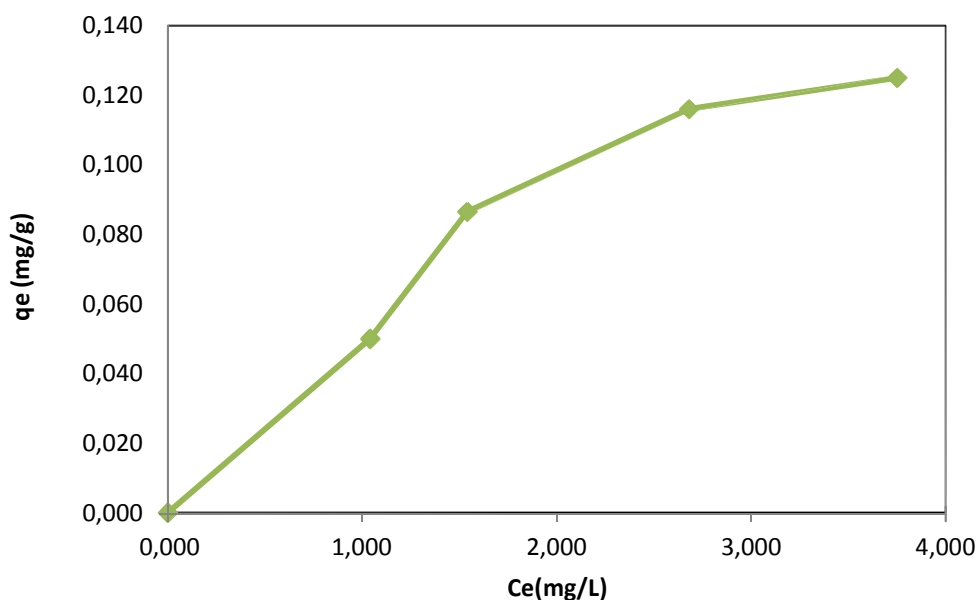


Figure 4.40 : Quantité de bore adsorbée à l'équilibre en fonction de concentration à l'équilibre.
 [B]= 5 mg.L⁻¹, V_a=100, t_{pm}, T° = 25°C, pH =8, V= 500ml

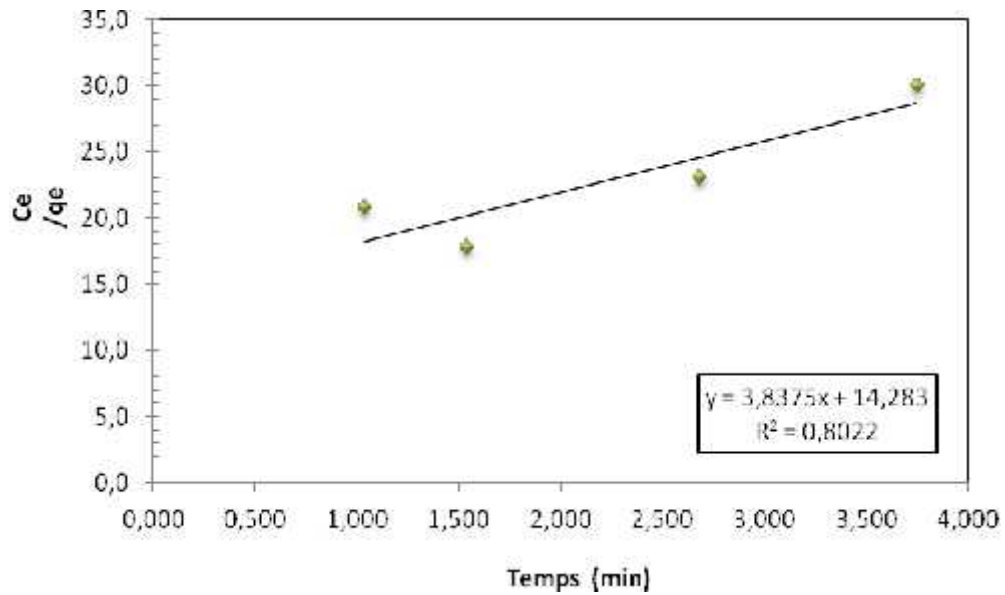


Figure 4.42 : Application du modèle de Langmuir

[B]= 5 mg.L⁻¹ V_a=100, tpm, T° = 25°C, pH =8, V= 500ml

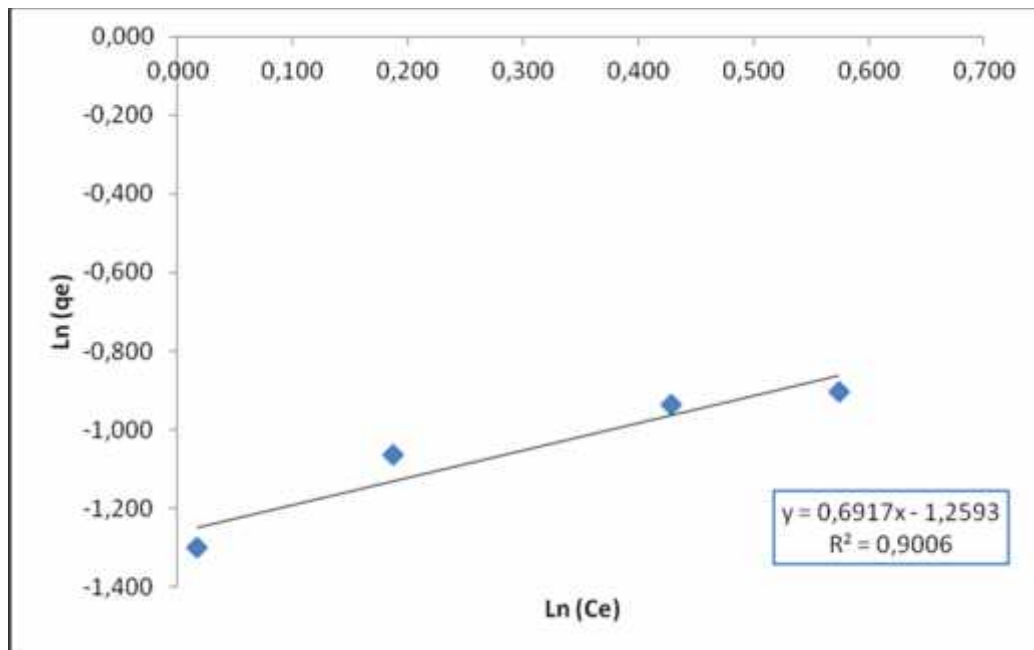


Figure 4.43 : Application du modèle de Freundlich

[B]= 5 mg.L⁻¹ V_a=100, tpm, T° = 25°C, pH =8, V= 500ml

Tableau 4.6 : Description des isothermes du bore par le modèle de Langmuir et Freundlich

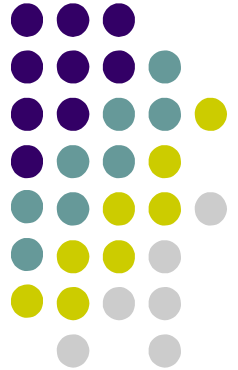
| Equation Langmuir | R ² | K _L (min ⁻¹) | q _m (mg.g ⁻¹) | q _{e,exp} (mg.g ⁻¹) |
|-----------------------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| y = 3,8375x + 14,283 | 0,8022 | 0,261 | 0,268 | 0,125 |
| Equation Freundlich | R ² | 1/n | n | K _F |
| y = 0,6917x - 1,2593 | 0,9006 | 0,69 | 1,45 | 0,05 |

Les isothermes d'adsorption étudiée sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Une concentration en bore de 5 mg.L⁻¹
- Vitesse d'agitation de 100 tpm
- Température de 25°C
- pH de 8
- Quantité de charbon actif de 5 à 40g
- Volume de 500ml

L'établissement des isothermes d'adsorption à permis de ressortir les points suivants figure 4.42, 4.43)

- L'isotherme est de type I traduisant une adsorption en monocouche figure (4.41)
- Le coefficient de détermination enregistré par le modèle de Freundlich est le plus important (R² = 0,90). ce modèle décrit mieux l'équilibre d'adsorption du bore sur charbon actif, la valeur de 1/n est située entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption est favorable sous les conditions de notre étude.
- La capacité maximale enregistrée par le modèle de Langmuir est de 0,268 mg.g⁻¹ est proche à celle obtenue à l'équilibre.



Chapitre 5

Etude technico-économique

Des résultats optimaux d'élimination du bore précédemment obtenus par procédés d'ECB et par adsorption sur charbon actif, nous ont permis d'estimer le coût économique des trois procédés : osmose inverse, électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif afin de proposer une alternative plus efficace et économique. Cette étude a été faite en vue de comparer les performances économiques des trois procédés de l'élimination du bore, afin d'atteindre des résultats satisfaisants en terme de performances techniques et économiques au vu du prix de revient du mètre cube traité. La méthodologie appliquée pour atteindre cet objectif est similaire à celle adoptée lors de la defluoruration des eaux du Sahara [89].

5.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE USINE DE DESSALEMENT

Dans les stations de dessalement un seul passage par les membranes est suffisant pour atteindre la concentration de 1mgL^{-1} . Mais afin d'atteindre les normes de l'OMS en bore ($0,3\text{mg.L}^{-1}$), on a souvent recours à un deuxième passage. Nous avons étudié, dans notre cas, une station de dessalement à 2 passages. Fondamentalement une usine de dessalement par osmose inverse fonctionne comme il suit :

L'eau de mer est refoulée à travers une membrane d'osmose inverse figure (5.1), les sels dissous dans l'eau sont retenus et l'eau pure seulement peut traverser la membrane. L'écoulement de l'eau est séparé en deux, d'un côté l'eau dessalée appelé perméat et de l'autre l'eau concentrée ou saumure qui contient des sels retenus n'ayant pas pu franchir la membrane.

La prise d'eau de mer est assurée par une pompe centrifuge avec un débit de $10000\text{ m}^3/\text{j}$. Elle est munie d'une conduite en polyéthylène à haute densité (PEHD) de diamètre intérieur de 400 mm, la pression d'entrée de l'eau de mer est de 2 à 4 bars. L'eau avant son dessalement, doit être débarrassé de la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature et la dimension constitueraient une gêne pour les traitements ultérieurs. Pour cela, un prétraitement est préconisé et qui comporte généralement les étapes suivantes :

- Une décantation des matières en suspension qui se fait dans un décanteur lamellaire à 3 compartiments.
- Une filtration sur sable qui s'effectuera grâce à un montage en parallèle en une ligne de 3 filtres à base de matériaux inertes qui sont l'antracite et le silex. La vitesse de filtration est de 9 à 11 m/h.
- Injection de bisulfite de sodium à partir d'un réservoir de capacité de 500 litres construit en PEHD avec un débit d'injection de 2 L/h.

- Injection de l'acide chlorhydrique à partir d'un réservoir de stockage de 500 litres à un débit de 25,5 L/h, construits en PEHD, l'acide est transmis à l'entrée des filtres à sable avec une quantité de 20 g/cm³. Le pH est ajusté à 6 afin de protéger les membranes contre la précipitation des sels et la formation d'un dépôt de carbonate de calcium sur les surfaces des membranes qui entraîne un colmatage.
- Une filtration de finition et de sécurité est assurée par l'utilisation d'un filtre à cartouche types bobinés dont le nombre de cartouches est de 33.
- Système de récupération d'énergie : L'eau parfaitement conditionnée arrive au groupe osmose inverse à l'aide de pompe haute pression (70 bars) à un débit de 400 m³/h. l'eau à traiter à une pression osmotique de 18 bars, la pression nécessaire pour la production est de 54 bars, au lieu d'être dissipée au travers d'une vanne de contrôle, l'énergie contenue dans les rejets des membranes d'osmose inverse est transformée en puissance mécanique récupérable sur l'arbre de turbines. 15% de l'énergie hydraulique du rejet sont récupérés par la turbine de récupération.
- Système d'osmose inverse : l'installation est conçue pour fonctionner en deux étages de 7 unités d'osmose inverse chacune, chaque unité comprend 33 tubes sous pression et 7 membranes de configuration spirale par tube. Ces dernières sont fabriquées en polyamide, spécialement conçues pour les eaux marines, de haute efficacité, de marque HYDRANAUTICS avec un taux de rejet de 99,6 %.
- Système d'équilibre osmotique : un réservoir de 4000 litres, construit en polyester est assurera le remplissage des membranes par de l'eau traité en cas d'un arrêt accidentel de l'installation, en évitant les risque de précipitation des sels.
- Equipement de nettoyage chimique : un système de nettoyage est mis en place pour nettoyer les membranes d'osmose inverse, en cas de colmatage des membranes en utilisant des produits chimiques. Cet équipement est constitué d'un réservoir de capacité de 2000 litres construit en PEHD.
- Réservoir tampon et pompage de refoulement : l'eau traitée est stockée dans un réservoir cylindrique vertical de capacité de 1000 litres, construit en PRFV.
- Neutralisation de l'eau traitée : l'eau traitée à la sortie du réservoir d'équilibre osmotique est agressive, d'où la nécessité de la neutraliser par la soude (NaOH).
- Chloration de l'eau traitée : l'équipement de chloration est constitué d'un réservoir de stockage de 500 litres, construit en PEHD, d'une pompe doseuse réglée à un débit de 0,85 L/h
- Reminéralisations : un mélange de 1% d'eau de mer clarifiée avec une neutralisation du pH.

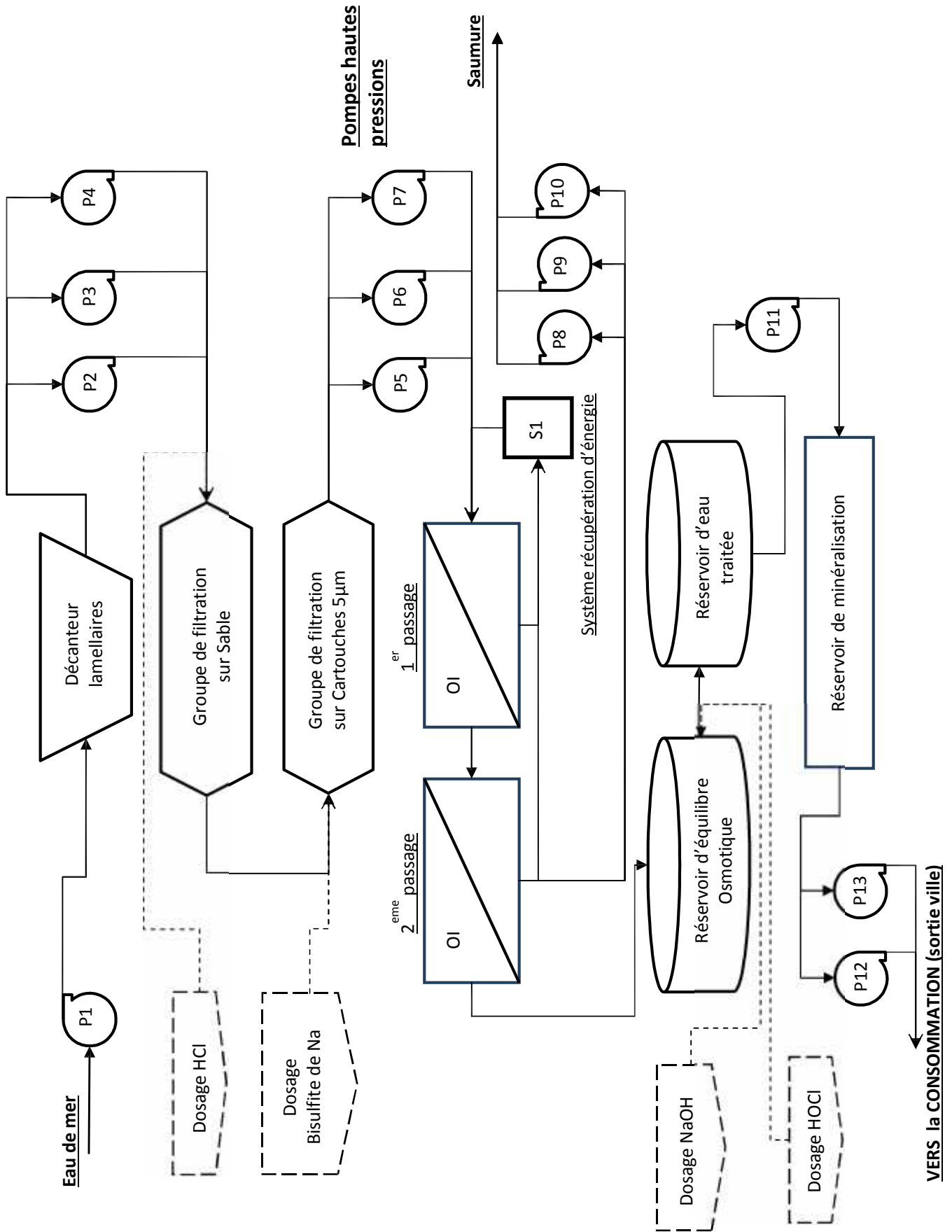


Figure N°5.1 : Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer

De cette sorte, la nomenclature des pièces des gros matériels de l'unité de dessalement s'établit comme il suit (tableau 5.1) :

Tableau 5.1 : Nomenclature des équipements des gros matériels

| Repère | Désignation |
|-------------|---------------------------------------|
| P1 | Pompe d'eau de mer |
| D1 | Décanteur lamellaire |
| P2 P3 P4 | Pompes apport |
| C1 | Cuve de dosage HCl |
| F1 | Filtre à sable |
| C2 | Cuve de dosage de bisulfite de sodium |
| F2 | Filtre à cartouche |
| P5, P6, P7 | Pompe haute pression |
| GOI | Groupe d'osmose inverse |
| T1 | Tank de stockage du perméat |
| S1 | Système de récupération d'énergie |
| R1 | Réservoir d'équilibre osmotique |
| C3 | Cuve de dosage de HCIO |
| C4 | Cuve de dosage de soude |
| R2 | Réservoir de l'eau traitée |
| P8, P9, P10 | Pompe de refoulement de la saumure |
| P11 | Pompe doseuse |
| R3 | Réservoir de reminéralisation |
| P12, P13 | Pompes de refoulement |

5.1.1 Evaluation et dimensionnement du gros matériel

L'osmose inverse est caractérisée par deux paramètres importants : le flux du perméat et le flux de la saumure produite [90]. Pour une installation d'une capacité $2400 \text{ m}^3/\text{j}$, le débit d'alimentation est de $400 \text{ m}^3/\text{h}$ d'après le schéma ci-dessous.

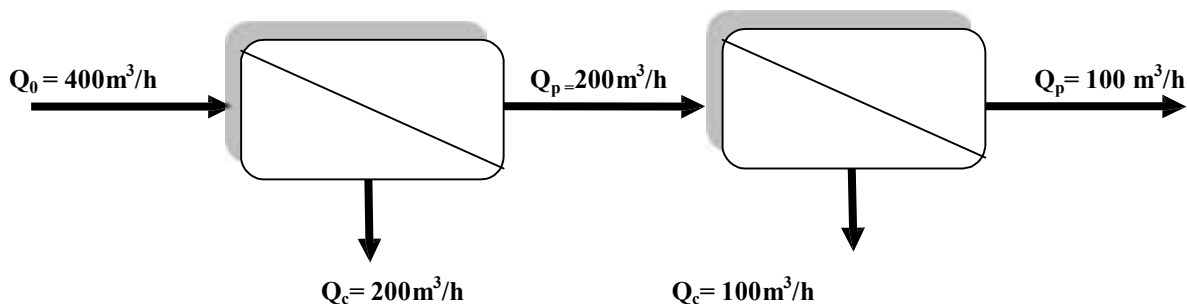


Figure 5.2 : schéma synoptique du groupe osmose inverse

- **Pompe d'eau de mer P1**

Débit = 400 m³/h

Construction : fonte et inox

Type : centrifuge horizontale à 1465 tr/mn

Prix de la pompe : 10 000 USD

- **Décanteur lamellaire D1**

Débit = 400 m³/hSurface totale = 8m²Volume totale = 32 m³

Temps de séjour = 9,6 mn

Inclinaison = 60°

Le prix du décanteur 25 500 USD

- **Pompes apport P2, P3, P4**

Prix de la pompe : 5 500 USD

Prix des trois pompes 16 500 USD

- **Filtre à sable F1**

Capacité de traitement : 400 m³/h

Vitesse de filtration : 30m/h

Section du filtre : 6,67 m²

Diamètre du filtre : 2,25 m

Hauteur du sable : 3

Hauteur d'eau : 1m

Hauteur totale avec fond bombé : 4,5m

Construction : anthracite et silex

Epaisseur du sable : 6mm

Prix de la construction chaudronnée : 20 900 USD

Prix des accessoires : 4 600 USD

Prix d'un filtre : 25 500 USD

Prix pour l'ensemble des trois filtres : 76 500 USD

- **Filtre à cartouche F2**

Surface filtrante : 16 m²

Construction : polymère renforcé en fibre de verre (PRFV)

Cartouche filtrante : PX-0540

Prix unitaire : 12 000 USD

Prix pour l'ensemble des trois filtres : 36 000 USD

- **Cuves de solution de l'acide chlorhydrique C1**

Consommation : $5\text{g}/\text{m}^3$

Consommation horaire : $2\text{kg} / \text{h}$

Qualité consommée : solution aqueuse 17% HCl

Consommation horaire : $(2/17) \times 100 = 12 \text{ kg} / \text{h}$

Consommation journalière : $288 \text{ Kg} / \text{j}$ soit 262 litres / j

Pour une autonomie de 15 jours : 3930 litres

Capacité de la cuve : $4,5 \text{ m}^3$

Construction : Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Prix de la cuve :

5 500 USD

Prix des accessoires :

6 000 USD

Prix de l'ensemble :

11 500 USD

- **Cuves de solution de bisulfite de sodium C2**

Consommation : $8 \text{ g}/\text{m}^3$

Consommation horaire : $3,2 \text{ kg} / \text{h}$

Qualité consommée : solution aqueuse 35 % de NaHSO_3

Consommation horaire : $9,4 \text{ kg} / \text{h}$

Consommation journalière : $226 \text{ Kg} / \text{j}$ soit 151 litres / j

Pour une autonomie de 15 jours : $151 \times 15 = 2265 \text{ l}$

Capacité : 3 m^3

Construction : Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Prix de la cuve :

5 000 USD

Prix des accessoires :

6 000 USD

Prix de l'ensemble :

11 000 USD

- **Cuve de solution de HClO**

Consommation horaire : $8 \text{ ppm} / \text{h}$

$200 \times 1000 \times 8 \times 10^{-6} = 1,6 \text{ Kg} / \text{h}$

Qualité consommée : solution aqueuse 10 % de

Volume horaire de solution : $(1,6 \times 100) / 10 = 16 \text{ l} / \text{h}$

Quantité journalière de solution à préparer : 384 litres / j soit : $0,4 \text{ m}^3 / \text{j}$

Pour une autonomie de 15 jours : $0,4 \times 15 = 6 \text{ m}^3$

Capacité : 7 m^3

Construction : Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Prix de la cuve :

10 000 USD

Prix des accessoires :

6 000 USD

Prix de l'ensemble :

16 000 USD

Cuve de solution de soude

Prix de l'ensemble : 10 500 USD

- **Pompes haute pression P2, P3, P4**

Débit : 200 m³/h

Pression : 70 bars

Type : surpresseur- 5930 Tr/mn

Prix d'une pompe : 30 000 USD

Prix des trois pompes : 90 000 USD

- **Groupe d'osmose inverse – GOI**

Le groupe d'osmose inverse est composé de deux étages, les membranes de chaque étage sont groupées sur un châssis et montées dans 66 tubes de pression pour chacune des 7 unités Tableau (5.2).

Tableau 5.2 : Groupe d'osmose inverse

| Composant | Nombre | Prix unitaire (USD) | Total (USD) |
|-------------------------------|--------|---------------------|----------------|
| Nombre de tube sous pression | 66 | 1010 | 66 660 |
| Membranes | 462 | 508 | 234 696 |
| Ensemble de support des tubes | 6 | 1800 | 10 800 |
| Diaphragmes et raccord | 6 | 2000 | 6 000 |
| Total | | | 318 156 |

Le prix total estimé du groupe d'osmose composé d'un étage, est égale à 318 156 USD.

Le deuxième étage traite la moitié du débit, on peut se donner une bonne idée des investissements I_{200} et I_{400} se rapportant à des installations de 200 et 400 m³/h. en appliquant la formule (5.2) [91]:

$$I_{200} = I_{400} (200/400)^{0,6} \quad (1)$$

Le calcul nous donne pour le second étage de capacité de 200 m³/h : 210 000 USD

Le prix total estimé du groupe osmose inverse est de : 528 200 USD

- **Système de récupération de l'énergie hydraulique S1**

L'eau parfaitement conditionnée arrive au système de pompage à haute pression, ce dernier l'impulse vers les membranes d'osmose inverse. L'eau à traiter a une pression osmotique de 18 bars approximativement, la pression nécessaire pour la production est de 54 bars. 15% de l'énergie hydraulique du rejet sont récupérés par la turbine de récupération.

Prix de l'ensemble : 16 400 UUSD

- **Réservoir d'équilibre osmotique R1**

Prix de la cuve : 8 500 USD

Accessoires : 2 000 USD

Prix de l'ensemble : 10 500 USD

- **Réservoir de stockage d'eau traitée R2**

Pour faire face aux besoins de pointe en eau potable, il est proposé de mettre en place un stockage de 300 m³.

Construction : Polyéthylène à haute densité (PEHD)

| | |
|------------------------|------------|
| Prix du réservoir : | 20 000 USD |
| Prix des accessoires : | 1 500 USD |
| Prix de l'ensemble : | 21 500 USD |

- **Pompe de refoulement de la saumure P8, P9, P10**

Fonctionnement alternatif : 1h / 4h

Débit : 300 m³ / h

Construction en fonte et PVDF

| | |
|----------------------|------------|
| Prix unitaire : | 18 000 USD |
| Prix de l'ensemble : | 54 000 USD |

- **Pompe doseuse P11**

| | |
|-------------------|------------|
| Prix de la cuve : | 10 500 USD |
| Accessoires : | 1000 USD |
| Total : | 11 500 USD |

- **Réservoir de reminéralisation R3**

| | |
|----------------------|------------|
| Cuve de stockage : | 8 000 USD |
| Prix de l'ensemble : | 16 000 USD |

- **Pompes de refoulement de l'eau traitée vers le consommateur P12 P13**

| | |
|----------------------|------------|
| Prix de l'ensemble : | 10 000 USD |
|----------------------|------------|

V.1.2 Evaluation du matériel de nettoyage

Un nettoyage est nécessaire si les signes d'un colmatage apparaissent. Les signes de colmatages sont :

- Lorsque le débit du perméat chute de 10 à 15 % ;
- Lorsque la concentration en sels de l'eau dessalée augmente au maximum de 10 % ;
- Lorsque la pression différentielle augmente de 10 % par rapport à celle mesurée les 48 premières heures de fonctionnement.

Le matériel de nettoyage comportera :

- Une cuve en PEHD de 2 m³ agitée pour la préparation de la solution de nettoyage
- Une pompe de 10 m³ /h pour assurer la circulation de la solution dans le groupe osmose inverse
- Une Résistance de chauffage
- Un thermostat de sécurité

| | |
|---|------------|
| Prix de la cuve : | 8 745 USD |
| Prix de la pompe : | 3 624 USD |
| Prix des accessoires : | 2 000 USD |
| Prix de l'ensemble de matériel de nettoyage : | 14 369 USD |

V.1.3 Définition et évaluation des équipements auxiliaires

Les évaluations d'investissement ci-après sont faites sur la base de ratios issus de la pratique professionnelle et exprimés en pourcentage du prix du gros matériel :

- ✓ Tuyauteries et robinetteries manuelle
- ✓ Appareil de régulation
- ✓ Instrumentation de mesure et de contrôle
- ✓ Installation électrique de puissance
- ✓ Installation électrique de commande

V1.4 Génie civil et charpentes métalliques

Les évaluations du génie civil comportent :

- a. La cabine de contrôle et le magasin de stockage des consommables et pièces de réserve, ainsi que la préparation et le bétonnage du sol devant recevoir l'installation.

Surface requise : 100 m²

Prix unitaire : 85 USD / m²

Prix total : 85 x 100 = 8500 USD

- b. La préparation et le bétonnage du sol devant recevoir l'installation

Surface requise : 2500 m²

Prix unitaire : 80 USD / m²

Prix total : 2500 x 80 = 200 000 USD

- c. Poutrellage de support et caillebotis d'accès aux équipements avec toiture légère en tôle plastique ondulées

Poids du poutrellage : 2000 Kg

Prix unitaire : 7,5 USD / Kg

Prix total : 2000 x 7,5 = 15 000 US

Prix total : 223 500 USD

Tableau 5 3 : Estimation du prix pour l'unité d'osmose inverse

| Repère | Désignation | Prix (USD) |
|------------------------------------|---|------------------|
| Equipements | P1 Pompe d'eau de mer | 10 000 |
| | D1 Décanteur lamellaire | 25 500 |
| | P2,P3,P4 Pompes apport | 16 500 |
| | C1 Cuve de dosage HCl | 11 500 |
| | F1 Filtre à sable | 76 500 |
| | C2 Cuve de dosage de bisulfite de sodium | 11 000 |
| | F2 Filtre à cartouche | 36 000 |
| | P5,P6,P7 Pompe haute pression | 90 000 |
| | GOI Groupe d'osmose inverse | 528 200 |
| | S1 Système de récupération d'énergie | 16 400 |
| | R1 Réservoir d'équilibre osmotique | 10 500 |
| | C3 Cuve de dosage de HCIO | 16 000 |
| | C4 Cuve de dosage de soude | 10 500 |
| | R2 Réservoir de l'eau traitée | 21 500 |
| | P8,P9,P10 Pompe de refoulement de la saumure | 54 000 |
| | P11 Pompe doseuse | 11 500 |
| | R3 Réservoir de reminéralisation | 16 000 |
| | P12 P13 Pompe de refoulement | 10 000 |
| | Matériel de nettoyage | 14 369 |
| | Subtotal | |
| Equipements auxiliaires | Tuyauteries et robinetteries manuelle (32%) | 312 320 |
| | Appareillage de régulation (18%) | 175 680 |
| | Instrumentation de mesure et de contrôle (7%) | 68 320 |
| | Installation électrique de puissance (20%) | 195 200 |
| | Installation électrique de commande (5%) | 48 800 |
| Subtotal | | 800 320 |
| Prix de la construction | Equipements principales | 976 000 |
| | Installation des équipements (10%) | 97 600 |
| | Transport des équipements principaux (3%) | 292 80 |
| | Equipements auxiliaires | 800 320 |
| | Infrastructures civils et ingénieries | 223 500 |
| | Pièces de rechange (5%) | 48 800 |
| | Assurance Chantier (1%) | 9 760 |
| Subtotal | | 2 185 260 |
| Cout d'ingénieries et divers (10%) | | 218 526 |
| TOTAL | | 2 405 000 |

5.1.5 Estimation du prix de revient

L'évaluation ci-après est basée sur une exploitation annuelle de 8000 heures et par le calcul des différents paramètres cité ci-dessous [92,93] :

- **Force motrice**

Dans le cas des installations d'osmose inverse, la consommation énergétique élevée et en relation avec l'important travail de compression qui est à faire et auquel s'ajoute la puissance consommée par les machines tournantes (pompes, compresseurs, agitateurs, écluses alvéolaires).

Par comparaison à des installations similaires existantes, il faut tabler sur une consommation d'énergie électrique de 5 kWh par m³ d'eau traitée.

Prix unitaire du kWh : 0,05 USD/kWh

Coût de la force motrice électrique : $5 \times 0,05 = 0,25 \text{ USD/ m}^3$

- **Remplacement des membranes**

La durée de vie des membranes utilisées en OI dépend dans une grande mesure des soins apportés à l'exploitation et à la maintenance de l'installation. Généralement, on considère qu'elle se situe entre 3 et 5 ans.

Nous adopterons ici par souci de sécurité la valeur minimale de 3 ans qui est d'ailleurs celle figurant dans les clauses de garantie du fournisseur.

Pour une exploitation de 8 000 heures par an produisant 100 m³/ h et sachant que le prix des membranes pour l'ensemble du groupe est de 528 200 USD, on calcul comme il suit le coût correspondant rapporté au m³ :

$$\frac{528\,200}{3 \times 8\,000 \times 100} = 0,22 \text{ USD/ m}^3$$

- **Consommables**

Il s'agit sous cet intitulé de la consommation de l'acide chlorhydrique, bisulfite de sodium, chlore et des agents de nettoyage. Les consommations réelles seront précisées après quelques mois de fonctionnement de l'installation mais, à titre prévisionnel, on tablera sur un cout unitaire de 0,025 USD /m³

- **Maintenance de l'installation**

Les couts de maintenance sont forfaitairement estimés à 3 % par an de l'investissement, soit, en rapportant cette valeur au m³ d'eau traitée :

$$\frac{2\,405\,000 \times 3}{100 \times 8\,000 \times 100} = 0,09 \text{ USD / m}^3$$

- **Intérêt du capital investi**

Fixé forfaitairement à 3 % par an du capital investi, il représente $= 0,09 \text{ USD} / \text{m}^3$

- **Amortissement de l'installation**

Compte tenu de la nature du matériel installé, il est prudent de concevoir un amortissement sur une période de 15 ans équivalent à :

$$\frac{2\,405\,000}{15 \times 8000 \times 100} = 0,20 \text{ USD} / \text{m}^3$$

- **Main d'œuvre**

Ce poste est négligé dans la présente évaluation attendu que la main d'œuvre d'exploitation pour ce type d'installation est fort réduite (1 à 2 visites /jour) ainsi que par rapport aux salaires octroyés.

Prix de revient de m³ produit : $= 0,875 \text{ USD} / \text{m}^3$

5.2 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE USINE DE DESSALEMENT FONCTIONNANT EN COUPLANT LE PROCÉDE OI + ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

La technique est basée sur le couplage d'une station de dessalement à un seul passage des membranes avec une unité d'adsorption sur colonne de charbon actif en grain. Après le passage des eaux salées par le premier passage de l'unité de l'osmose inverse, l'eau passe de nouveau par des colonnes d'adsorption sur charbon actif figure (5.3).

5.2.1 Evaluation et dimensionnement des gros matériels

- **Dimensionnement de la colonne d'adsorption [94]**

Après l'osmose inverse l'eau arrive avec concentration en bore de 1mg/L et un débit de 200 m³ /j, pour atteindre la valeur de la norme qui est de 0,3 mg/L.

a. La quantité de bore à éliminer par jour est donc :

$$(1 - 0,3) \times 10^{-3} \times 2 \times 10^5 \times 24 = 3360 \text{ g/j} = 3,36 \text{ kg} / \text{j.}$$

b. La quantité de charbon actif à utilisé par jour :

La capacité d'adsorption est de 0,125 mg de bore éliminer par 1g de charbon actif

$$M = 3,36 / 0,125 \times 10^{-3} = 26\,880 \text{ Kg de charbon actif} / \text{jour}$$

c. La masse de charbon actif utilisée pour 20 jours

$$M = 26\,880 \times 20 = 537\,600 \text{ Kg}$$

d. Volume occupé par le charbon actif

Sachant que la masse volumique de charbon actif est de 500 Kg/m^3 , alors :

$$V = 537\,600 / 500 = 1076 \text{ m}^3$$

e. Indice du vide dans la colonne est de 30 %, donc on calcule le volume correspondant à l'échelle pilote V' :

$$V' = V / (1 - 0,3) = 1076 / 0,7 = 1538 \text{ m}^3$$

f. Le passage à l'échelle pilote et industriel on estime une perte d'efficacité de 30%,

$$V_t = V' / (1 - 0,3) = 1538 / 0,7 = 2198 \text{ m}^3$$

g. Nombre de cycles : on considère une perte d'efficacité de 10% à chaque régénération du charbon actif et on accepte jusqu'à une diminution de 40 % dans le procédé, donc on peut l'utiliser 6 fois.

Pour combler cette perte financière due à la régénération, on ajoute une valeur intermédiaire de 20 %.

$$V_t = 2198 + (2198 \times 0,2) = 2638 \text{ m}^3$$

h. Nombre de colonne : considérant une colonne de 0,7 m de diamètre et 4 m de hauteur a pour volume de : $1,54 \text{ m}^3$, le nombre N de colonne nécessaire

$$N = 2638 / 1,54 = 1713 \text{ colonnes} + 2 \text{ colonnes pour la régénération} = 1715 \text{ colonnes}$$

Le prix d'une colonne : 2 000 USD

Le prix total des colonnes : $1713 \times 2000 =$ 3 426 000 USD

La consommation du charbon actif en grain, sachant que son prix unitaire est de : $1,6 \text{ USD/Kg}$, et on a besoin de 537 600 Kg le prix du charbon est égal donc à :

$$860\,200 \text{ USD}$$

Le prix total du (charbon actif + colonnes) = 4 286 000 USD

Cette consommation du charbon actif à elle seule va nous coûter :

$$\frac{860\,200}{200 \times 24 \times 20} = 9 \text{ USD/m}^3.$$

Ce procédé n'est pas économiquement viable au prix de l'adsorbant et au prix des colonnes de charbon actif.

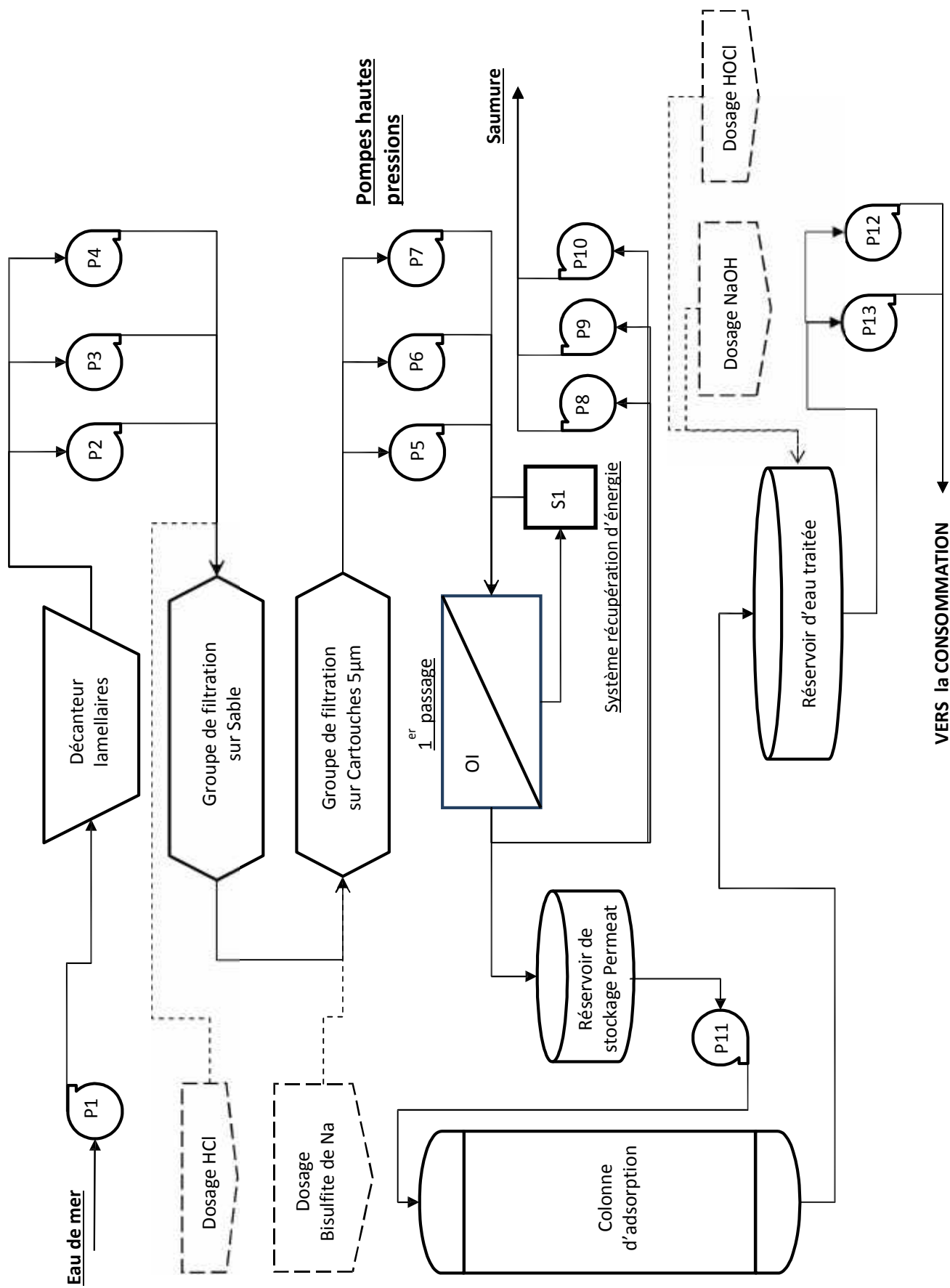


Figure N°5.3 : Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer couplée à une adsorption sur charbon actif

5.3 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'UNE UNITE DE DESSALEMENT COUPLE AVEC UN REACTEUR D'ELECTROCOAGULATION BIPOLAIRE (REB)

L'installation de l'usine comporte 3 parties, la première partie regroupe les prétraitements de l'eau salée, la deuxième partie comporte le groupe d'osmose inverse (un étage) et la troisième partie c'est le réacteur d'électrocoagulation figure (5.4). Après le passage de l'eau salée par le groupe d'osmose inverse, l'eau est transportée vers le réacteur d'électrocoagulation par une pompe P₇.

5.3.1 Evaluation et dimensionnement du gros matériel

Les conditions opératoires optimales sont déterminées à une température de 25° C, distance inter-électrode de 0,5 cm, pH de 8 et densité de courant de 6 mA / cm². La concentration du bore est réduite de 1 à 0,3 mg L⁻¹ dans un réacteur de volume de 1 litre.

L'eau est transportée par une pompe P₁₁ vers le réacteur de l'électrocoagulation REB. Le complexe formé (bore-aluminium) durant le procédé d'électrocoagulation est transféré dans une centrifugeuse D₁. La fraction solide est extraite par l'appareil de centrifugation, ensuite évacuer par le convoyeur à vis V₁. L'eau obtenue après électrocoagulation est transférée à l'aide d'une pompe P₁₅. L'eau traitée, est filtrée pour ensuite être stockée dans un réservoir T2 qui est connecté au réseau d'alimentation d'eau de consommation par les pompes P₁₂ et P₁₃. L'installation est représentée sur le schéma de la figure (5.4).

- **Dimensionnement du réacteur électrochimique**

Après l'osmose inverse l'eau arrive avec concentration en bore de 1mg/L et un débit de 200 m³ /j, pour atteindre la valeur de la norme qui est de 0,3 mg.L⁻¹.

a) La quantité de bore à éliminer : $(1 - 0,3) / 10^{-3} = 700 \text{mg/m}^3 = 0,7 \text{g/m}^3$

Pour un débit de 200m³/h, la quantité éliminer par jour est de : 140 g / h

La masse théorique d'aluminium dissoute pour éliminer 0,7 mg.L⁻¹est calculée par la loi de Faraday, est égale à 0,057 g. le rapport entre la masse d'aluminium dissoute et la masse de bore éliminer est de 80, c'est-à-dire que la masse d'aluminium dissoute est 80 fois la masse de bore éliminée.

La relation qui relie le débit d'eau traitée et la densité de courant, dans un réacteur électrochimique à l'échelle pilote [92,93],

$$Q = 6 \times I \quad (21)$$

Le courant nécessaire pour produire un débit de 200 m³/ h, est calculé par la relation (21), qui est de 33,33 A. la cellule électrochimique est conçue avec des électrodes en aluminium de dimension

de 1,4 x 1,4 m et une distance de 1,5 cm. Chaque unité est équipée de 100 électrodes, de surface effective de 200 m². En tenant compte du rapport de surface volumique :

$S/V = (4,9 \times 9,5 \times 5) / 10^{-3} = 23 \text{ m}^2/\text{m}^3$, et du temps de séjour de 0,25 heures, la surface totale requise pour produire ce débit de 200 m³/h est : $200 \times 23 \times 0,25 = 1150 \text{ m}^2$.

Par conséquent : $1150 \text{ m}^2 / 200 \text{ m}^2 = 6$ unités RBE sont nécessaires pour produire cette eau traitée.

Pour estimer la durée de l'utilisation des électrodes avant remplacement, on suppose qu'une électrode sera remplacée lorsque son épaisseur atteint 2 mm [89]. La quantité de bore éliminée par heure, est de 140 g/h, soit 3,36 Kg /j (calculée précédemment), Un simple calcul nous donnera la quantité d'aluminium nécessaire par jour, qui est de 269 Kg /J pour produire 200 m³/h. On utilisant la densité de l'aluminium (2800 Kg /m³) et le volume totale d'aluminium consommé :

$[(1,4 \times 1,4 \times 0,003) \times 100 \times 6 = 3,6 \text{ m}^3]$, on peut déterminer la masse d'aluminium (10080Kg). Par conséquent la période de fonctionnement de l'unité est calculée on divisant cette masse d'aluminium (10080 Kg) par la masse consommée par jour (269 Kg/j), qui est de 38 jours.

Le prix d'une unité RBE est estimé à 14 450 USD [92,95,96,97]

Le prix de 6 cellules est de : $6 \times 14\,450 = 86\,700 \text{ USD}$

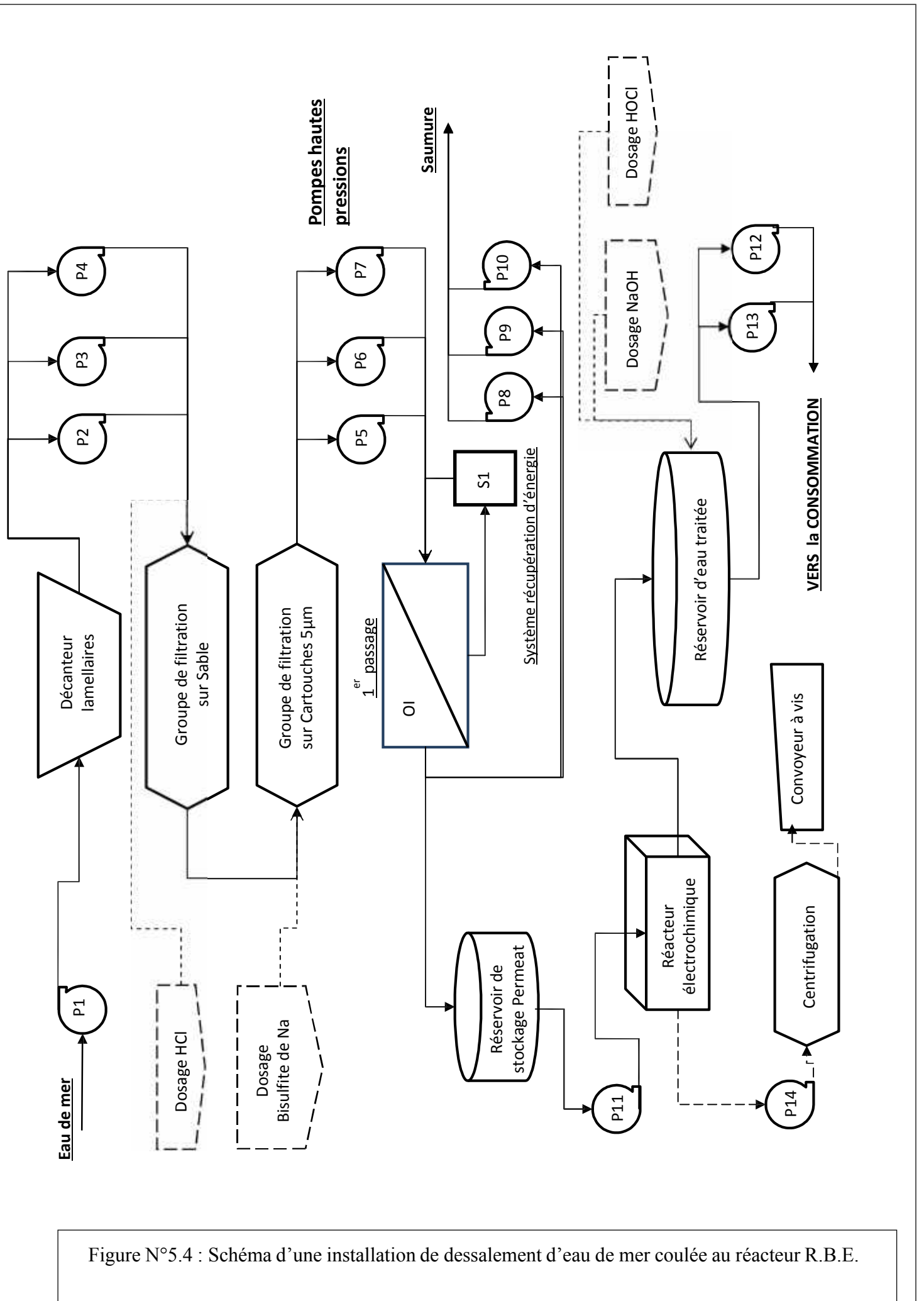


Figure N°5.4 : Schéma d'une installation de dessalement d'eau de mer coulée au réacteur R.B.E.

Tableau 5.4: Estimation du prix du gros matériel composant le réacteur d'électrochimie bipolaire

| Repère | Désignation | Prix (USD) |
|---|--|----------------|
| Equipements | P 11 Pompe de transfert de l'eau somosée | 5 500 |
| | REB Réacteur électrochimique bipolaire | 86 700 |
| | P14 Pompe pour le transfert du complexe bore-aluminium | 6000 |
| | C1 Centrifugeuse | 9000 |
| | V1 Convoyeur à vis | 8250 |
| | P15 pompe pour le transfert de l'eau traitée | 5 500 |
| | T2 Tank de stockage de l'eau traitée | 18 000 |
| | P12, P13 Pompe de refoulement de l'eau traitée | 4 000 |
| | Subtotal | |
| Equipements auxiliaires | Tuyauteries et robinetteries manuelle (8%) | 14 295 |
| | Appareillage de régulation (18%) | 25 731 |
| | Instrumentation de mesure et de contrôle (7%) | 10007 |
| | Installation électrique de puissance (20%) | 28 590 |
| | Installation électrique de commande (5%) | 7 148 |
| Subtotal | | 85 771 |
| Prix de la construction | Equipements principaux | 142 950 |
| | Installation des équipements (10%) | 56 200 |
| | Transport des équipements principaux (3%) | 16 860 |
| | Equipements auxiliaires | 85 771 |
| | Infrastructures civils et ingénieries | 90 000 |
| | Pièces de rechange (5%) | 7148 |
| | Assurance Chantier (1%) | 1250 |
| | Subtotal | |
| Coût d'ingénieries et divers (10%) | | 40 018 |
| TOTAL | | 440 179 |

Ce qui nous amène à :

$$\begin{aligned}
 \text{Le prix total} &= \text{prix de l'osmose inverse (1^{er} passage)} + \text{prix de l'électrocoagulation} \\
 &= 318\,156 + 440\,179 \\
 &= 759\,000 \text{ USD}
 \end{aligned}$$

5.3.2 Estimation du prix de revient

L'évaluation du prix de revient est basée sur une exploitation de 8000 h/an, par le calcul des différents paramètres cité ci-dessous :

- **Force motrice**

Par comparaison à des installations industrielles [92, 93, 94, 95,96], il faut tabler sur une consommation d'énergie électrique de 5 kWh par m³ d'eau traitée.

Prix unitaire du kWh : 0,05 USD/kWh

Cout de force motrice électrique : $5 \times 0,05 = 0,25 \text{ USD/ m}^3$

- **Remplacement des membranes**

La durée de vie des membranes utilisées en OI dépend dans une grande mesure des soins apportés à l'exploitation et à la maintenance de l'installation. Généralement, on considère qu'elle se situe entre 3 et 5 ans.

Nous adopterons ici par souci de sécurité la valeur minimale de 3 ans qui est d'ailleurs celle figurant dans les clauses de garantie du fournisseur.

Pour une exploitation de 8 000 heures par an produisant 200 m³/ h et sachant que le prix des membranes est de 318 156 USD, on calcul comme suit le cout correspondant rapporté au m³:

$$\frac{318\ 156}{3 \times 8\ 000 \times 200} = 0,06 \text{ USD/ m}^3$$

- **Consommables**

Il s'agit sous cet intitulé de la consommation de l'acide chlorhydrique, bisulfite de sodium, chlore, des agents de nettoyage et la consommation de l'aluminium. Les consommations réelles seront précisées après quelques mois de fonctionnement de l'installation mais, à titre prévisionnel, on tablera sur un cout unitaire de :

$$= 0,025 \text{ USD /m}^3.$$

- **Remplacement des électrodes**

Pour la consommation d'aluminium, sachant que le prix unitaire est de 2,375 USD /Kg et nous avons la période de fonctionnement est de 38 jours (912 h) pour changer les électrodes.

1 unité contient 100 électrodes, le volume : $(1,4 \times 1,4) \times 0,05 = 0,0098 \text{ m}^3$ de densité volumique 2800 Kg /m³. La masse d'aluminium d'une unité = $0,0098 \times 2800 = 27,44 \text{ Kg}$, pour 100 électrodes nous avons 2744 Kg d'aluminium.

Donc le prix total = $2744 \times 2,375 = 6\ 517 \text{ USD}$, pour 7 cellules = $6\ 517 \times 7 = 45\ 619 \text{ USD}$, en rajoutant, le prix de l'usinage de l'aluminium : 1 USD /m^2 , on a la surface total des électrodes : 200 m², le prix total de l'usinage est : 200 USD, donc le prix total : 45 819 USD, en rapportant cette valeur au m³ d'eau traitée :

45 819

= 0,25 USD / m³

 200 x 24x 38

- **Maintenance de l'installation**

Les couts de maintenance sont forfaitairement estimés à 3 % par an de l'investissement, soit, en rapportant cette valeur au m³ d'eau traitée :

759 000 x 3

= 0,01 USD / m³

 200 x 8 000 x 100

- **Intérêt du capital investit**

Fixé forfaitairement à 3 % par an du capital investi, il représente

= 0,01 USD / m³

- **Amortissement de l'installation**

Compte tenu de la nature des matériels installés, il est prudent de concevoir un amortissement sur une période de 15 ans équivalent à :

759 000

= 0,03 USD / m³

 15 x 8000 x 200

- **Main d'œuvre**

Ce poste est négligé dans la présente évaluation attendu que la main d'œuvre d'exploitation pour ce type d'installation est fort réduite (1 à 2 visites /jour) et que les salaires en Algérie sont faibles.

Prix de revient de m³ produit :

= **0,63 USD / m³**

Tableau 5.6 : prix de revient des procédés (osmose inverse et électrocoagulation) par m³ d'eau produite

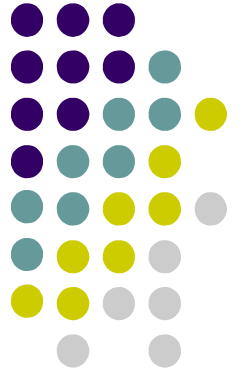
| PROCEDE | PRIX DE REVIENT (USD/m ³) |
|--------------------|---------------------------------------|
| Osmose inverse | 0,875 |
| Electrocoagulation | 0,635 |

Dans cette étude économique, le calcul du prix de revient peut nous donner une estimation du coût du procédé. Le procédé d'élimination du bore par adsorption est le plus couteux par rapport au procédé de l'électrocoagulation et au procédé d'osmose inverse. La majorité de son cout est du au charbon actif vu la quantité utilisée (27 tonnes/jour), ce procédé n'est pas économiquement viable.

Pour l'osmose inverse à deux étages, son prix de revient est de 0,875 USD / m³, c'est une technique de dessalement d'eau de mer utilisée par plusieurs pays notamment l'Algérie, on peut permettre l'approvisionnement en eau dans des endroits qui en sont dépourvus (iles, plateforme de forage en mer...), mais le processus d'installation est assez compliquée et a besoin d'une équipe de professionnelle qualifié. Mais la majorité de son prix passe dans ses membranes qui doivent être

continuellement nettoyées ou changées tous les 3 ans. L'eau produite est déminéralisée, agressive et corrosive pour la tuyauterie. En effet l'eau perd tous ses minéraux y compris les minéraux bénéfiques, comme certains alcalins, notamment le calcium et le magnésium. Son pH sera alors plus acide. Il est donc préférable de reminéraliser l'eau avant de la distribuer aux consommateurs.

Le couplage de l'unité de l'osmose inverse avec le réacteur électrochimique bipolaire produit une eau à moindre coût (0,63 USD/m³). Le principal avantage avec ce procédé c'est que nous doublons la capacité de production qui passe de 100m³/h à pratiquement 200m³/h.



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande dans son guide de l'eau potable, la valeur maximale de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$. Le bore doit être éliminé afin de respecter les normes sanitaires en vigueur pour la consommation d'eau potable. Le bore sous forme moléculaire H_3BO_3 n'est pas retenu par les membranes d'osmose inverse. Or des teneurs élevées en bore dans l'eau de consommation sont susceptibles de provoquer des problèmes de santé tels que les problèmes de développement du fœtus et une diminution de la fertilité. Afin d'atteindre les normes de l'OMS en bore ($0,3 \text{ mgL}^{-1}$), on a souvent recours à un deuxième étage qui est toujours accompagné de l'utilisation de membranes de plus en plus performantes et à des coûts élevés ; ces dernières années, plusieurs études ont été faites dans le but de proposer d'autres solutions plus économiques et plus efficaces.

Des essais d'électrocoagulation sur une eau bi-distillée dopée du bore, ont montré l'influence de certains paramètres expérimentaux tels que : le pH initial, la densité du courant, la concentration initiale en bore, la distance inter-électrode, la concentration en NaCl et le type d'électrode. Les résultats révèlent les principaux points suivant :

- Un pH voisin de 8 permet une meilleure élimination du bore.
- Une densité de courant de 6 mA/cm^2 a permis d'atteindre un taux d'abattement de 96%.
- L'électrocoagulation en mode bipolaire permet d'avoir une meilleure performance et une nette amélioration du temps de traitement, par rapport au mode monopolaire .
- Notre système répond efficacement quand à la réduction de la teneur en bore quelque soit la concentration en bore comprise entre 10 et 30 mg.L^{-1} .
- Les distances inter-électrodes supérieures à 0,5 cm engendrent des variations négatives sur la cinétique d'électrocoagulation du bore.
- Avec une concentration en NaCl de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, le traitement s'avère efficace où des taux d'élimination plus élevés atteignant les 96%. La concentration finale du bore ($0,3 \text{ mg.L}^{-1}$) est conforme à celle recommandée par l'OMS.
- Avec les électrodes en fer, l'efficacité du traitement de l'élimination du bore diminue pour les mêmes conditions opératoires à celles de l'aluminium.

L'étude cinétique a montré, que l'électrocoagulation se produit en deux processus distincts : production de floes (dissolution électrique d'hydroxyde d'aluminium) et adsorption du bore sur les floes produites (adsorption physique). Le modèle de cinétique du pseudo-premier ordre décrit mieux la cinétique de l'électrocoagulation avec des coefficients de détermination proche de 1.

Dans cette étude nous avons mis en évidence certains avantages de l'utilisation du procédé de l'élimination du bore par électrocoagulation. Ce procédé n'enrichit pas l'eau en éléments chimiques comme c'est le cas lors du traitement par précipitation, et en fin de l'électrocoagulation on n'a pas besoins d'ajuster le pH puisque il est toujours conforme aux normes. Nous pouvons affirmer que le système mis en place permet d'atteindre des objectifs de réduction de la teneur en bore à des taux normalisées.

Dans un second volet, nous avons présenté les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du bore sur le charbon actif ; des capacités d'adsorption très intéressantes ont été obtenues, notamment à une valeur de pH de 8, capacité d'adsorption est de 0,058 mg/g.

- La capacité maximale enregistrée par le modèle de Langmuir est de $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$ est proche à celle obtenue à l'équilibre.
- L'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, a le mieux représenté les résultats expérimentaux. L'étude des isothermes a révélé le coefficient de détermination enregistré par le modèle de Freundlich est le plus important ($R^2 = 0,90$) montrant ainsi une adsorption en monocouches, ce modèle décrit mieux l'équilibre d'adsorption du bore sur charbon actif, la valeur de $1/n$ est située entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption est favorable sous les conditions de notre étude.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'efficacité des deux procédés étudiés : l'électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif en termes de rendement et de respect des normes environnementales.

Pour finir, nous avons présenté une étude technico-économique des trois procédés à savoir, dessalement d'eau de mer par osmose inverse à deux passages par les membranes, dessalement d'eau de mer à un passage par les membranes couplé à une adsorption sur colonne à charbon actif et un dessalement d'eau de mer à un seul passage couplé à une électrocoagulation bipolaire. Cette étude d'évaluation technico-économique consistait d'abord à un dimensionnement et évaluation du coût des équipements de base. Le coût des équipements auxiliaires a été déterminé sur la base de ratio issu de la pratique professionnelle, en prenant référence au devis des équipements de base (%). Le prix de revient par mètre cube d'eau traitée est basé sur une exploitation annuelle de 8000 heure. Notre étude a révélée que le procédé d'adsorption sur charbon actif n'est pas intéressant économiquement vu la quantité de charbon actif estimée qui est de 27 tonnes par jour. Le procédé de l'osmose inverse à 2 passages est estimé de $0,88 \text{ USD /m}^3$, la majorité de son prix passe dans ses membranes qui doivent être continuellement nettoyées ou changées tous les 3 ans. La technique de dessalement d'eau de mer est utilisée par plusieurs pays notamment l'Algérie, cette technique

permet l'approvisionnement en eau dans des endroits qui en sont dépourvus (iles, plateforme de forage en mer...), mais le processus d'installation est assez compliquée et a besoin d'une équipe de professionnelle qualifié. L'eau produite est déminéralisée, agressive et corrosive pour la tuyauterie. En effet l'eau perd tous ses minéraux y compris les minéraux bénéfiques, comme certains alcalins, notamment le calcium et le magnésium. Son pH sera alors plus acide. Il est donc préférable de reminéraliser l'eau avant de la distribuée aux consommateurs.

Le couplage de l'unité de l'osmose inverse avec le réacteur électrochimique bipolaire produit une eau à moindre coût (0,63 USD/m³). Le principal avantage avec ce procédé c'est que nous doublons la capacité de production qui passe de 100m³ /h à pratiquement 200m³ /h.



Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Pereira, J. Ramas, V. Mourey (2004). Suivis des milieux continus. Agence de l'eau Seine Normandie
- [2] P. Danis (2003). Dessalement de l'eau de mer. Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés. J. 2700, 18p, Paris.
- [3] USEPA (1987). Health effects assessment for Boron and compounds. Environmental Criteria and Assessment Office (1987). U.S.E.P.A (Environmental Protection Agency).
- [4] J. Kim, H. Hyung, M. Wilf, J. Park, S. Brown (2009). Boron Rejection by Reverse Osmosis Membranes: National Reconnaissance and Mechanism Study, Desalination and Water Purification Research and Development, Program Report No. 127.
- [5] R. Zeebe, W. Gladrow (1993). CO₂ in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes, Elsevier Oceanography Series, 1^{ère} Edition, David Halpem.
- [6] H. Hyung, H. Kim (2006). Une étude sur le mécanisme de rejet de bore par l'eau de mer d'osmose inverse, Journal of Membrane Science, p. 269-278.
- [7] T.E. Nese, N. Öztürk (2008). Boron removal from aqueous solutions by ion- exchange resin: Column sorption–elution studies. J. Hazard. Mater, 152: 744–749.
- [8] Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials (1991). R. J. Brook, Ed., Pergamon, Oxford (ISBN 0-08-034720-78)
- [9] R. Adair (2007). Boron, Publishing Group, New York.
- [10] R. Reid (2007). Update on boron toxicity and tolerance in plants, in: XU, H.E F. P. Goldbach, and P.H. Brown, R.W. Bell, T. Fujiwara, C.D. Hunt, S. Goldberg, L. Hi, (Eds) Advances in plant and animal boron nutrition: proceedings of the 3rd international symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition. Springer, Dordrecht.
- [11] L. TuKha, L. Long, D. Nghiem, R. Allan (2010). Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination Applications. Sep. Purif. Technol., 75: 87–101.
- [12] N. Hilal, G. Kim (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. Desalination, 273: 23–35.
- [13] National Research Council- Desalination (2008). A National Perspective, National Academics Press. Washi,gton. DC
- [14] K. Rahmawati, N. Ghaffour, C. Aubry, G.L. Amy (2012). Boron removal efficiency from Red Seawater SWRO/ BWRO membranes. Journal of Membranes Science. 423-424: 522-529
- [15] N. Bektas, S. Öncel, H.Y. Akbulut, A. Dimoglo (2004). Removal of boron by electrocoagulation. Environ. Chem. Letters, 2: 51–54.

- [16] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B.Karakat, T.Nuyut (2010). Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *J. Environ. Manag.* 91: 1–9.
- [17] M. Kobya, E. Demirbas, A. Dedeli, M.T. Sensoy (2010). Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *J. Hazard. Mater.* 173: 326–334.
- [18] A. EYilmaz, R. BGLU, M. Kocakerim (2007). A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *J Hazard Mater.* 149: 475 – 481.
- [19] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard (2007). Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.* 148: 566–572
- [20] Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination:
<http://www.lenntech.fr/periodique/elements/b.htm#ixzz4PUpVEk9A>
- [21] R.E. Krebs, (2006) *L'histoire et l'utilisation des éléments chimiques de notre Terre: un guide de référence.* 2e ed., Greenwood Press, Westport, Connecticut.
- [22] A. E. Yilmaz, R. B. Glu, M. Kocakerim, M. T. Yilmaz, C.P.Glu (2008). Boron removal geothermal waters by electrocoagulation. *J. Hazr Mater* 153:146 – 151.
- [23] C. T. Wang, J. L. Hu, W. L. Chou, Y. M. Kuo, (2008) Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *J. Hazard. Mater.*, 152: 601–606.
- [24] W.W.Ku, R.E. Chapin, R.F.Moseman, R.E. Brink, K.D. Pierce, K.Y. Adams (1991). Tissue of disposition of boron in male Fisher. rats, *Toxicol. App. Pharmacol.* 111: 145-151.
- [25] E.J. Underwood (1977). *Trace element in human and animal nutrition.* Academic Press, New York.
- [26] Champain (1983). *Weed Science Society of America, Herbicide Handbook, 5eme edition.*
- [27] R.G. Severson, L.P. Gouch (1983). Boron in mine soils and rehabilitation plant species at selected surface coal mines in Western United States. *Journal. Environment. Qual.* 12: 142-145.
- [28] WHO. *Guidelines for drinking water quality, 3éme édition, vol.2 Geneve 1998.*
- [29] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. eyvaz, E.Senturk (2006). Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 51: 404-408.

- [30] S.Irdemez S,Y.S.Yildiz, V.Tosunoglu (2006). Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 52: 394-401.
- [31] N. Drouiche, S. Aoudj, M. Hecini, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, (2009) Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. *J. Hazard. Mater.* 169: 65–69.
- [32] H. Rohm (2007). Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology *Desalination.* 205: 47-52.
- [33] I. Chairul, K. Yu-Lin K. J. C.Liu. (2011). Treatment of boron-containing optoelectronic waste water by precipitation process.*Desal.* 280:146-151.
- [34] F. Coeuret, A. Storck, (1984). *Éléments de génie électrochimique.* Edition Technique et documentation. Lavoisier.
- [35] S. Goldberg (2005). *Journal of Colloid and Interface Science.*285 : 509-517
- [36] Memotec N°2 (2004). L'élimination du bore dans l'eau destinée à la consommation humaine.
- [37] Y. Cengeloglu, G. Arslan, A. Tor, I. Kocak, N. Dursun (2008). Removal of boron from water by using reverse osmosis. *Separation and Purification Technology.* 64 : 141-146.
- [38] Oo. Htun, M.L. Song (2009). Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes. *Desalination.* 246: 605-612.
- [39] M. Turek, J. Dydo, B.Bandura (2007). Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater. *Desalination.* 205: 185-191.
- [40] M. Yousouf, A. Mollah, R. Schennach. J.R. Parga, L. Cockel (2001). Electrocoagulation (EC), science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84: 29-41.
- [41] T. Picard (2000). Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges. France.
- [42] M. Bennadjah (2007). Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift. Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, France.
- [43] J. Labanowski (2004). Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat Université de Limoge.
- [44] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation /flotation processes. *Journal of Environmental Management.* 90 : 1663-1676.
- [45] M. Mollah. P.J. Morkovsky, A.G. Goms, M. Kesmez, J. Parga, L. David (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials.* 114: 199-210.

- [46] N. Daneshar, A. Khataee, N. Djafarzadeh, (2006). The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. 42: 1788-1795.
- [47] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique (2006). Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, *Chem. Eng. Sci.* 61:3602–3609.
- [48] N. Mameri, A. R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.* 32: 1604–1612.
- [49] S. Irdemez, Y.S. Yildiz, V. Tosunoglu (2006). Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 52: 394-401.
- [50] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bulent, (2005) The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *J. Hazard. Mater*, vol. 17, p. 160-165.
- [51] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk (2006). Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 51: 404-408.
- [52] A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray (2006). Removal of chromium by electrocoagulation with multiple electrodes : Bipolar and monopolar configurations. *Journal Hazardous Materials*. 27: 653-661.
- [53] S.I. Haza Ayhan, Ö. Mahmut (2006). Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.* 137 : 1197-1205.
- [54] A. Mireille (2006). Traitement du lisier de porc par électroépuration. Mémoire de maîtrise recherche en sciences appliquées, Ecole Polytechnique de Montréal.
- [55] A. Gurses, M. Yalcin, C. Dogar (2002). Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Management*. 491-499.
- [56] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bulent, E. Kocadajistan (2008). An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation method in a batch reactor. *Desalination*. 230: 288- 297.
- [57] G. Sayiner, F. Kandemirli, A. Dimoglu (2008). Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination*. 230: 205-212.
- [58] N. Gherbi (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat. Université de Constantine.

- [59] C. Creanga. (2007). Procédé AD- O₃ d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis par oxydation catalytique. Thèse de doctorat. Institut de Toulouse.
- [60] M. Meink (1982). Les eaux résiduaires industrielles. Edition Technique et Documentation (Masson et Cie) Paris.
- [61] E. Errais (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorant anionique. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- [62] F.J. Lopez, E. Gimenez, F. Hernandez (1993). Analytical study on the determination of boron in environmental water samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 93: 962-963.
- [63] I. Langmuir (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
- [64] Y. Seki, Y. Serap, Y. Muruvet (2006). Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design. *Journal of Hazardous Materials B*.138: 60-66.
- [65] M. Kifuni, A. Myeko, P. Noki Vesituluta (2012). Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6(3): 1337-1359.
- [66] H. Freundlich, Veber die adsorption in loesungen. (1907) *Z. Phys.* 57: 385-470.
- [67] M. Dubinin, L. V. Radushkevitch (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr.* 1: 875-889.
- [68] H. Polat, A. Vengosh, I. Pankratov, M. Polat (2004). A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination*. 164: 173-188.
- [69] G. Mar de la Fuente Garcia-Soto, E. Munoz Camacho (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification on Technology*. 48: 36-44.
- [70] W. Bouguerra, A.M. Hamrouni, M. Dhahbi (2008). Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis. *Desalination*. 223: 31-37.
- [71] Cypres, P. Leherte (1954). Dosage colorimétrique de traces de Bore par le Carmin *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*. 63, Issue 3-4, pages 101–114, ; DOI: 10.1002/bscb.19540630301.
- [72] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1992). 18th ed. Washington, DC : American Public Health Association. 4-8 à 4-10
- [73] J. RODIER J (1984). *L'analyse de l'eau*. 7ème éd. Paris : Dunod. 180-182.
- [74] N. Drouiche, N.; Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri (2007). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing Wastewater. *Desalination* 214: 31–37.
- [75] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J. E. Belkaid (2004). Treatment of electropolating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 207-213.

- [76] N. Mameri, A. R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.* 32: 1604–1612.
- [77] N. Daneshaver, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh (2005). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation. An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials B.* 144-199.
- [78] N. Drouiche, S. Aoudj, H. Lounici, H. Mahmoudi, N. Ghaffour, M. F. A. Goosen (2011). Development of an empirical model for fluoride removal from photovoltaic wastewater by electrocoagulation process. *Desal. Water Treat.* 29: 96–102.
- [79] N. Drouiche, N. Ghaffour, M. W. Naceur, H. Mahmoudi, T. Ouslimane, (2011) Reasons for the Fast Growing Seawater Desalination Capacity in Algeria. *Water Res. Manag.* 25: 2743–2754.
- [80] A. Tassist, H. Lounici, N. Abdi, N. Mameri (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelia biomass (*Streptomyces rimosus*). *Journal of Hazardous Materials.* 183: 35-43.
- [81] W. Lemlikchi, S. Khaldi, O. Mecherri, H. Lounici, N. Drouiche (2012). Degradation of C.I. Disperse Red 167 azo dye by bipolar electrocoagulation. *Separation Science and Technology Journal.*, 47: 1682-1688.
- [82] M.F. Fong, K.P. Lee, H.J. Chieng, I.I.S.B. Ramli (2009). Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption –flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer. *Water Research.* 43: 3326-3334.
- [83] N. Drouiche, H. Lounici, M. Drouiche, N. Mameri, N. Ghaffour (2009). Removal of fluoride from photovoltaic wastewater by electrocoagulation and products characteristics. *Desal. Water Treat.* 7: 236–241.
- [84] D. Ghosh, H. Solanki, M. K. Purkait (2008). Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *J. Hazard. Mater.* 155: 135-143.
- [85] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, H. Mahmoudi (2008). Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride — sludge characteristics — operating cost. *Desalination.* 223: 134–142.
- [86] N. Balasubramanian, T. Kojima, T. Srinivasakannan (2009). Arsenic removal through electroagulation: Kinetic and statistical modeling. *Chemical Engineering Journal.* 155: 76-82.
- [87] M. Morisola, T. Rin, T. Ogata, Ho-Yoen-Ho, N. Yoshio, (2011) Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel. *Water Research,* 45: 4028-4034.
- [88] Y. Fujita, Y. Hata, Takayosi, M. Nakamaro, T. Iyo, T. Yoshino, T. Shimamura, (2005) A

- Study of boron adsorption onto activated sludge, *Bioresource Technology*, 96: 1350-1356.
- [89] A. Mazighi, H. Lounici, N. Drouiche, R. Leenaerts, N. Abdi, H. Gri, N. Mameri (2014). Economic study of groundwater defluoridation of the North African Sahara. *Desalination and Water Treatment*. 1-11.
- [90] N. Drouiche, N. Ghaffour, S. Aoudj, H. Lounici, M. Drouiche, T. Ouslimane (2012). Fluoride removal from pre-treated photovoltaic waste water by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Procedia Eng.* 33: 395-391.
- [91] S. Nicolas, L. Guihard, A. Marchand, B. Bariou, A. Amrane, A. Mazighi, N. Mameri, A. El Midaoui (2010). Defluoridation of brackish northern Sahara groundwater—Activity product calculations in order to optimize pretreatment before reverse osmosis. *Desalination* 256.
- [92] H. Lounici (2002). Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables: L'électrocoagulation et l'électrosorption : Application aux eaux du Sahara septentrional Algérien, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.
- [93] N. Boudjema, N. Drouiche, N. Abdi, H. Grib, H. Lounici, A. Paus, N. Mameri (2013). Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms, *J. Taiwan Inst Chem Eng.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.10.006>.
- [94] N. Drouiche, N. Ghaffour, M.W. Naceur, H. Lounici, M. Drouiche (2012). Towards sustainable water management in Algeria, *Desalin. Water Treat.* 50: 272–284.
- [95] S. Nicolas, A. Marchand, L. Guihard, N. Mameri, D. Belhocine, A. Mazighi, B. Bariou (1997). *Proceedings International Congress on Fluorides, Nitrates and Pesticides in Mediterranean Waters*, University Ibn Tofail, Kenitra, Morocco.
- [96] H. Mjengera, G. Mkongo (2003). Appropriate defluoridation technology for use in flouritic areas in Tanzania, *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* 28 1097–1104.
- [97] A. Cheval, G. Fournier, C. Raimbault, *Manuel d'évaluation économique des procédés*, (2001) Edition Technip, France.