

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER
Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
& de Génie des Procédés (BIOGEP)

THESE DE DOCTORAT

En Génie de l'Environnement
Présentée par
DROUCHE Nadjib

T H E M E

**Traitement des effluents issus du traitement de
surface des plaquettes de silicium par réacteurs
électrochimiques**

Soutenue le : 09 Mai 2010

devant le jury composé de :

E.H. BENYOUSSEF
T. AHMED ZAID
M.KERKAR
A. PAUSS
M.W.NACEUR
N. MAMERI
H.LOUNICI

Professeur ENP, Alger
Professeur ENP, Alger
Professeur Univ, Bejaia
Professeur UTC, Compiègne
Professeur USDB, BLIDA
Professeur ENP, Alger
Professeur UMMTO,

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur
Rapporteur

ANNEE 2010

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger et à l'Unité de Développement de la Technologie du silicium, sous la direction de Messieurs les Professeur N. Mameri et H. Lounici. Il m'est agréable de leur exprimer ici le témoignage de ma profonde gratitude pour leur aide, leur attention et l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail, leurs encouragements incessants les conseils avisés qu'il n'ont cessé de me prodiguer tout au long de cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur E.H.BENYOUSSEF qui a bien voulu accepter de présider le jury.

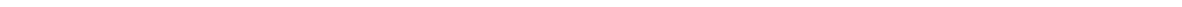
Je remercie, Monsieur T.AHMED-ZAID, Professeur à l'ENP ; Monsieur A. PAUSS, Professeur à l'UTC Compiègne, Professeur M.KERKAR de l'université de Bejaia et Monsieur M.W.NACEUR, Professeur à l'USDB, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à mon travail en me faisant l'honneur d'accepter de faire partie du jury.

Une pensée très chaleureuse accompagne tous les chercheurs et les thésards et les techniciens qui travaillent au sein de l'UDTS et du laboratoire BIOGEP de l'ENP notamment Me Abdi N. Drouiche M.

J'exprime toute ma gratitude à ma famille: ma femme, ma mère, mes frères et sœurs, pour leur aide précieuse au cours de l'élaboration de ce travail.

Pour finir je voudrais adresser une pensée amicale à tous ceux qui ont participé de loin à ce travail, et aux personnes pour qui j'ai beaucoup d'estime, Tarik, Mourad, Noureddine, Larbi, Salah, Abdelkrim, Yassine, Aissa, Mourad, Meftah, Mohamed, Ali, Mouna, Baya et Karima.

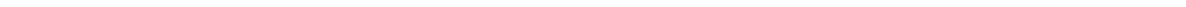
SOMMAIRE



Sommaire

INTRODUCTION	4
Chapitre 1 : Technologie de traitement des rejets fluorés	
I.1. Présence du fluor dans l'eau.....	5
I.2. Chimie du fluor dans l'eau.....	5
I.3. Effets et nuisances.....	7
I.4. Réglementation.....	8
I.5. Techniques d'élimination envisageables.....	9
I.6. Traitement Physico chimique.....	13
I.6.1. Coagulation.....	13
I.6.1.1. Principe.....	13
I.6.1.2. Rôle de la coagulation	13
I.6.1.3. Les colloïdes.....	13
I.6.1.4. Théorie du double couche.....	14
I.6.1.5. Coagulants.....	15
I.6.1.6. Place de la coagulation dans la filière d'épuration.....	16
I.6.2. La neutralisation.....	17
I.6.2.1. Généralités.....	17
I.6.2.2. Neutralisation des effluents.....	18
I.6.2.3. Insolubilisation des fluorures.....	19
I.6.3. La floculation.....	20
I.6.4. Décantation.....	22
I.6.4.1. Principe.....	22
I.6.4.2. Séparation des MES après insolubilisation.....	24
I.6.5. Déshydratation des boues.....	25
Bibliographie.....	26
Chapitre 2 : L'électrocoagulation et son application pour le traitement des rejets de l'industrie semi conductrice	
II.1. Définition.....	28
II.2. Technologie.....	28
II.3. Coagulation et electrocoagulation.....	29
II.4. Avantages de l'electrocoagulation.....	29
II.5. Inconvénients de l'electrocoagulation.....	30
II.6. Description de la technologie.....	30
II.7. Electrocoagulation a courant continu.....	34
II.8. Electrocoagulation a courant alternatif.....	34
II.9. Théorie de l'electrocoagulation.....	36

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire photovoltaïque est un moyen intéressant pour réduire les coûts de distribution de l'électricité dans certaines régions, particulièrement en Algérie où nous disposons d'un climat propice à ce genre d'énergies, d'une fiabilité remarquable et qui présente un bilan énergétique et environnemental tout à fait favorable.

La mise en œuvre des cellules photovoltaïques nécessite un traitement de surface qui génère une multitude de rejets, plus particulièrement les bains d'acides fluorés qui peuvent provoquer des maladies, parfois irréversibles chez l'être humain dont la plus connue est la fluorose dentaire ou osseuse.

Conventionnellement, ces effluents sont traités par un procédé de neutralisation à la chaux. Néanmoins, ce procédé a ses limites et nécessite un traitement supplémentaire par coagulation floculation.

L'objectif de ce travail est de traiter par réacteurs électrochimiques les rejets de bains acides fluorés issus du traitement de surface. Le procédé électrochimique d'électrocoagulation a été choisi pour la multitude d'avantages qu'il procure en termes d'efficacité, simplicité de mise en œuvre et d'un point de vue énergétique non négligeable.

Le chapitre I sera dédié à une revue bibliographique portant sur le fluor et la technologie de traitement des rejets fluorés, en donnant des notions sur la chimie du fluor, ses effets de nuisance et sur sa présence dans l'eau.

Le chapitre II sera consacré à une synthèse sur l'électrocoagulation et son application pour le traitement du fluor. Après un rappel des lois qui décrivent ce procédé, et une présentation des travaux reportés dans la littérature sur son utilisation pour le traitement des fluorures, nous porterons une attention particulière à la compréhension des mécanismes et des réactions impliquées dans le procédé d'électrocoagulation.

Le chapitre suivant sera consacré aux méthodes d'analyses ainsi que le mode opératoire utilisé pour le traitement et la caractérisation de nos rejets.

Le chapitre 4 et 5 seront destinés à l'optimisation des différents paramètres opératoires (temps, potentiel, pH, etc..) sur l'élimination des ions fluorures avec l'utilisation d'électrodes en fer et en aluminium ainsi qu'à l'application du traitement à un rejet réel et à une évaluation économique. Un plan d'expérience sera employé pour déterminer les effets simples et combinés des variables opérationnelles. L'étude de la morphologie des boues produites impliquant différentes méthodes de caractérisation comme (SEM EDAX, DRX,) sera aussi apportée.

En conclusion, nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

CHAPITRE I

FLUOR ET TECHNOLOGIES DE TRAITEMENTS DES REJETS FLUORES

FLUOR ET TECHNOLOGIES DE TRAITEMENTS DES REJETS FLUORES

I.1. Présence du fluor dans l'eau

Le fluor est un élément d'origine naturelle, qui appartient à la famille des halogènes. Dans les conditions standards, il se présente sous la forme d'un gaz jaune pâle, toxique. Il occupe la dix-septième place, par ordre d'abondance, parmi les principaux éléments de la lithosphère [1].

Les fluorures de l'eau ont une double origine : naturelle et anthropique. Ainsi, le phénomène naturel de dissolution des roches, ou lixiviation, participe à l'augmentation de la concentration en fluorures, dans les eaux souterraines. Les rejets importants de fluorures dans l'atmosphère sous forme d'émanation volcaniques entraînent, quant à eux, des pollutions importantes des eaux superficielles, après précipitations atmosphériques. Mais les sources les plus importantes de fluorures inorganiques dans les systèmes d'eau douce sont anthropiques, que ce soit sous forme de poussières, fumées industrielles, dans l'atmosphère, ou de rejets aqueux. Les industries qui doivent évacuer d'importantes quantités d'eaux résiduaire contenant de l'acide fluorhydrique ou des fluorures, sont la métallurgie de l'aluminium, la galvanoplastie, les industries du verre et des céramiques, la production d'engrais, la fabrication de polymères fluorés, le décapage des aciers inoxydables, la fluoration de l'eau potable, dans certains pays comme le Canada, (interdite en France), et l'industrie des semi conducteurs et photovoltaïque [2].

Dans l'industrie photovoltaïque, l'acide fluorhydrique est au coeur de la fabrication de cellules à base de silicium. Sa capacité à attaquer l'oxyde de silicium et à le transformer en composés solubles, est à la base de nombreuses applications pour le nettoyage et la gravure. Il peut être utilisé pur à différentes concentrations (1% - 49 %), ou en mélange avec d'autres produits chimiques tels que l'ammoniaque NH_4OH , pour former des solutions appelées Buffer Edge [1].

I.2. Chimie du fluor dans l'eau

Le fluor est l'élément le plus chimiquement réactif du tableau périodique. Il ne se rencontre généralement pas sous son état élémentaire mais plutôt sous forme de fluorure F^- . La principale forme de fluorure dissous dans les eaux douce est la forme

ionique F⁻. L'ion fluorure forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse.

Par extension, les fluorures désignent les composés qui résultent de l'interaction entre le fluor et divers éléments électropositifs comme les alcalins, lithium, sodium, potassium, et les alcalinoterreux, calcium, magnésium. Lorsque le fluor s'associe à des cations de faible rayon ionique ou très chargés, il forme avec eux des sels insolubles dans l'eau. Par contre, lorsqu'il s'associe à des cations mono chargés de rayon ionique important, il est très soluble dans l'eau, c'est le cas du fluorure de sodium qui se dissocie en Na⁺ et F⁻.

Tableau I.1 : Solubilité de différentes formes de fluorures.

Composé	solubilité g/100 ml eau
LiF	0,27
NaF	4,20
MgF ₂	0,007
CaF ₂	0,001
AlF ₃	0,56

Les formes solides des fluorures qui sont le plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont le fluorure de calcium, ou fluorine (CaF₂), et le fluorure de magnésium (MgF₂). Lorsque le phosphore est présent dans le milieu on peut trouver de la fluoroapatite (Ca₅(PO₄)₃F), mais normalement en très faibles proportions.

Ainsi, la quantité de fluor présente dans l'eau est également fonction de la solubilité de la fluorine (CaF₂), dépendant elle-même de la température à laquelle a lieu l'interaction eau/roches, du pH et de la présence d'autres ions dans l'eau.

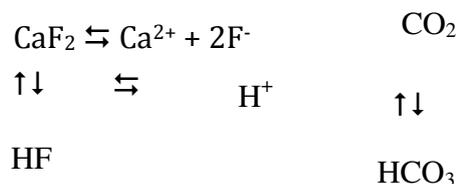
_ *Température* : La dissociation de la fluorine en présence d'eau serait une simple réaction ionique jusqu'à 230°C :



Au delà de cette température, les quantités de calcium et de fluor libérées ne seraient plus Stœchiométriques [3].

_ *pH* : Les niveaux de fluorure inorganique dans les eaux douces de surface sont généralement régulés par le système calcium - carbonate - phosphate - fluorure. Les concentrations naturelles en fluorures dans ces eaux peuvent excéder 50 mg/L, mais sont généralement inférieures à 1mg/L [3,4].

La solubilité de la fluorine est influencée par le pH des eaux selon le schéma suivant :



Deux domaines sont favorables au transport du fluor :

- celui des eaux très acides : en relation avec une activité volcanique
- celui des pH neutres à plus ou moins alcalins : cas des eaux chaudes carbonatées.

Présence d'autres ions

L'ion fluorure étant le plus électronégatif de tous les éléments, il a la capacité de former des complexes stables avec un grand nombre d'ions présents dans les eaux dont principalement : Si, Mg, Fe, Al, Be, et B ; ces complexes favorisent son transport.

I.3. Effets et nuisances

L'ingestion du fluor est nécessaire pour le métabolisme humain, mais une carence ou un excès de fluor provoque des effets indésirables. La plupart des aliments contient du fluor, principalement les poissons et le thé, mais en fonction de la situation géographique, et donc des variations de la composition chimique de l'eau, le principal vecteur de l'apport en fluor peut-être, soit l'eau consommée, soit l'alimentation. L'ion fluorure s'incorpore rapidement aux dents et aux os. Les apports conseillés varient selon l'âge et le sexe, comme le montre le tableau suivant.

Tableau I.2 : Apports nutritionnels recommandés.

Age, sexe	Apport conseillé en mg/l	Limite de sécurité mg/l
Enfants 0 – 6 mois	0,1	0,4
Enfants 6 – 12 mois	0,2	0,5
Enfants 1 – 3 ans	0,5	0,7
Enfants 4 – 8 ans	1	2,2
Garçons et filles 9 – 13 ans	1,5	4
Adolescent(e)s 14 – 18 ans	2	4
Hommes adultes	2,5	4
Femmes adultes	2	4
Femmes enceintes	2	4
Femmes allaitantes	2	4
Personnes âgées valides	2 (hommes), 2,5 (femmes)	4

Source : « Apports nutritionnels conseillés pour la population française », Ambroise Martin – coordonnateur, Edition Lavoisier 2000 reproduit dans le rapport AFSSA : Proposition de fixation d'une valeur limite du fluor dans les eaux minérales naturelles – novembre 2003

Tableau I.3 : Effets du fluor en fonction de la concentration dans l'eau.

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

A très fortes doses (quelques centaines de mg/L), l'ion fluor peut provoquer des états pathologiques tels que gastroentérite hémorragique, néphrite aiguë et diverses lésions au niveau du foie et du cœur pouvant entraîner la mort. Il est à noter que plus la température ambiante est élevée, plus la consommation d'eau de boisson augmente, ce qui peut impliquer que les concentrations indiquées ci-dessus doivent être revues à la baisse. En France, la fluoration de l'eau est déconseillée, car elle peut entraîner un dépassement global du fluor ingéré par le biais de l'eau, des aliments mais aussi du fait de l'emploi de certains produits d'hygiène (dentifrice fluoré) [5].

I. 4. Réglementation

Le risque sanitaire pousse donc à un suivi de la concentration en fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine. La réglementation en droit Algérien par le décret exécutif n° 26 – 160 du 23 avril 2006 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels fixe à 15mg/L la concentration du fluor et de 2 mg/l pour les eaux potables NA6377.

Cette limite est légèrement supérieure à la valeur guide établie par l'Organisation Mondiale de la santé (OMS). A titre de comparaison, les différentes normes selon les pays, sont présentées dans le tableau suivant. Les valeurs sont exprimées en mg/L de fluorures.

Tableau I.4 : Comparaison des normes concernant les limitations de concentration en fluor dans l'eau potable [5].

	Norme Algérienne	Limite de qualité en France	Valeur limite UE	Valeur guide OMS*	Standard USA
Valeur actuelle	1,5	1,5	0,7 – 1,5	1,5	4
Valeur décret n° 89-3		0.7 [25-30°C] à 1.5 [8 –12°C] en fonction de la température			

**L'OMS signale que les valeurs doivent être établies en tenant compte des conditions climatiques, volumes d'eau consommés et des autres sources de fluorures.*

1.5. Techniques d'éliminations envisageables

Les effluents industriels contiennent, dans la majorité des cas de 100 à 1000 mg/L de fluorures, et doivent en général subir une épuration avant rejet pour être en conformité avec les teneurs limites imposées qui se situent entre 6 et 20 mg/L selon les pays. Par ailleurs, certains approvisionnements d'eaux, destinées à la consommation humaine, sont également trop riches en fluor et doivent subir un traitement pour respecter les limites de 2 mg F⁻/l prescrites en Algérie dans le domaine des eaux potables. Parmi les techniques envisageables pour éliminer le fluor, il faut distinguer celles qui sont spécifiques au traitement du fluor, et celle qui associent l'élimination du fluor à celle d'un autre composé gênant. Par ailleurs, certaines d'entre elles ne sont applicables que dans le cas d'eaux faiblement concentrées en fluor, et nécessitent un prétraitement. Le tableau suivant permet d'identifier chacune de ces techniques et leur domaine d'application.

Tableau I.5 : Synthèse des techniques de traitement du fluor envisageables, comparaison de leur domaine d'application.

	<i>Techniques spécifiques d'élimination du fluor</i>		<i>Techniques correctives : Elimination simultanée d'autres éléments</i>	
	Qualité de l'eau traitée			
Qualité de l'eau brute à traiter	[F ⁻] résiduels > Standard eau potable	Respect norme eau potable	[F ⁻] résiduels > standard eau potable	Respect norme eau potable
Valable pour toutes les concentrations			précipitation avec le calcium	Osмосe inverse
Eaux peu chargées : [F ⁻] < 20 ppm		échange d'ions sur phosphates tricalciques	adoucissement à la chaux	adsorption sur alumine activée - coagulation - floculation au sulfate d'alumine - nano filtration - électrodialyse - Dialyse de Donnan

Chacune de ces techniques sera détaillée dans le tableau 6. Même si les problèmes liés à un excès de fluor sont connus, il n'existe que très peu d'usines de défluoration dans le monde.

Méthode	Principe	Remarques
Adoucissement à la chaux [6]	<p>adsorption des fluorures sur l'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ lors de la précipitation du magnésium :</p> <p>abattement simultané des ions Mg^{2+} et F^-.</p> $Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 = 2 MgCO_3 + 2 H_2O$ $Ca(OH)_2 + MgCO_3 = CaCO_3 + Mg(OH)_2$	<p>Culp & Stolbenberg (1958) ont développé une équation théorique liant la quantité de magnésium à ajouter pour réduire la concentration d'ions fluorures :</p> $[F^-]_0 - [F^-]_{res} = 0,0346 \times [F^-]_0 \times \sqrt{[Mg^{2+}]}$ <p>avec $[F^-]_0$ = concentration initiale en fluorures (mg/L) $[F^-]_{res}$ = concentration résultante en fluorures (mg/L) $[Mg^{2+}]$ = concentration initiale de magnésium nécessaire (mg/L de $CaCO_3$)</p> <p>Il faut une quantité importante de magnésium (50 mg/L pour abaisser $[F^-]$ de 1 mg/L). L'apport est réalisé grâce à du sulfate de magnésium ou à de la chaux dolomitique. Cette solution n'est pas envisageable pour les eaux faiblement chargées en magnésium car le coût des produits chimiques est très élevé et la quantité de boues produites considérables.</p>
Précipitation en présence de calcium [6]	<p>Précipitation des ions fluorures sous forme CaF_2, en ajoutant des sels de calcium : $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$.</p> <p>Les réactions mises en jeu sont les suivantes :</p> $Ca(OH)_2 + 2F^- = CaF_2 + 2 OH^-$ $CaCl_2 + 2F^- = CaF_2 + 2 Cl^-$ $CaSO_4 + 2F^- = CaF_2 + SO_4^{2-}$ <p>Les différentes étapes cinétiques ont :</p> <ul style="list-style-type: none"> - germination - précipitation - séparation des précipités formés 	<p>Cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration en ions fluorures qui soit conforme avec les limites de potabilité en eau potable, lorsque la dureté calcique est inférieure à 200 mg/L. Benefield <i>et al</i> (1982) ont proposé un calcul détaillé de la concentration en ions fluorures résultant :</p> $[F^-] = \sqrt{\frac{10^{-10,4}}{[Ca^{2+}]}} \times \left\{ 1 + 10 \cdot [Ca^{2+}] + 1500 \cdot [H^+] + 5850 \cdot \sqrt{\frac{10^{-10,4}}{[Ca^{2+}]}} \cdot [H^+] \right\}$ <p>Les concentrations sont exprimées en mol/l. L'épuration est meilleure à pH alcalin. La quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF_2 qui est de l'ordre de 16 mg/L à 20°C soit 8 ppm de F^-. (produit de solubilité de la fluorine : $K_{ps}(20^\circ C) = 4 \cdot 10^{-11}$).</p> <p>L'inconvénient majeur avec cette technique est la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium qui requiert un excès de produit chimique pour obtenir une précipitation complète.</p>
Echange d'ions [6]	<p>- phosphates tricalciques (cendres ou poudre d'os)</p> <p>Le mécanisme mis en jeu est le remplacement dans l'apatite $Ca_3(PO_4)_2$ de l'ion CO_3^{2-} par</p>	<p>- phosphates tricalciques :</p> <p>Technique de traitement économique et facile à mettre en oeuvre pour des installations rustiques, mais valable pour une eau faiblement fluorée. Permet d'abaisser la concentration des fluorures, de 5 à moins de 1 mg/L. C'est un matériau friable à faible durée de vie : perte de produit par attrition lors</p>

	<p>deux fluorures F- pour former de la fluoro apatite insoluble et donc décantable : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$</p> <p>$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 + 2 \text{NaF} = 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$</p> <p>- <i>résines synthétiques</i> : utilisation de résines ioniques ayant une affinité pour les fluorures. Benson et al (1940) ont expérimenté un procédé en 2 étapes : élimination des ions sodium par une résine cationique : $2 \text{NaF} + \text{H}_2\text{Z} = \text{H}_2\text{F}_2 + \text{Na}_2\text{Z}$ - élimination de H_2F_2 par une résine anionique : $2 \text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{F}_2 = 2 \text{R NHF}$.</p>	<p>des cycles de régénération / lavage (soude, H_3PO_4). Il possède également une faible capacité de régénération et relargue les phosphates.</p> <p>- résines Les résines actuelles sont souvent peu spécifiques : l'affinité des résines est plus faible pour les fluorures que pour les sulfates SO_4^{2-} ou les hydroxydes OH^-. L'eau de départ doit être peu chargée, la concentration initiale ne devant pas dépasser 10 ppm. Les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations ; Les problèmes de coût de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé. Aucun procédé spécifique de l'élimination du fluor par résines échangeuses d'ions n'existe aujourd'hui.</p>
Adsorption [7-10]	<p>- alumine activée Cette technique est une méthode approuvée pour la production d'eau par la circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000. Percolation de l'eau à travers de l'alumine (Al_2O_3), matière poreuse capable d'adsorber le fluor. Filtration sur colonne de billes de diamètre 1.5 à 2.5 cm. Au cours de l'activation, l'alumine fixe un proton H^+ et le groupement fixe les ions fluorures : $\text{AlOH} + \text{F}^- = \text{AlF} + \text{OH}^-$ (pH >7) $\text{AlOH}_2^+ + \text{F}^- = \text{AlF} + \text{H}_2\text{O}$. (pH < 6)</p>	<p>Nécessite un prétraitement pour abattre la concentration jusqu'à 15 – 20 ppm. Convient pour le traitement des eaux potables ou comme traitement de polissage des effluents prétraités : niveaux atteints = 0.5 à 1.5 ppm. La capacité de rétention peut varier de 0.3 à 45 g de fluor par litre de matériau. L'efficacité dépend du débit, des interférences avec les autres ions, du pH, des méthodes et conditions de régénération. Nécessite de fortes consommations de produits chimiques pour la régénération (8,3 g de soude / g de fluor fixé + 10 g de H_2SO_4 pour la neutralisation). L'efficacité de l'adsorption dépend de la composition de l'eau à traiter et des différents ions présents selon l'ordre d'affinité suivant : $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Le pH doit être inférieur à 8 et plus le pH est bas, plus l'efficacité est importante. Permet l'élimination parallèle de l'arsenic.</p>
Coagulation – Flocculation	<p>L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors</p>	<p>Les quantités de réactifs mises en jeu (entre 50 et 150 g par g de fluorures à éliminer) étant très importantes, cette technique n'est utilisée que dans le cas</p>

<p>aux sels d'aluminium [7]</p>	<p>d'une clarification utilisant du sulfate d'alumine comme coagulant. $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ Les fluorures sont éliminés sur le floc d'hydroxyde.</p>	<p>d'eaux à faible teneur en ions fluorures. 100 mg /L de $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ à pH 6.7 sont nécessaires pour abaisser la concentration en fluorures de 1 ppm.</p>
<p>Techniques membranaires</p>	<p>- nanofiltration [5] De nouvelles membranes en composites (TFC : Thin Film Composite) sont disponibles sur le marché. Elles assurent une meilleure sélectivité. La séparation est réalisée grâce à des modules spiraux disposés de manière étagée. Le traitement se résume en trois grandes parties : un prétraitement, une perméation sur les membranes et un post-traitement de remise à l'équilibre. - osmose inverse (OI) - électrodialyse [11] Procédé de séparation électrochimique par membranes. La force de transfert mise en jeu est un champ électrique appliqué à un empilement de membranes échangeuses d'ions (MEI). Deux familles de MEI existent : les membranes échangeuses de cations MEC et échangeuses d'anions MEA. - dialyse de Donnan [11] La force de transfert mise en jeu est ici un gradient de concentration.</p>	<p>Ces techniques permettent de retenir plus ou moins les ions fluorures, mais leur coût d'investissement élevé implique que ces procédés soient utilisés uniquement en affinage, lors d'une correction de la minéralisation de l'eau. Des post-traitements sont dans tous les cas nécessaires. <i>nanofiltration</i> : pas efficace sur les eaux à fortes teneurs en fluor et sulfates taux instable de rejets des ions modification du pH, du TAC et de la dureté, le post-traitement est lourd. faible consommation d'énergie / OI <i>osmose inverse</i> : valable pour toutes concentrations en fluorures stable et fort taux de rejet (93 – 97 %) consommation de réactifs faibles en prétraitement faible modification du pH, du TAC et de la dureté, donc faible post-traitement élimination simultanée des MO, micro-organismes et pesticides <i>électrodialyse</i> : consommation d'énergie importante si l'eau est peu conductrice. entraîne un abaissement de la minéralisation de 70%, une désulfatation, décarbonation et diminution de la dureté composition globale de l'eau électrodialysée plus conforme aux normes de potabilité que celle de la même eau dialysée. <i>dialyse de Donnan</i> : entraîne une augmentation de la minéralisation initiale de 10%, une augmentation de la concentration en chlorures, une décarbonatation et une désulfatation des eaux. Conservation des cations Procédé plus économique, d'un point de vue énergétique, que l'électrodialyse mais les débits traités sont plus faibles. La dialyse de Donnan semble plus particulièrement adaptée au traitement des eaux fluorées à faible minéralité, comme les eaux de surface.</p>

I.6. Traitement Physico chimique

Les filières physico-chimiques minérales en voie aqueuse (déchromatation, décyanuration, neutralisation, précipitation métallique) font appel essentiellement à des réactions chimiques d'oxydation, réduction, précipitation, neutralisation [12]. La précipitation en présence de calcium suivie par la floculation coagulation semble être, d'après de nombreux auteurs, le seul traitement économique pour la réduction de fortes teneurs en fluor. Le niveau d'épuration atteint est fonction à la fois de la réaction d'in solubilisation de la fluorine et de l'efficacité de la séparation Solide / Liquide.

I.6.1. Coagulation:

La coagulation est un procédé physico-chimique qui facilite l'agglomération des particules solides fines et tout particulièrement des colloïdes [13].

I.6.1.1. Principe :

Généralités :

Les effluents à traiter avant rejet contiennent des composés qui forment trois catégories :

- Les matières en suspension (MES) d'une taille supérieure à 10 micromètres.
- Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais d'une taille inférieure à 1 micromètre et dont la décantation est extrêmement lente (de 2 ans à 200ans).
- Les matières dissoutes, moins de quelques nanomètres, sont généralement des cations et des anions ainsi qu'une partie de composés organiques [14].

6.1.2. Rôle de la coagulation :

La coagulation contribue à l'élimination des MES et des colloïdes en facilitant leur agglomération et leur séparation ultérieure du milieu liquide lors des opérations de décantation, de flottation ou de filtration.

6.1.3. Les colloïdes :

En très fines particules, les colloïdes se trouvent dans le milieu aqueux sous forme de suspensions colloïdales pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité.

La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interfaces qui les soumettent à deux types de force :

- Force d'attraction de Van Der Waals dépendante de la nature du colloïde (structure, forme...) et du milieu.

- Force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielles du colloïde.

La stabilité de la suspension est représentée par la valeur plus ou moins grande de la somme algébrique de ces deux forces. Pour déstabiliser cette suspension, cette barrière d'énergie doit être franchie.

Pour ce faire et favoriser l'agglomération des suspensions colloïdales, il convient de diminuer la composante énergétique représentant la force de répulsion électrostatique ; l'autre composante (force d'attraction) n'étant pratiquement pas modifiable (liée à la forme des particules et à la nature du milieu).

I.6.1.4. Théorie du double couche:

La théorie de Stern, synthèse de deux théories voisines (Helmholtz et Crony-Chapman), admet autour du colloïde l'existence d'une double couche d'ions positifs (la charge des colloïdes étant généralement négative) présents dans l'eau brute ou ajoutés afin de neutraliser la charge négative du colloïde.

La première couche d'ions positifs est collée au colloïde et le potentiel y décroît rapidement. La seconde couche d'ions positifs est moins dense et le potentiel énergétique y décroît plus lentement [15] .

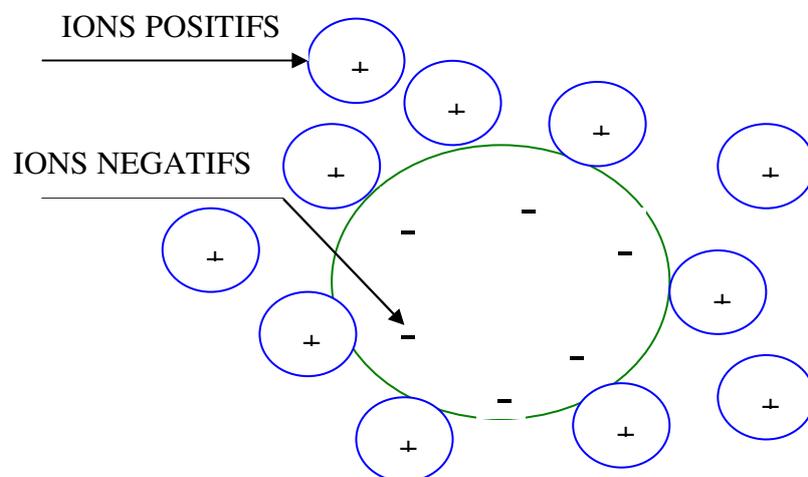


Figure n°I.1 : Principe de la théorie de la double couche de Stern

Le potentiel Zêta:

Le colloïde se déplace dans le milieu avec tout ou une partie de sa double couche. Il est caractérisé par l'existence de deux potentiels [15] :

- potentiel thermodynamique E (loi de Nernst) à la surface du colloïde.
- Potentiel électrocinétique Z à la surface du plan de cisaillement.

Ce potentiel Z ou potentiel zêta caractérise :

-
- La mobilité des colloïdes.
 - Leur interaction.

I.6.1.5. Coagulants:

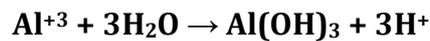
Coagulants minéraux :

Ce sont généralement des cations de métaux trivalents tels que l'aluminium ou le fer ou des produits mixtes des deux éléments. Ils nécessitent une utilisation à des pH bien déterminés [13].

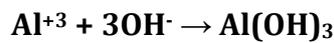
Coagulants d'aluminium :

Réaction chimique

pH optimal 6 à 7,5



L'acidité développée dans le milieu (libération de H⁺) peut être compensée par l'ajout d'un produit alcalin (soude, chaux, carbonate de sodium...) selon la réaction :



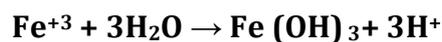
Les principaux sels utilisés sont :

- Le sulfate d'aluminium (liquide ou solide).
- Le chlorure d'aluminium (liquide)
- L'aluminate de sodium.
- Les polymères d'aluminium.
- Des composés mixtes : de formule générale $\text{Al}_n(\text{OH})_p(\text{Cl})_q(\text{SO}_4)_r$ ainsi que les polychlorures basiques d'aluminium.

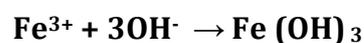
Les doses de ces composés sont déterminées par des essais comparatifs en laboratoire sur des échantillons représentatifs des effluents à coaguler.

Sels de fer :

Réaction chimique



Comme dans le cas d'utilisation de sels d'aluminium, l'acidité libérée peut être compensée par l'ajout d'un produit alcalin :



Les principaux sels utilisés sont :

- Le chlorure ferrique (liquide).
- Le chlorosulfate (liquide).
- Des composés mixtes Al^{+3}/Fe^{3+} .

Les quantités à utiliser sont déterminées par des essais.

Coagulants organiques:

L'utilisation des coagulants organiques se développe dans le secteur des traitements de surfaces depuis une période assez récente.

A l'inverse des coagulants minéraux, ils ne contribuent pas à une production supplémentaire de boues ; ils ne modifient pas le pH des effluents et sont utilisables à pH alcalin.

Par contre, les boues produites peuvent être légèrement collantes. Ceci peut restreindre leur utilisation si les boues sont dirigées sur un filtre-presse. Dans ce cas, la combinaison d'un coagulant organique et d'un coagulant minéral (solution mixte) permet généralement d'améliorer les résultats sur les filières eau et boues. Bien que leur prix d'achat soit plus élevé que celui des coagulants minéraux, la diminution du volume de boues produites permet de réduire le coût global. L'impact financier de leur utilisation doit être évalué globalement en tenant compte des moindres quantités de boues produites [14].

I.6.1.6. Place de la coagulation dans la filière d'épuration:

La coagulation peut : Avoir lieu dans le réacteur même où se déroule la neutralisation des effluents

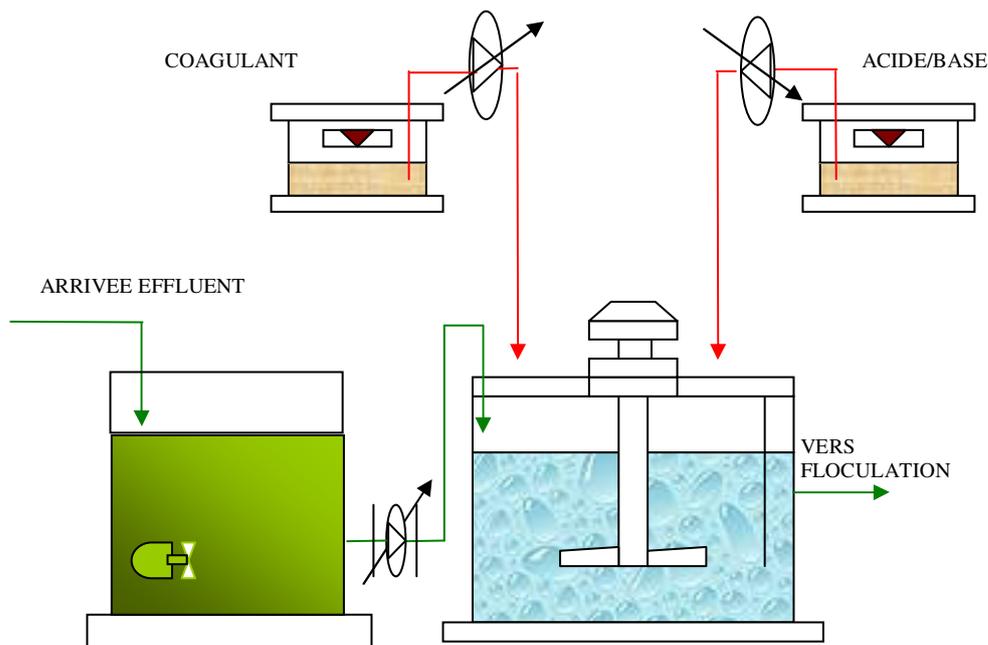


Figure n°I.2 : Principe de la coagulation dans une filière d'épuration

Avoir lieu dans un réacteur immédiatement avant la neutralisation des effluents [13].

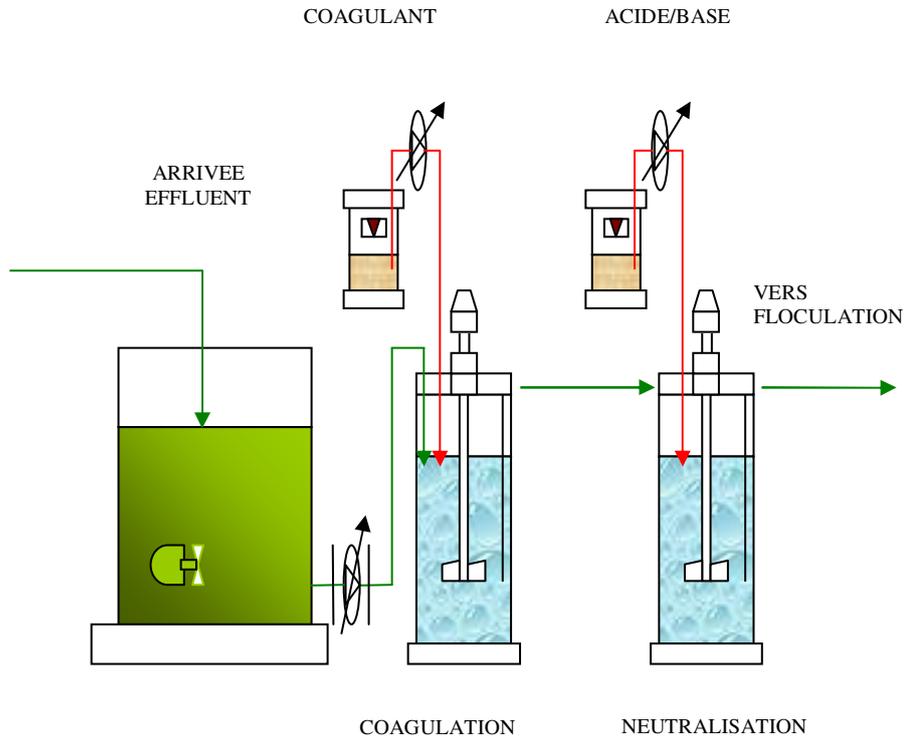


Figure n°1.3 : Principe de la coagulation neutralisation

Seuls des essais d'orientation en laboratoire déterminent le meilleur choix.

I.6.2. La neutralisation

La neutralisation d'un effluent consiste à réguler son pH dans une zone de rejet entre pH 6,5 et 9.

L'insolubilisation et la précipitation d'un certain nombre d'éléments dissous dans l'effluent consistent à réguler son pH dans la zone optimale d'insolubilisation des polluants avec ajout éventuel de réactifs permettant leur élimination par précipitation [15].

I.6.2.1. Généralités :

Maîtrise du pH des effluents :

Le contrôle du pH du milieu avant rejet, par addition de réactifs acides et le plus souvent alcalins, dans une zone prédéterminée et sous le contrôle d'une régulation automatique, constitue la phase de neutralisation du milieu [13].

Insolubilisation et précipitation d'éléments dissous :

Lors de la réaction de neutralisation, le contrôle du pH et l'addition éventuelle de réactifs permettent d'éliminer un certain nombre d'éléments dissous, non complexés, dont la présence est indésirable en raison de leur caractère toxique à moyen ou à long terme.

Ainsi, il sera procédé à :

- L'insolubilisation des métaux lourds, généralement sous forme d'hydroxydes métalliques précipitables.
- L'insolubilisation d'anions, généralement par addition d'un réactif adapté (servant souvent à la neutralisation).
- L'insolubilisation renforcée sur les métaux lourds dissous par utilisation de polysulfures ou de borohydrures.

Ceci ne concerne pas les ions tels que sodium, potassium, chlorure, nitrate...

I.6.2.2. Neutralisation des effluents:

La neutralisation des effluents est rendue nécessaire par la forte toxicité sur l'environnement d'un rejet en milieu acide et tout particulièrement sur les organismes vivants. Il est prescrit de fixer le pH avant rejet dans une fourchette de **6,5 à 9**, sauf dérogation.

Les eaux résiduaires alcalines, plus rares, nécessitent également un ajustement du pH dans la fourchette requise.

Dans tous les cas, la présence de métaux lourds dans l'effluent conduit à la précipitation (plus ou moins complète) de ceux-ci sous forme d'hydroxydes métalliques. Cette insolubilisation / précipitation peut être améliorée par ajout de réactifs appropriés (silicates, sulfures...) [16].

La neutralisation des effluents dans une fourchette de pH régulé poursuit donc trois buts :

- Amener au rejet les eaux résiduaires à un pH ne représentant pas de danger Pour l'environnement.
- Eliminer les métaux lourds toxiques sous forme d'hydroxydes peu solubles.
- Eliminer certains anions (phosphates, fluorures, sulfates).

La neutralisation d'effluents basiques est réalisée par addition d'un réactif acide (chlorhydrique ou sulfurique).

La neutralisation d'effluents acides est réalisée par addition d'un réactif alcalin (soude ou chaux généralement).

❖ La réaction générale est la suivante :



En présence d'effluents alcalins et d'effluents acides, une préneutralisation réciproque est réalisée par mélange. L'ajustement automatique du pH permet l'ajout complémentaire d'acide ou de base pour atteindre la valeur préréglée du pH.

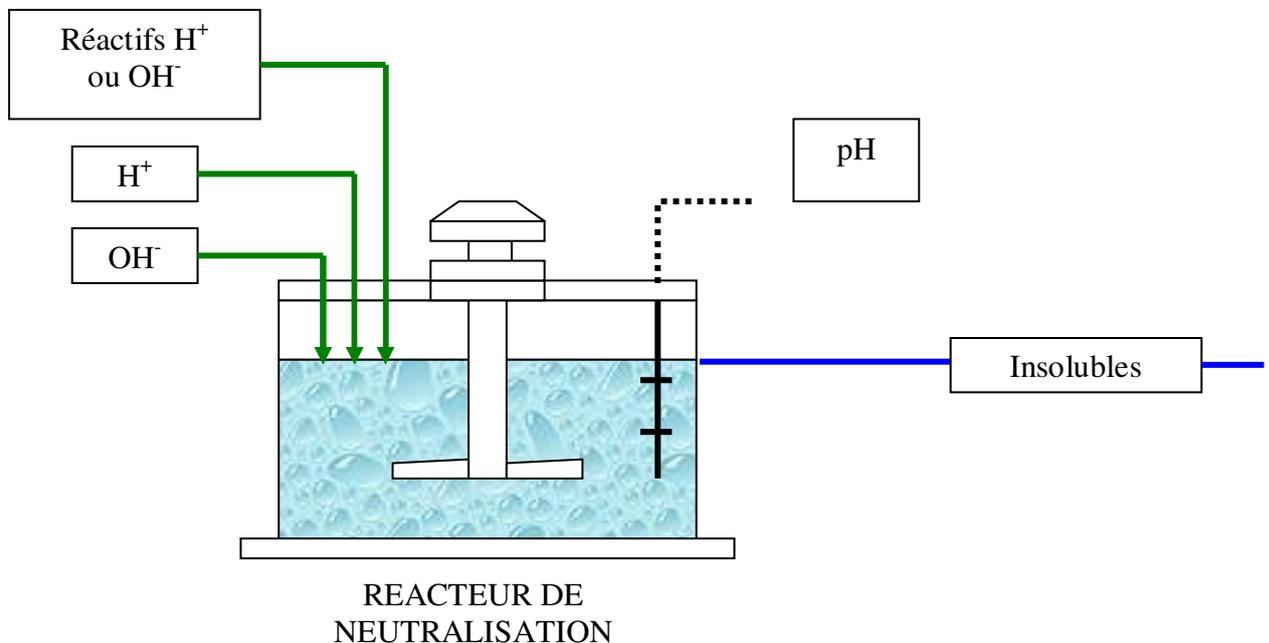
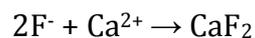


Figure n°1.4 : Principe de la neutralisation des effluents

I.6.2.3. Insolubilisation des fluorures:

L'insolubilisation des fluorures se déroule lors de la neutralisation par ajout d'un sel de calcium, généralement le lait de chaux utilisé pour la neutralisation elle-même et selon la réaction :



Le fluorure précipite alors sous forme de fluorure de calcium.

Une bonne élimination de l'ion fluorure oblige parfois à travailler à pH élevé, souvent voisin de 10 ou 10,5, nécessitant, après décantation, un nouvel ajustement du pH, dans la fourchette 6,5 / 9, par ajout d'un réactif acide.

Afin de faciliter la précipitation du fluorure de calcium, il peut être utile de recirculer, en tête de l'installation, une partie des boues formées.

Cependant, même dans des conditions optimales de traitement, une concentration résiduelle en ion fluorure inférieure à 15 mg/l est parfois difficile à atteindre [17].

Le traitement peut alors être affiné en optimisant la filière de traitement (traitement séparé des concentrés, double précipitation, coagulants, silico-aluminates...).

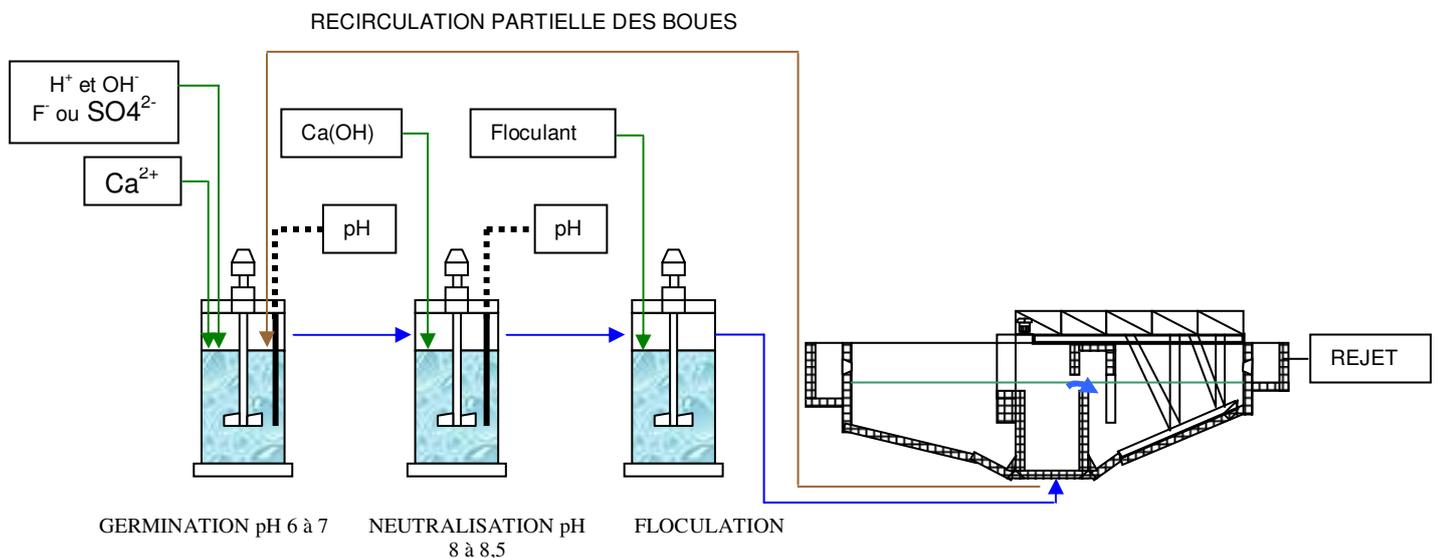


Figure n°1.5 : Principe de la ligne de traitement classique avec filtration

I.6.3. La floculation :

La floculation a pour but le grossissement des floccs formés lors des étapes de coagulation (naturelle ou forcée) et de neutralisation-insolubilisation, afin d'améliorer la séparation solide-liquide ultérieure.

Deux phénomènes se superposent dans la floculation :

- La floculation périphérique liée au mouvement brownien. Elle intervient au niveau de très petites particules (inférieures à 1 micron) et génère les microflocs.
- La floculation orthocinétique liée à l'énergie dissipée par agitation mécanique. Elle est à l'origine de la formation des floccs volumineux et séparables par décantation, flottation ou filtration [18].

Les polymères naturels (silice, amidon,...) ne sont pratiquement jamais utilisés dans la floculation des eaux résiduaires industrielles issues des traitements de surfaces. Par contre, la mise en œuvre de polymères de synthèse est devenue d'un emploi courant. Ce sont des molécules organiques à longue chaîne, d'une masse molaire élevée (10^6 à 10^7) dont l'ionocité peut être positive (polymères anioniques) ou négative (polymères cationiques). Dans le domaine de la dépollution des effluents de traitements de surfaces, les polymères anioniques sont le plus souvent utilisés [17].

La floculation est réalisée après l'étape de neutralisation des effluents [19].

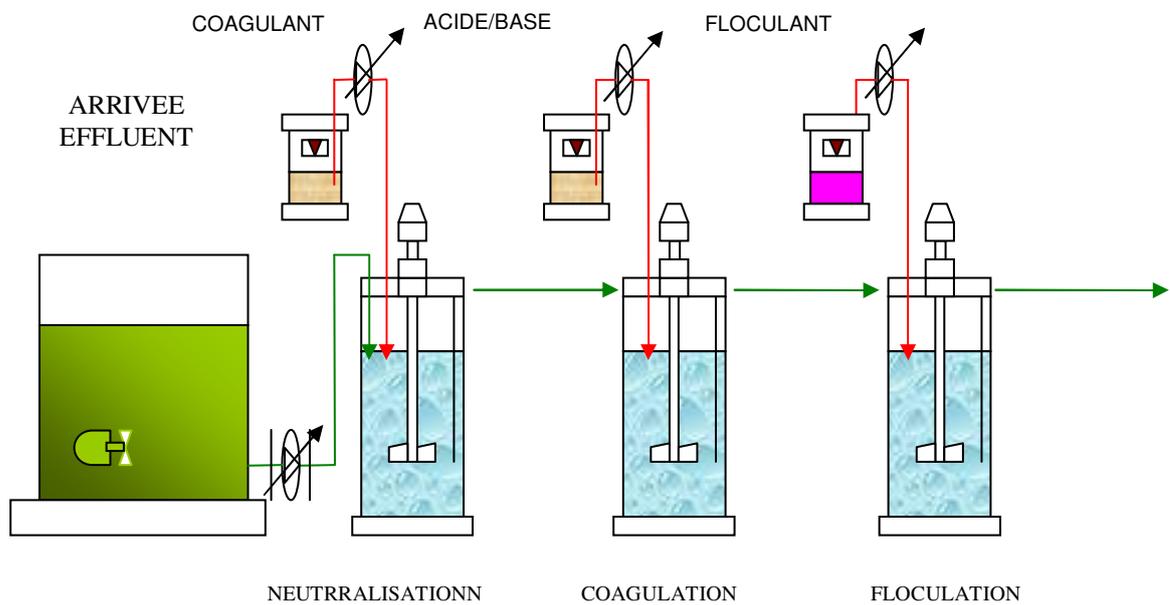


Figure n°I.6 : Place de la floculation dans une filière de traitement

Pour l'obtention de meilleurs résultats de floculation, la précédente solution doit être utilisée avec une dilution secondaire dans un courant d'eau brute d'appoint avant d'être introduite dans le réacteur de floculation [13].

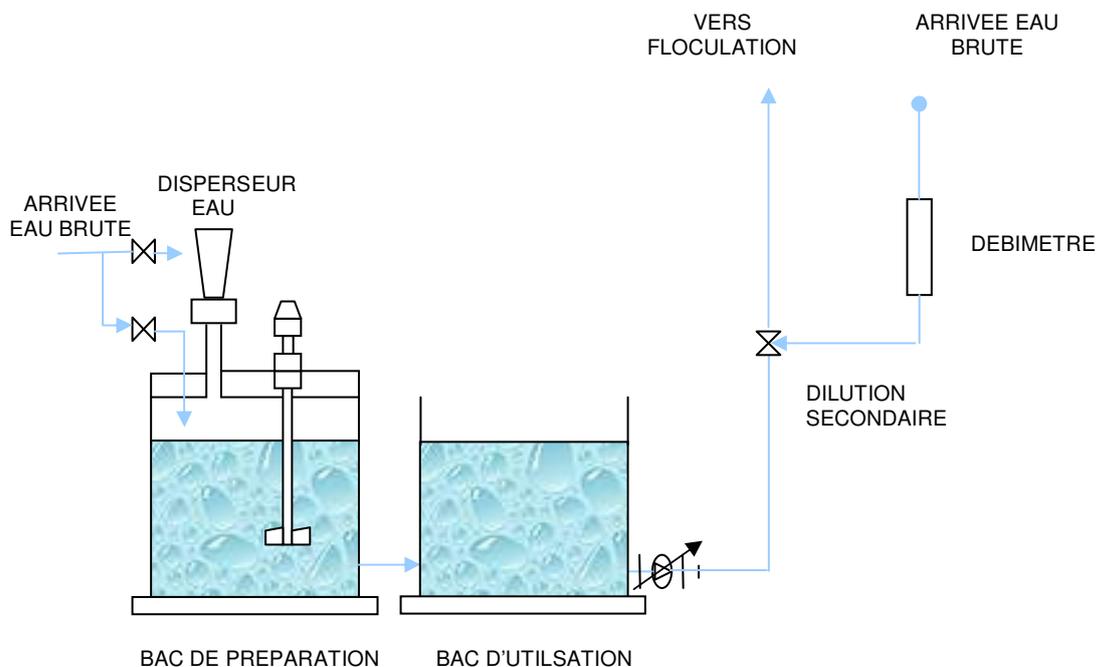


Figure n°I.7 : Principe de préparation du floculant

Le contrôle de la floculation est visuel : les floccs doivent être bien formés, d'une grosseur de quelques millimètres avec une eau interstitielle limpide. Une comparaison avec les résultats obtenus en laboratoire sur des séries d'essais effectués en bécher et sous agitation contrôlée permettra d'affiner [20] :

- La quantité de polymères à utiliser.
- Le réglage de la vitesse optimale d'agitation (gradient de vitesse) dans le réacteur de floculation.



Figure n°1.8 : Principales étapes de la coagulation floculation d'un effluent

I.6.4. Décantation

I.6.4.1. Principe :

Une particule solide dans un milieu est soumise à plusieurs forces dont :

- La force de pesanteur par l'attraction F_m .
- La poussée d'Archimède F_a exercée par le liquide.
- La force de frottement, due au déplacement d'eau entraînée par les particules F_v .

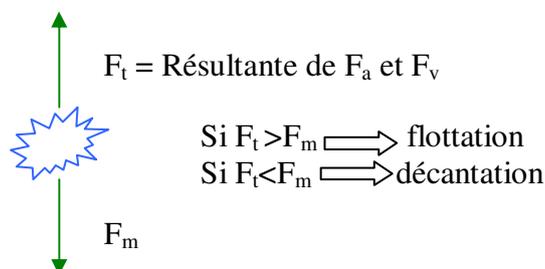


Figure n°1.9 : Mécanismes de la décantation

Le régime du liquide doit être laminaire afin de ne pas perturber la descente des particules par des turbulences [15].

Nota : un écoulement est dit laminaire lorsque toutes les veines de liquide s'écoulent parallèlement, sans mélange ni turbulence.

Ces particules atteignent une vitesse constante V .

$$V^2 = \frac{4dg(\rho_s - \rho_e)}{3C\rho_e} \dots\dots (1)$$

v : permet de déterminer la vitesse de sédimentation V_s de la particule.

d : diamètre particule en m.

g : 9,81 m/s² en m/s².

ρ_s, ρ_e : masse volumique de la particule et du liquide en kg / m³.

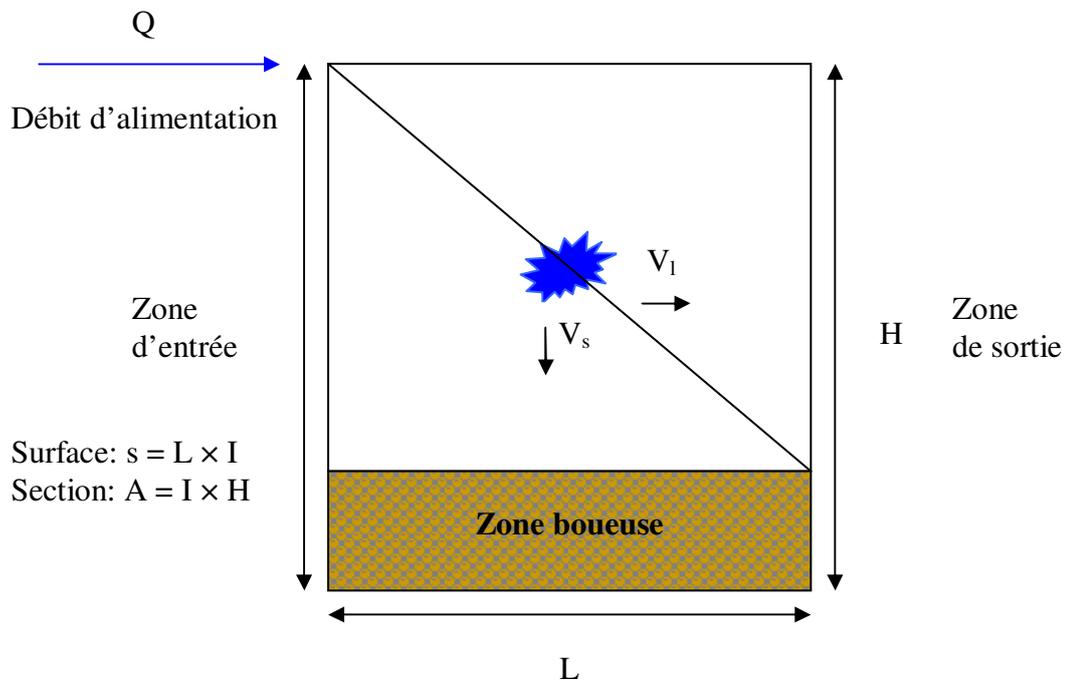
C : Coefficient de traînée lié au nombre de Reynolds.

Pour qu'une particule dont la vitesse de sédimentation est V_s soit retenue, elle doit atteindre la zone boueuse avant d'arriver à l'extrémité de la cuve de décantation.

Le calcul montre que le décanteur doit être dimensionné pour que :

$$V_s = \frac{Q}{S} = \frac{\text{débit}}{\text{surface} \cdot \text{horizontale}} = \text{vitesse} \cdot \text{de} \cdot \text{Hazen}$$

Toutes les particules dont la vitesse de sédimentation est supérieure à la vitesse de Hazen sont retenues.



Cas d'un décanteur horizontal idéal ($L \times I \times H$)

Figure n°I.10 : Mécanismes de décantation dans un décanteur horizontal

Le débit maximal d'un décanteur ne dépend que :

- De la vitesse de sédimentation des particules à retenir (masse, densité, rugosité,...),
- De la surface horizontale du décanteur (surface utile).

Ces remarques sont valables pour tous les décanteurs gravitaires.

Les deux paramètres (hauteur et volume) ne sont pas liés au pouvoir de décantation, mais un long temps de séjour est favorable, tant pour assurer la précipitation complète des éléments à retenir que pour l'épaississement des boues.

I.6.4.2 Séparation des MES après insolubilisation

Lorsqu'il s'agit de l'élimination des matières en suspension, hydrocarbures, métaux lourds (Cu, Zn, Cr, Ni, Pb,...), les boues résultantes contiennent des hydroxydes métalliques liés à la précipitation des composés chimiques par les réactifs, coagulants, floculants.

La séparation par décantation est facilitée par un effet de grossissement de la particule lors de sa chute en s'agglomérant aux particules voisines [26].

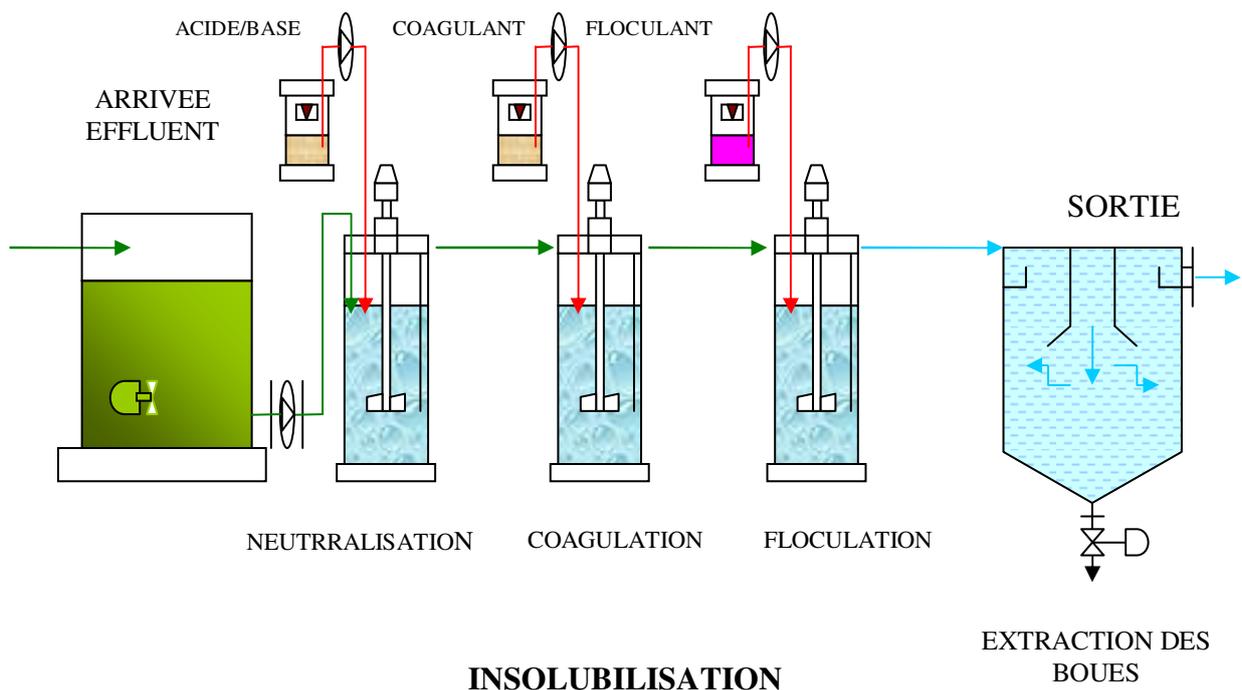


Figure n°I.11 : Filière de séparation des matières en suspension dans une filière de traitement

La décantation, par le volume qu'elle apporte, participe au temps d'insolubilisation.

I.6.5. Déshydratation des boues:

Cette opération est rendue nécessaire pour permettre le respect de deux contraintes :

- **Réglementation** : Pour être évacuées en décharge, les boues doivent avoir une siccité minimale de 30 % (soit 300g de matières sèches par kg de boues) ; à noter que d'autres critères (taux de lixiviation,...) sont également nécessaires pour que les boues soient acceptées en centres de stockage de déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés [22].
- **Economie** : Plus la siccité de la boue est élevée, moins elle contient d'eau ; son volume et son poids sont diminués de façon importante.

La diversité et la complexité des mélanges de boues induisent des performances de déshydratation très variables. La mesure de paramètres (résistance spécifique à la filtration (r) et facteur de compressibilité (s) d'une boue) donne des renseignements sur son aptitude à une plus ou moins bonne déshydratation [22].

Divers procédés sont utilisés tels :

- a) Déshydratation par filtre-presse (Cette technologie est, de loin, la plus répandue dans la déshydratation des mélanges d'hydroxydes métalliques [13].)
- b) Filtre-presse classiques :
- c) Filtre-presse à plateaux-
- d) Centrifugeuses

- [1] A.N. Bicocchi, réorganisation de la filière de traitement des effluents industriels fluorés, mastère spécialisé, eau potable et assainissement, école nationale du génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg, septembre 2006.
- [2] J.L. Claret, P.Cholat Namy, Bilan Environnement 2005. ALTIS Semiconductor, mars 2006, p.1-54.
- [3] L.Levesque, Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport n°5 : le fluor, le chlore, le brome, l'iode. AFEE : Association Française pour l'Etude des Eaux, Paris, 1978. 1° partie : le fluor, p.1-97.
- [4] A.Giguere, P.G.C. Campbell, Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté - Revue et nouvelle analyse de données existantes. Revue des Sciences de l'Eau, volume 17/3 (2004), p. 373 – 393.
- [5] P.Savary, Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition Technicités, Novembre 2003.
Chapitre Fluorures p. 100 -101.
- [6] R.Desjardins, Le traitement des eaux – 2° Edition revue & améliorée. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal 1997. Chapitre 11, Fluoruration et dé fluoruration des eaux, p. 231 – 239.
- [7] GLS. L'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine. Fiche Technique Memotec n° 15. Révision janvier 2006, [visité le 5 avril 2006] <<http://www.gls.fr/pdf/Memotec15- EliminationFluor.pdf>>.
- [8] C.Biver et A.Degols Epuration physico-chimique des effluents fluorés par le chlorure de calcium. La technique de l'eau et de l'assainissement n° 428/429 août - septembre 1982, p. 31 – 42.
- [9] J.-P.Belle, C.Jersale, Elimination des fluorures par adsorption – échange sur alumine activée. Technique des sciences Municipales 79° année – n° 2. février 1984, p. 87-93.
- [10] AFSSA. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. Evaluation des traitements d'élimination de certains éléments minéraux présents dans les eaux minérales naturelles et les eaux de source. Rapport du groupe de travail de l'Afssa « eaux minérales naturelles » au comité d'experts spécialisé « Eaux » le 1er mars 2005.
- [11] M.Hichour, F.persin, J.Sandeaux, J.Molenat, C.Gavach, Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse. Revue des sciences de l'eau, volume 12/4 (1999), p. 671-686.

- [12] B. Debray, Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux, Thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1977.
- [13] Agence de l'eau Rhône-méditerranée-Corse, Traitements de surfaces : Epuration des eaux, 2002.
- [14] Agence de l'eau Loire-Bretagne, Traitement de surface : dépollution à la source - 1985. Cahiers Techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions n° 18. Ministère de l'Environnement.
- [15] Degremont, Mémento Technique de l'Eau, 1989. Ed Lavoisier.
- [16] R.Weiner, Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux , 1974. Ed Eyrolles.
- [17] Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface, 1990. Publication CETIM.
- [18] Etude Inter – Agences n°41, Prévention des Pollutions accidentelles dans les industries de la Chimie, du traitement de surfaces et les stockages d'hydrocarbures, de produits phytosanitaires, 1996. Office International de l'Eau Paris.
- [19] B.Barraque, Les politiques de l'eau en Europe, 1995. Ed. La découverte – Paris.
- [20] GARDAIS D.Gardais, Environnement et Electricité – Les procédés électriques de traitement des rejets, 1990. Editions DOPPEE 85 – Avon (77).
- [21] Fondation de l'Eau, Endress + Hauser, L'entretien des instruments de mesures dans le contrôle de la qualité, 1987. Ed. SEDA Limoges.
- [22] M .Maes, la maîtrise des déchets industriels, 1991. Ed. Johanet
- [23] Ministère de l'Environnement DPPR/SEI - « Industrie du traitement de surface et environnement : enquête sur les données de l'année 1993, 1995.
- [24] E.Guibelin, Lutte contre la pollution des eaux : Elimination finale des boues d'épuration, Techniques de l'ingénieur G1451. 2000.
- [25] <http://www.faureequip.com/filtres/calculFiltrePresseEtPompe.htm>

CHAPITRE II

L'ELECTROCOAGULATION ET SON APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DES REJETS DE L'INDUSTRIE DES SEMI CONDUCTEURS

L'ELECTROCOAGULATION ET SON APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DES REJETS DE L'INDUSTRIE DES SEMI CONDUCTEURS

II.1. Définition

L'électrocoagulation est un procédé complexe impliquant divers phénomènes chimiques et physiques, il utilise des électrodes consommables en fer ou en aluminium pour générer des ions dans l'eau à traiter. Dans le procédé EC le coagulant est produit in situ et il implique trois étapes successives : (a) formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de l'électrode consommable, (b) déstabilisation des contaminants, des matières en suspension et la déstabilisation des émulsions et (c) agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs [1].

II.2. Technologie

Le traitement des eaux usées par EC a été pratiqué pendant le 20^{ème} siècle avec un succès et une popularité limitée. Dans la dernière décennie, cette technologie a été de plus en plus employée en Amérique du Sud et en Europe pour le traitement des eaux usées chargées en métaux [2]. En Amérique du Nord, il a été également noté [2] que l'EC a été employée principalement pour le traitement des eaux usées provenant des industries du papier et des industries de traitement des métaux. En outre, l'EC a été appliqué pour traiter les eaux usées de l'industrie alimentaire [3], les résidus de l'industrie pétrolière [3-6], les colorants [7], les particules en suspension [8-12], les rejets du traitement de polissage physico chimique et mécanique [13], les matières organiques issues des lixiviats de remblai [12], la défluoruration des eaux [14], effluents issus des détergents synthétiques [15], les rejets de l'industrie minière [16], les métaux lourds [17-21].

Des études empiriques ont été menées pour déterminer les paramètres influençant le procédé d'EC. La technologie a été optimisée afin de minimiser la consommation de courant électrique et d'augmenter le flux de rejet à traiter. Cette approche fournit peu d'éléments sur les mécanismes fondamentaux qui régissent les mécanismes chimiques et physiques de l'EC, elle ne permet pas aussi la modélisation du

processus ou d'améliorer le design des systèmes et de réguler l'optimisation et le contrôle des principes physico-chimiques fondamentaux.

II.3. Coagulation et electrocoagulation

La coagulation est un phénomène où les particules chargées dans la suspension colloïdales sont neutralisées par une collision mutuelle avec les contre ions et sont agglomérés, suivie par une sédimentation. Le coagulant est ajouté sous forme de substances chimiques appropriées. Le sulfate d'aluminium $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ est le produit chimique le plus couramment utilisé pour le traitement des eaux usées.

Le mécanisme de la coagulation a fait l'objet de nombreuses études [22,23]. Il est généralement accepté que la coagulation soit principalement provoquée par la réduction de la charge extérieure à un point où les particules colloïdales, précédemment stabilisées par répulsion électrostatique, peuvent se rapprocher assez pour que les forces de Van der Waals les tiennent ensemble afin de permettre leur agrégation.

La réduction de la charge à la surface est la conséquence de la réduction du potentiel répulsif de la double couche d'ions par la présence d'un électrolyte ayant une charge opposée. Dans le procédé d'EC, le coagulant est généré in situ par l'oxydation électrolytique d'une anode appropriée. Dans ce procédé, les espèces ioniques chargées sont éliminées de l'eau usée par réaction avec un contre ion ou par la floculation avec les hydroxydes métalliques produits dans l'effluent.

La technologie de l'EC offre une alternative à l'utilisation de sels ou de polymères par addition d'un polyélectrolyte afin de casser les émulsions stables et les suspensions produites dans l'effluent. Ce procédé permet d'éliminer le métal, les colloïdes, les particules et les polluants inorganiques solubles du milieu aqueux en introduisant des polymères d'hydroxydes métalliques fortement chargés. Ces espèces neutralisent les charges électrostatiques présentes sur les matières et les gouttelettes d'huiles en suspension et facilitent leur agglomération, leur coagulation et leur séparation de la phase aqueuse. Le traitement favorise aussi la précipitation de certains sels et métaux.

II.4. Avantages de l'electrocoagulation

- 1- L'électrocoagulation nécessite un équipement simple, facile à utiliser avec suffisamment de latitude opérationnelle et permet de résoudre la plupart des problèmes rencontrés pendant la manipulation.
- 2- le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au goût, claire, sans couleur et inodore.
- 3- Les boues produites par EC se décantent aisément et sont faciles à assécher parce qu'elles sont principalement composées d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. C'est aussi une technique qui produit peu de boues.

- 4- Les floccs formés par EC sont similaires a ceux obtenus par coagulation chimique sauf que ceux obtenus par EC sont plus grands, contiennent moins d'eau, leur résistance à l'acide est plus stable et sont séparés plus rapidement par filtration.
- 5- Le traitement par EC permet d'avoir un effluent ayant un TDS moins élevé comparé à une coagulation chimique. Si cette eau est réutilisée, le niveau bas du TDS contribuera a la réduction du coût total du traitement.
- 6- Le procédé d'EC à l'avantage d'éliminer les petites particules colloïdales car le champ électrique appliqué généré un mouvement rapide facilitant de ce fait la coagulation.
- 7- Le procédé d'EC ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques et évite de ce fait la neutralisation des produits chimiques en excès utilisés lors de la coagulation chimique et qui génèrent une pollution secondaire.
- 8- Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou il peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.
- 9- Le processus électrolytique dans le procédé d'EC est commandé électriquement et nécessite peu d'entretien.
- 10- La technique d'EC peu être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.

II.5. Inconvénients de l'electrocoagulation

- 1- Les électrodes consommables sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, elles nécessitent aussi un remplacement.
- 2- L'électricité utilisée peut être onéreuse dans certains pays.
- 3- Une pellicule d'oxyde imperméable peut se former sur la cathode menant à une perte d'efficacité du procédé d'EC.
- 4- Une conductivité élevée de l'eau usée à traiter est requise.
- 5- Dans certains cas, une couche gélatineuse d'hydroxyde se forme.

II.6. Description de la technologie

Sous sa forme la plus simple, un réacteur d'électrocoagulation peut se composer d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Une fois reliée à une source d'énergie externe, l'anode se corrode électrochimiquement en raison de l'oxydation, tandis que la cathode est soumise à un phénomène de passivation. Mais, cet

arrangement n'est pas approprié au traitement des eaux usées, parce que pour obtenir un taux de dissolution suffisant de métal, une grande aire d'électrodes est nécessaire.

Ceci peut être obtenu en employant des cellules avec les électrodes monopolaires raccordées en parallèle ou en série. Une cellule d'EC avec un arrangement simple comportant deux anodes et deux cathodes en parallèle est illustrée sur la figure II.1. Il se compose essentiellement d'une paire d'électrodes plates en métal placées entre deux autres électrodes en parallèles et une source d'alimentation électrique comme illustré dans la figure II.1. L'installation expérimentale nécessite aussi un potentiomètre pour réguler la densité de courant et un multimètre pour suivre les valeurs du courant. Les électrodes sont consommables, la dissolution de l'anode permet d'abaisser le potentiel et de réduire au maximum le phénomène de passivation à la cathode. La cathode peut être de la même matière que l'anode ou de matière différente [24].

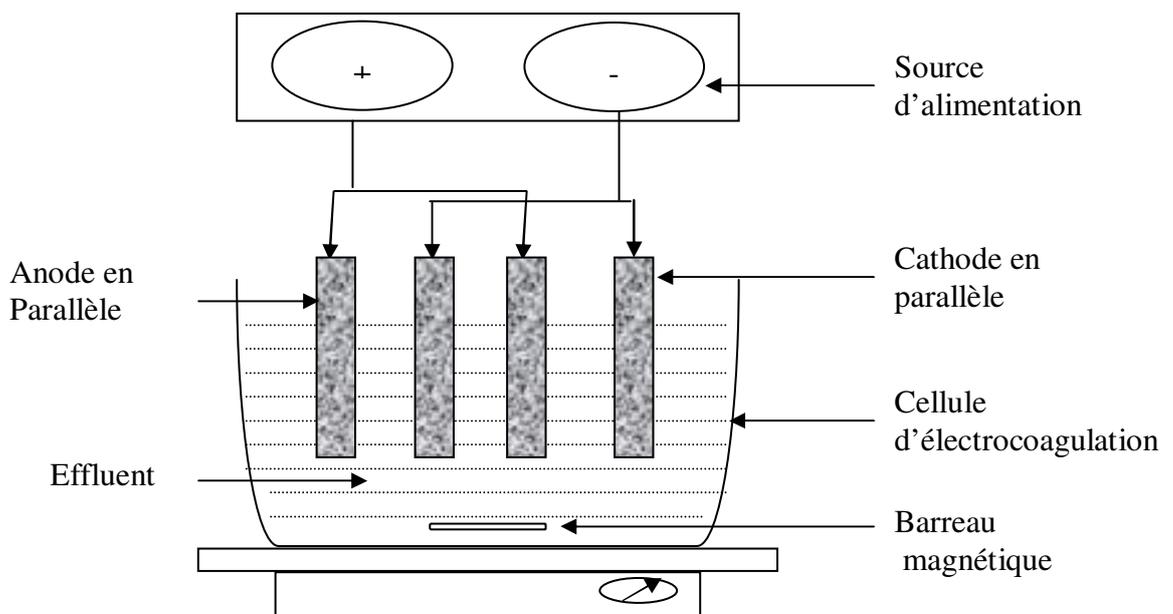


Figure N°II.1 : Réacteur d'électrocoagulation avec électrodes monopolaire avec connexion en parallèle.

Un arrangement d'une cellule d'EC monopolaire est montré sur la figure II.2. Les paires d'électrodes consommables sont intérieurement connectées entre elles et il n'y a aucune connexion avec les électrodes externes. Cet arrangement monopolaire de cellules est électriquement similaire à une cellule contenant plusieurs interconnexions et d'électrodes.

Dans un arrangement en série des cellules, une différence de potentiel plus élevée est requise pour obtenir un courant suffisant car les cellules reliées en série ont une

résistance plus élevée. Cependant le même courant, traverse toutes les électrodes. D'autre part, dans un arrangement en parallèle, le courant électrique est divisé entre toutes les électrodes en relation avec la résistance des différentes cellules. Plus de détails sur ces arrangements en parallèle et en série peuvent être trouvés dans l'article de Pretorius et al [28].

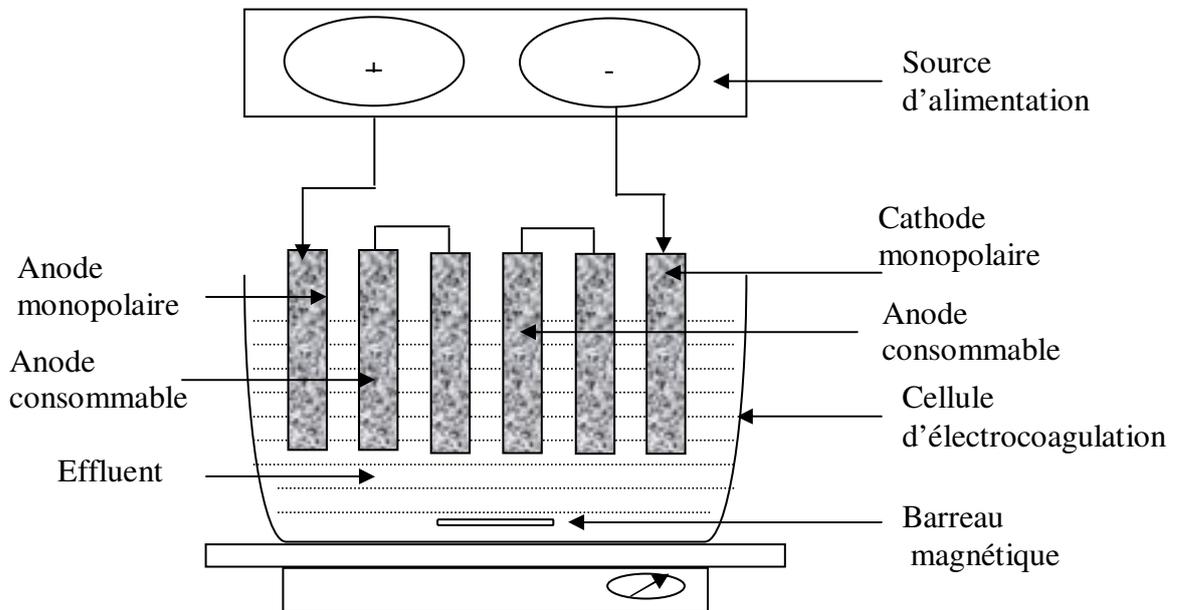


Figure N°II.2 : Réacteur d'électrocoagulation avec électrodes monopolaires avec connexion en série

Certains auteurs [14,26] ont cependant utilisé des électrodes bipolaires avec des cellules en parallèle. Dans ce cas-ci, les électrodes consommables ne sont pas connectées entre elles et sont placées entre deux électrodes parallèles figure N°II.2. Seules, deux électrodes monopolaires sont connectées au générateur électrique et sans interconnexion des électrodes consommables. Cet arrangement de cellules est considéré comme un dispositif simple, facile à entretenir pendant la manipulation. Quand un courant électrique passe par les deux électrodes, les faces neutres de l'électrode conductrice seront transformées en faces chargées, elles auront une charge opposée comparée à la face qui se trouve en parallèle d'elle. Les électrodes consommables dans ce cas-ci sont connues sous le nom qu'électrodes bipolaires.

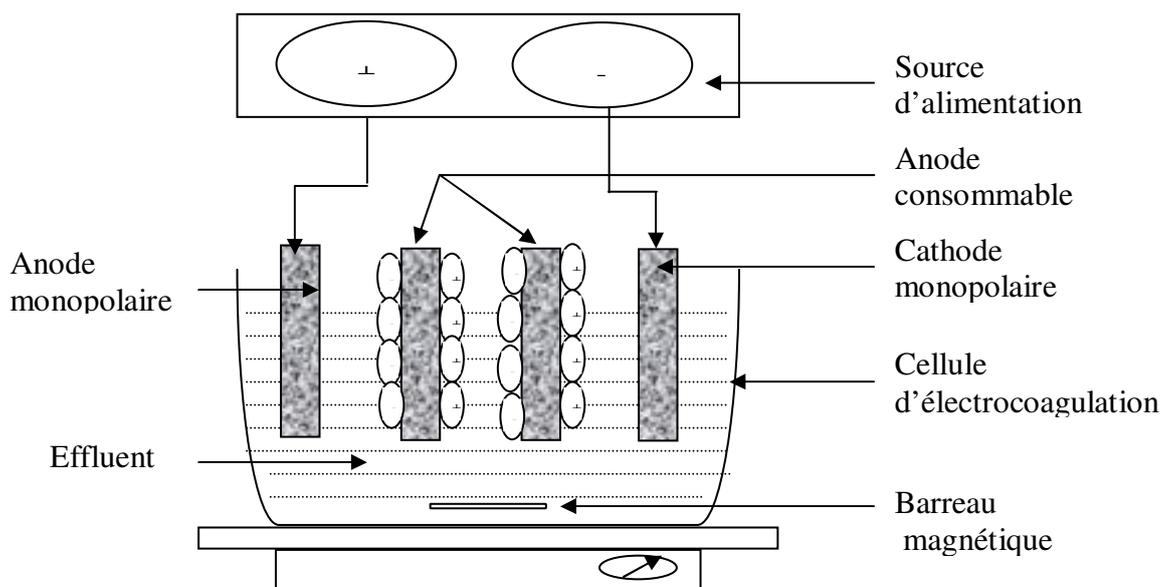


Figure N°II.3 : réacteur d'électrocoagulation avec électrodes bipolaires avec connexion en parallèle.

Ainsi, pendant l'électrolyse, le côté positif subit des réactions anodiques, alors que dans le côté négatif, une réaction cathodique se produit. Les électrodes métalliques consommables, tels que le fer ou l'aluminium, sont habituellement employées comme des électrodes sacrificielles pour produire sans interruption des ions dans le système. Les ions libérés neutralisent les charges des particules et de ce fait la coagulation est initiée. Les ions libérés peuvent éliminer les contaminants indésirables par réaction chimique et précipitation, ou en faisant fusionner les matières colloïdales et les éliminer ainsi par flottation électrolytique.

En outre, les particules colloïdales présentes dans l'eau, les huiles, ou d'autres contaminants qui se déplacent à travers le champ électrique appliqué, une ionisation, une électrolyse ou une hydrolyse peut se produire et cela conduit à la formation de radicaux libres qui peuvent changer les propriétés physiques et chimiques de l'eau et des contaminants [2]. En conséquence, l'état réactif et excité entraîne une destruction, une libération ou une formation d'espèces moins solubles des contaminants.

Des électrodes Inertes, telles que le titane et le passage du courant alternatif, ont été utilisés pour l'élimination des ions métalliques provenant de la solution et pour initier la coagulation des matières en suspension. Pour assurer une élimination plus efficace des ions indésirables, le passage de l'eau usée à traiter peut être effectué par une série de cellules contenant des électrodes composées de métaux différents. Dans ces cas-ci, l'eau usée à traiter passe par des espaces annulaires entre les électrodes et est séquentiellement exposée à des champs électriques positifs et négatifs. Pour optimiser l'efficacité de l'élimination, les caractéristiques tel que le pH, le potentiel d'oxydo

réduction et la conductivité peuvent être ajustés pour traiter des contaminants spécifiques.

Dans le procédé d'EC, un champ électrique est appliqué au milieu pendant une courte période puis la solution traitée est transférée dans un système intégré de clarification où le mélange contenant l'eau clarifiée et les contaminants est séparé par flottation. Par effet gravitationnel, les agrégats se décantent et de ce fait, l'eau claire peut être récupérée par des méthodes conventionnelles.

II.7. Electrocoagulation à courant continu

La technologie de l'électrocoagulation à courant continu (DCE) est inhérente avec la formation d'une couche imperméable d'oxyde sur la cathode et une détérioration de l'anode par oxydation. Ceci mène à la perte d'efficacité de l'unité d'EC. Ces limitations du processus DCE ont été minimisées dans une certaine mesure par l'addition d'électrodes consommables placées en parallèle dans la configuration de la cellule. Cependant, beaucoup ont préféré l'utilisation de l'électrocoagulation à courant alternatif (ACE) [27].

On croit que le cycle d'excitation à répétition du courant alternatif retarde les mécanismes d'oxydation contrairement au système à courant continu, assurant ainsi une durée plus longue des électrodes. En plus de cela, puisque le courant alternatif dans un système de séparation d'électrocoagulation ACE ne cause pas un transport électrophorétique des particules chargées due au changement fréquent de la polarité, il peut induire à des interactions de dipôle-dipôle dans le système contenant des espèces non sphériques chargées. En conséquence, les champs électriques à courant alternatif peuvent également perturber la stabilité des structures dipolaires équilibrées qui existent dans un tel système. C'est, cependant, pas possible dans un système d'électrocoagulation à courant continu qui utilise des champs électriques à courant continu.

II.8. Electrocoagulation a courant alternatif

L'US EPA (environment protection agency) ont appliqué la technologie de l'électrocoagulation à courant alternatif pour le traitement des rejets aqueux dans le site de Superfund aux états unis [28].

Le système d'electrocoagulation désigné par EPA se compose d'électrodes en parallèle entre lesquelles sont placées verticalement une série d'électrodes en aluminium formant ainsi une série de cellules électrolytiques monopolaires dans lesquelles passe l'effluent à traiter, ou d'une unité a lit fluidisé dans laquelle des cylindres non conducteurs équipés d'électrodes en métal non consommable entre lesquelles un lit fluidisé granulaire en régime turbulent est maintenu.

De l'air comprimé est introduit dans la cellule pour maintenir un régime turbulent et pour améliorer l'efficacité de la dissolution de l'aluminium par

l'augmentation de la surface anodique. Le diagramme basique de l'écoulement pour le système d'électrocoagulation à courant alternatif avec un lit fluidisé en aluminium permet l'entraînement des granules entre une série d'électrodes métalliques non consommables comme illustré dans la figure II.4.

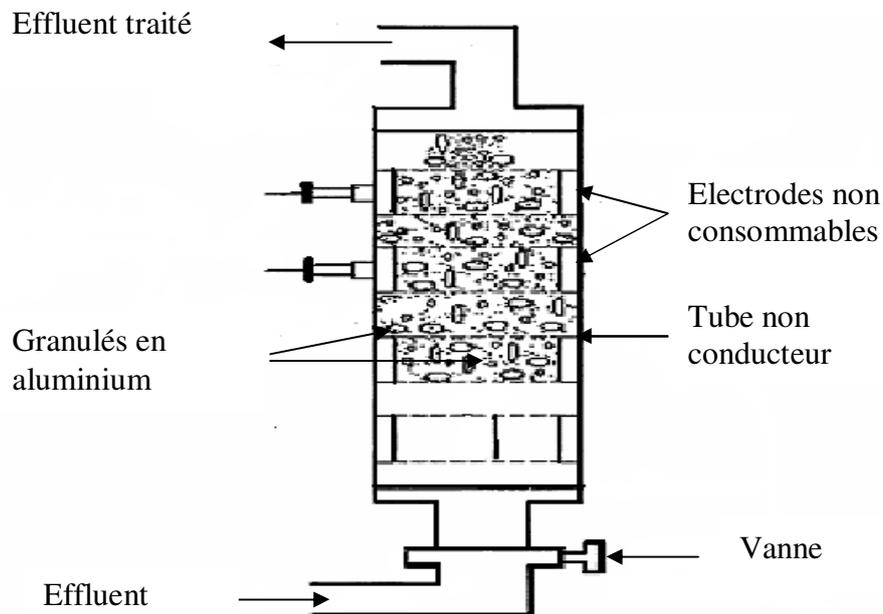


Figure N II.4 : Diagramme de l'écoulement d'un réacteur d'électrocoagulation à courant alternatif avec lit fluidisé

Comme on peut le voir à partir de la figure II.4, un champ électrique à courant alternatif est appliqué à l'effluent pendant qu'il traverse le réacteur. En conséquence, une faible concentration d'aluminium se dissout du lit fluidisé et neutralise les charges, les émulsions ou les particules en suspension. Une fois que les espèces chargées électriquement sont neutralisées, elles tendent à se coaguler et à se séparer de la phase aqueuse. L'eau traitée est alors transférée à un décanteur où l'eau et les produits solides sont séparés en vue de leur réutilisation, leur recyclage ou pour un traitement complémentaire. Un des avantages du processus à courant alternatif est que l'usure par frottement des granules du lit fluidisé dans la cellule inhibe l'accumulation de tartre ou d'un revêtement sur les granules en aluminium et sur les faces des électrodes.

Dans une publication récente, Mills [29] a décrit un nouveau processus pour l'électrocoagulation. Dans ce procédé, l'unité d'électrocoagulation se compose d'une série d'échelle de cellules électrolytiques contenant des anodes en fer et des cathodes en acier inoxydable. Les cellules électrolytiques sont élaborées de telle manière qu'un espace concentrique étroit est maintenu entre l'anode centrale et la cathode. L'effluent à traiter traverse les cellules par un labyrinthe de trous dans les cathodes.

L'application d'une source de basse tension à courant continu aux cellules produit un flocculant d'hydroxyde de fer.

II.9. Théorie de l'électrocoagulation

La théorie de l'électrocoagulation a été discutée par bon nombre d'auteurs [2,27]. Elle peut être récapitulée comme suit :

- 1- la compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées, celle-ci est réalisée par l'interaction des ions générés par la dissolution des électrodes consommables et du au passage du courant électrique à travers la solution.
- 2- La charge de neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'effluent est provoquée par la dissolution électrochimique des électrodes consommables. Ces contre ions réduisent suffisamment la répulsion électrostatique inter particulaire de sorte que l'attraction de van der Waals prédomine causant ainsi la coagulation. Une charge nulle résulte de ce process.
- 3- La formation de floccs et les floccs formés par la coagulation génèrent une couche de boue qui séquestre et enveloppe les particules colloïdales qui n'ont pas été complexées.

D'autre part, dans le procédé d'électrocoagulation l'électrode ou l'assemblage des électrodes est habituellement connecté à une source extérieure de courant continu. La quantité de métal dissoute ou déposée dépend de la quantité de l'électricité qui passe à travers la solution électrolytique. Une simple relation entre la densité de courant et la quantité de substance (m) dissoute (g de M cm^2) peut être dérivé de la loi de Faraday [1]:

$$w = i t M / n F$$

Où w est la quantité dissoute de l'électrode (g de M cm^2)

i : densité de courant (A cm^{-2})

t : temps en secondes

M : masse molaire de l'électrode concernée

n : nombre d'électrons

F : constante de Faraday 96500 C.mol⁻¹

Il est envisagé qu'il y a une relation entre la quantité de masse calculée du métal dissout comme résultat du passage d'une quantité définie d'électricité et la quantité expérimentale déterminée. Habituellement une bonne concordance est obtenue [1] bien qu'une erreur significative peut être introduite si une attention suffisante n'est pas donnée à la géométrie de l'électrode comme les conditions opératoires optimales de la cellule d'EC. Un point d'incertitude réside dans la mesure du potentiel de la cellule d'EC. Le potentiel mesuré est la somme de trois composants :

$$\eta_{AP} = \eta_K + \eta_{Mt} + \eta_{IR}$$

Où

η_{AP} : la surtension appliqué (V)

η_k : la surtension cinétique (V)

η_{Mt} : la surtension de la concentration (V)

η_{IR} : la surtension cause par la résistance de la solution ou la chute ohmique (V)

La chute ohmique est liée à la distance inter électrodes (d en cm), à la surface de la cathode (A /m^2), de la conductivité spécifique de la solution (K en msm^{-1}) et du courant (I en A).

$$\eta_{IR} = Id/A_k$$

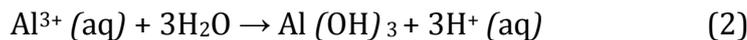
Il est facile de minimiser la chute ohmique en réduisant la distance interélectrodes et par l'augmentation de la surface spécifique des électrodes et de la conductivité spécifique de la solution.

II.10. Les types de réactions impliquées dans le procédé d'électrocoagulation

Le mécanisme de l'EC dépend fortement de la chimie du milieu aqueux, particulièrement de la conductivité. En outre, d'autres caractéristiques telles que le pH, la dimension des particules et les concentrations influencent également le procédé. Les mécanismes de déplacement des ions par EC seront expliqués avec deux exemples spécifiques impliquant l'aluminium et le fer, puisque ces deux métaux sont intensivement employés pour clarification des eaux usées [24].

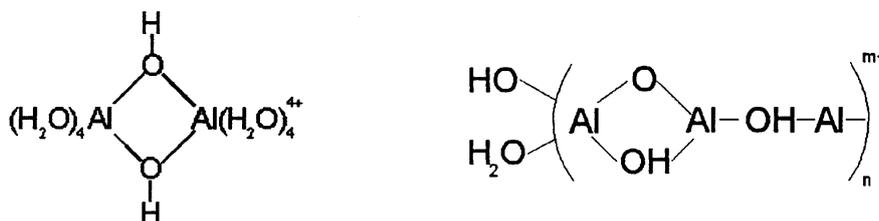
a) Aluminium

L'électrocoagulation des eaux usées à l'aide d'une électrode en aluminium a été rapportée par un certain nombre d'auteurs [30-34]. La dissolution électrolytique de l'anode en aluminium produit les espèces monomériques cationiques telles que Al^{3+} et $Al(OH)_2^+$ à faible pH, qui à pH appropriés sont premièrement transformés en $Al(OH)_3$ et finalement polymérisés en $Al_n(OH)_{3n}$ selon les réactions suivantes :

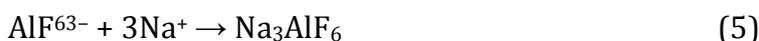


Cependant, selon le pH du milieu aqueux d'autres espèces ioniques, telles que $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ et $Al(OH)_4^-$ peuvent également être présents dans le système. L'examen du diagramme de l'équilibre pE-pH indique que dans des conditions appropriées, diverses formes d'espèces multimériques chargées d'hydroxo Al^{3+} peuvent

être formées. Par exemple, les structures des complexes dimères et polymères d'hydroxo d' Al^{3+} sont montrées ci-dessous :



Ces gélatineux hydroxo cationiques complexes chargés peuvent efficacement éliminer des polluants par l'adsorption pour produire une charge de neutralisation et de surcroît produire une précipitation. Ming et al [34] ont rapporté que la défluoruration de l'eau par électrolyse à l'aide d'électrodes en aluminium. Selon le mécanisme proposé les ions Al^{3+} sous une concentration élevée en F^- , la concentration peut être induite pour former AlF_6^{3-} qui à son tour est transformé en un sel insoluble de Na_3AlF_6 par addition des ions de sodium selon les réactions suivantes :



Les sels insolubles de Na_3AlF_6 ont été séparés par décantation. Mameri et al [14] ont appliqué avec succès cette technologie pour la défluoruration des eaux du Sahara septentrional par électrolyse bipolaire.

b) Fer

L'oxydation du fer dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, où $n = 2$ ou 3 . Deux mécanismes ont été proposés pour la production du $Fe(OH)_n$ [35-37].

Mécanisme 1 :

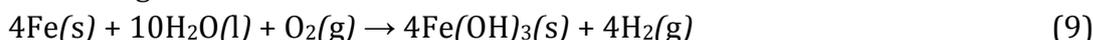
Anode:



Cathode:



Réaction globale:



Mecanisme 2:

Anode:



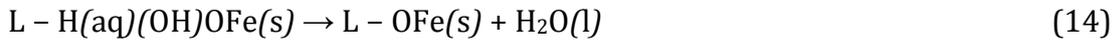
Cathode:



Réaction globale:

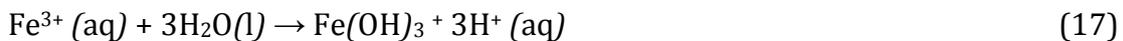
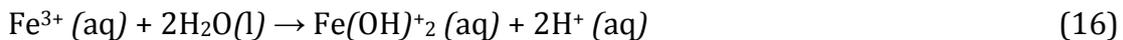
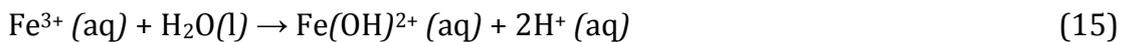


Le $\text{Fe}(\text{OH})_n(s)$ formé reste dans la phase aqueuse comme une suspension gélatineuse, qui peut enlever les polluants des eaux usées par la complexation ou par l'attraction électrostatique, suivie de la coagulation [37]. En mode complexation à la surface, le polluant agit en tant que ligand (l) pour lier chimiquement l'hydro fer :



La pré-hydrolyse des ions Fe^{3+} mène également à la formation de groupements réactifs pour le traitement à l'eau. Des modèles structuraux pour ces ions d'oxy-hydroxy fer ont été intensivement rapportés dans la référence [38].

L'hydrogène H_2 produit comme résultat de la réaction d'oxydation peut éliminer les matières organiques dissoutes ou n'importe quelle matière en suspension par flottation. Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent s'hydrater et cela dépend du pH de la solution, les hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peuvent alors se former si le milieu est acide. Les réactions impliquées sont :



Sous des conditions alcalines, $\text{Fe}(\text{OH})_6^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ peuvent aussi être présents. Il est, donc, tout à fait évident que l'EC des espèces anioniques et cationiques soit possible en utilisant une électrode en fer comme électrode consommable.

L'adsorption et absorption des métaux lourds par des polymères de Fe^{3+} et des hydroxo complexes d' Al^{3+} a été intensivement rapportée [39]. Il devrait cependant, préciser que l'utilisation de Fe^{3+} comme agent de floculation dans le traitement de l'eau a l'avantage considérable en raison de son innocuité comparée aux ions Al^{3+} , qui montre quelques effets toxiques [40].

II.11. Le procédé hybride

Parfois il devient nécessaire d'employer deux méthodes de traitement ou plus, c-à-d. des processus hybrides, pour assurer un traitement efficace de l'eau usée. La technologie de l'EC peut être conçue dans des systèmes de traitement d'eau de manière à inclure la séparation par membrane, l'osmose d'inverse, l'électrofiltration, la déshydratation des boues, la thermo-oxydation et d'autres technologies conventionnelles pour augmenter le rendement d'élimination des particules fines et des ions métalliques de l'eau usée.

Belongia et al [13] ont étudié le traitement des rejets issus des opérations mécaniques et chimiques par électrocoagulation et électrodecantation (EC/ED). La décoloration par EC et électroflotation a été reportée par Ibanez et al [37]. Pouet et Grasmick [26] et Beck et al. [3] ont étudié l'utilisation de l'EC combinée à la flottation à l'air dissout (DAF) pour le traitement des eaux usées. Le traitement en continu des effluents issus de l'industrie textile en combinant une oxydation électrochimique, une coagulation et des boues activées a été rapportée par Lin et Peng [41]. L'électrocoagulation a aussi été utilisée en conjonction avec la filtration pour éliminer la silice et les matières en suspension qui tendent à colmater les membranes d'osmose inverse [42,43].

II.12. Améliorations récentes en électrocoagulation

Pendant le siècle dernier, le phénomène d'EC a été connu comme une technique électrochimique. Il a été employé avec succès à des degrés variables pour le traitement des eaux et des eaux usées issues de diverses sources. Cependant, il y a eu peu de discussions concernant l'amélioration de la conception des réacteurs d'EC dans le domaine de la consommation électrique et des mécanismes impliqués pour pouvoir déterminer et comprendre les paramètres physiques et chimiques impliqués dans ce procédé.

Dans un article récent de Jiang et al [44] ont étudié le traitement des eaux usées par une technique hybride d'électrocoagulation-flottation à l'aide d'électrodes en aluminium. Les auteurs ont conçu deux différents réacteurs d'EC pour évaluer les performances de traitement de l'eau et pour déterminer les meilleures configurations permettant l'optimiser l'efficacité du traitement. Les réacteurs d'EC ont été configurés avec des arrangements de flux ascendants ou descendants. Les électrodes bipolaires ont été reliées en série et les électrodes monopolaires en parallèle par l'intermédiaire de connecteurs en cuivre. La quantité de courant (Φ) requise pour la production d' Al^{3+} dissous dû au passage de la charge électrique Q (c) dans le volume V (m^3) de l'eau a été calculée en utilisant la loi de Faraday :

$$\Phi = 3FV[Al^{3+}]/Q \quad (18)$$

Où F est la constante de Faraday. La consommation d'énergie électrique spécifique (SEEC) est calculée en fonction de la tension appliquée aux cellules (U) :

$$SEEC [kWh(kgAl^{3+})^{-1}] = nFU / 3,6.10^3.M_{Al} \Phi \quad (19)$$

Où n est le nombre de moles d'électrons par mole d'aluminium dissous.

Ils ont conclu qu'une configuration à flux ascendant de l'électrocoagulateur donne de meilleurs résultats qu'une configuration horizontale, avec des électrodes bipolaires et monopolaires. En outre, les performances du procédé d'EC ont été trouvées supérieures à celles du procédé conventionnel de coagulation floculation avec le sulfate d'aluminium.

Kovatcheva et Parlapanski [45] ont appliqué un champ sonique de basse fréquence (25–75 hertz) et des densités de courant variant de 0.1–0.4Am⁻² pour améliorer les performances de la cellule d'électrocoagulation (EC) avec l'utilisation d'électrodes d'acier au carbone.

Il a été rapporté que l'augmentation de la quantité d'hydroxydes de fer augmente la coagulation. Il a été supposé que le champ sonique appliqué :

- augmente le taux de transport de masse
- Diminue l'épaisseur de la double couche diffuse sur la surface d'électrode
- Active la surface d'électrode en générant des défauts dans les treillis en cristal des électrodes.
- Active les ions dans la zone de réaction par l'effet de vagues d'ultrasons.
- Augmente la température à la surface du fait du frottement entre le liquide et les surfaces.

Cependant, les auteurs ont également mentionné les inconvénients de l'application du champ sonique. Entre autre, les ondes acoustiques peuvent détruire une partie des colloïdes d'hydroxydes de fer ainsi que la couche d'adsorption sur la surface des particules colloïdales.

Une des plus importantes considérations pour abaisser le coût du procédé d'EC est de réduire au minimum la chute ohmique afin d'augmenter l'efficacité du courant. L'évolution de l'oxygène à l'anode représente une perte non désirée du courant, qui réduit l'efficacité globale du courant. Ce problème peut être réduit à travers le choix d'un matériel anodique qui présente une surtension élevée pour l'évolution de la réaction de l'oxygène près de l'anode. Cette surtension permet la réalisation de réactions

anodiques, qui ne sont pas possibles avec d'autres matériaux et en particulier l'oxydation des composés organiques avec une efficacité de courant élevée.

Afin de réaliser ce but, un certain nombre d'auteurs ont employé des alliages binaires [46] et tertiaires [47–49] et également des électrodes de carbone et de titane enduites de certains oxydes actifs [50] comme anodes pour le traitement électrochimique des eaux usées, en particulier ceux contenant des colorants organiques, phénols, phénols chloro-substitués, et les rejets de tanneries. Matteson et al. [10] ont étudié l'électrocoagulation en mode continu de suspensions aqueuses de kaolin en employant un appareil contenant trois cellules en série avec une agitation simple. La vitesse de coagulation a été décrite par une équation de second ordre:

$$dc/dt = -k_1c^2 (1 - e^{-k_2t})^2 \quad (20)$$

Où c est la concentration au temps t , u la vitesse électrophorétique des particules, $k_2 = u/x$ (x étant le paramètre géométrique de l'électrode), et $k_1 = 4kT/3\mu$ (k est la constante de Boltzmann et μ la viscosité du milieu continu).

Cette équation de second ordre incorpore la migration électrophorétique des particules et les particules neutres qui sont libérées dans le volume. Les constantes dans cette équation ont été dérivées du phénomène électrophorétique basique et de la coagulation, qui dépend du potentiel zêta des particules en suspension, de la tension appliquée, de la concentration initiale des particules et de la géométrie des électrodes. Les auteurs ont entrepris un certain nombre d'expériences d'EC en utilisant des électrodes raccordées en parallèles avec une agitation simple d'ultrafines particules de kaolin et ils ont abouti à une concordance raisonnablement bonne par rapport à la fraction théoriquement prévue de coagulant.

Chen et al. [51] ont rapporté un modèle théorique impliquant la tension d'électrolyse requise dans un procédé d'EC, la densité de courant, la conductivité de l'eau/ eau usée, la distance inter électrodes et la surface des électrodes. Des expériences ont été effectuées avec des électrodes en aluminium pour vérifier et confirmer le modèle théorique et pour déterminer les constantes utilisées dans le modèle. Deux modèles mathématiques, un applicable à l'électrode en aluminium non passivée et l'autre aux électrodes en aluminium passivées ont été proposés et expérimentalement vérifiés. Le modèle théorique est basé sur le fait que quand le courant traverse le réacteur électrochimique, il doit surmonter la différence du potentiel d'équilibre, la surtension à l'anode et à la cathode et la chute ohmique de la solution [52]. La tension d'électrolyse U_0 (v) entre les électrodes peut donc, être considérée comme suit :

$$U_0 = E_{eq} + \eta_{a,a} + \eta_{a,c} + \eta_{a,p} + |\eta_{c,a}| + |\eta_{c,c}| + (d/\kappa)j \quad (21)$$

où E_{eq} est la différence du potentiel d'équilibre entre les électrodes (v), $\eta_{a,a}$ la surtension d'activation à l'anode, $\eta_{a,c}$ la surtension de la concentration à l'anode, $\eta_{a,p}$ la surtension passive à l'anode, $|\eta_{c,a}|$ la surtension d'activation à la cathode, $|\eta_{c,c}|$ la surtension de la

concentration à la cathode, j la densité de courant (Am^{-2}), d la distance nette entre les électrodes (m), et la conductivité de l'eau usée ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).

Cependant, les auteurs ont alors considéré l'oxydation à l'anode, la réduction à la cathode et la réaction d'hydrolyse dans le milieu pour évaluer les différents termes du potentiel en employant l'équation de Tafel [53] et l'équation de Nernst-Planck [54] et ont finalement proposé la relation mathématiques suivante pour le calcul des valeurs de U_0 :

$$U_0 = A + \eta_{a,p} + (d/\kappa)j + K_1 \ln j \quad (22)$$

Où U_0 est le potentiel, A et K_1 sont des constantes, j la densité de courant (Am^{-2}), d la distance nette entre les électrodes (m), $\eta_{a,p}$ le potentiel passif de l'anode (v) et κ la conductivité de l'eau usée ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).

Pour une électrode non passivée, la surtension passive peut être négligée. Pour une électrode passivée, la relation peut être réarrangée en :

$$U_0 = A + (d/\kappa)j + K_1 \ln j + K_2 j^n / \kappa^m \quad (23)$$

Où K_2 est la constante.

Il devrait cependant être mentionné que les valeurs de A , K_1 , K_2 , m et de n doivent être expérimentalement déterminé. L'analyse et les expériences théoriques ont démontré que le pH et le débit ont peu d'effet sur la tension d'électrolyse du procédé d'EC. Cependant, les modèles peuvent être employés pour calculer toute la tension d'électrolyse nécessaire pour un procédé d'EC.

Dans un article antérieur, Vik et al. [31] ont proposé un modèle impliquant le potentiel d'activation, la surtension de concentration, et la chute ohmique due à la résistance de la solution. Cependant, ce modèle ne peut pas directement prédire la tension d'électrolyse puisqu'il contient des conditions inconnues, qui incluent la surtension de l'activation et la surtension de concentration.

II.13. Conception de la cellule de l'EC

Il est important de concevoir la cellule de l'EC de sorte que l'efficacité maximum puisse être réalisée. En faisant face à ce problème, les facteurs suivants doivent être pris en compte [55] :

- La chute ohmique entre les électrodes doit être réduite au minimum.
- L'accumulation des bulles des gaz O_2 et H_2 à la surface des électrodes doit être réduite au minimum.
- L'empêchement du transfert de masse à travers l'espace entre les électrodes doit être minimum.

La chute ohmique dépend de [53] :

- la conductivité de la solution d'électrolyte.
- la distance entre les deux électrodes.
- la géométrie de l'électrode.

La grandeur de l'erreur due à la chute ohmique peut être réduite au minimum de trois manières différentes :

- utilisation d'une solution fortement conductrice.
- diminuer la distance entre les électrodes.
- Conception d'un moyen électronique de compensation de la chute ohmique (action de rétroaction d'un potentiostat).

Le transfert de masse peut être amélioré en augmentant le niveau de turbulence dans le réacteur d'EC. La turbulence peut être augmentée en augmentant le débit à l'intérieur du réacteur d'EC. L'augmentation du niveau de turbulence réduit également la couche de passivation près des électrodes.

Les gaz d'oxygène et d'hydrogène évoluent à l'anode et à la cathode sous forme de bulles de gaz. Ces bulles de gaz sont des sphères isolantes, et si on les laisse s'accumuler sur les surfaces des électrodes, elles augmenteront la résistance électrique de la cellule et en conséquence, une plus grande énergie électrique doit être employée pour avoir une efficacité optimale de déplacement. Pour réduire au minimum l'accumulation des bulles de gaz, l'écoulement de l'électrolyte autour des électrodes doit être augmenté.

Les réacteurs d'électrocoagulation ont été conçus dans un certain nombre de configurations. Chaque système possède ses avantages et ses inconvénients, dans lesquels les degrés de capacité de traitement changent. Dans la section suivante, nous discutons de plusieurs types. Les termes « plaque » ou « tubes » sont utilisés pour se référer aux surfaces anodiques et cathodiques, puisque la polarité est généralement renversée sur une base périodique dans tous les réacteurs [1].

II.13.1. Réacteur à plaques verticales et longues

Les réacteurs à plaques verticales et longues [14] utilisent des électrodes faites en acier plat dont la dimension verticale dépasse de manière significative la dimension horizontale (fig. II.5). Les plaques sont typiquement arrangées dans un schéma non-conducteur qui peut être ouvert ou fermé au dessus. Le cas ouvert permet le contact électrique au-dessus du niveau de solution, alors qu'un cas fermé exige les contacts submergés. Les contacts submergés s'érodent à un taux plus rapide que les plaques à moins qu'ils soient enduits d'un matériel isolant. Ce problème complique l'assemblage.

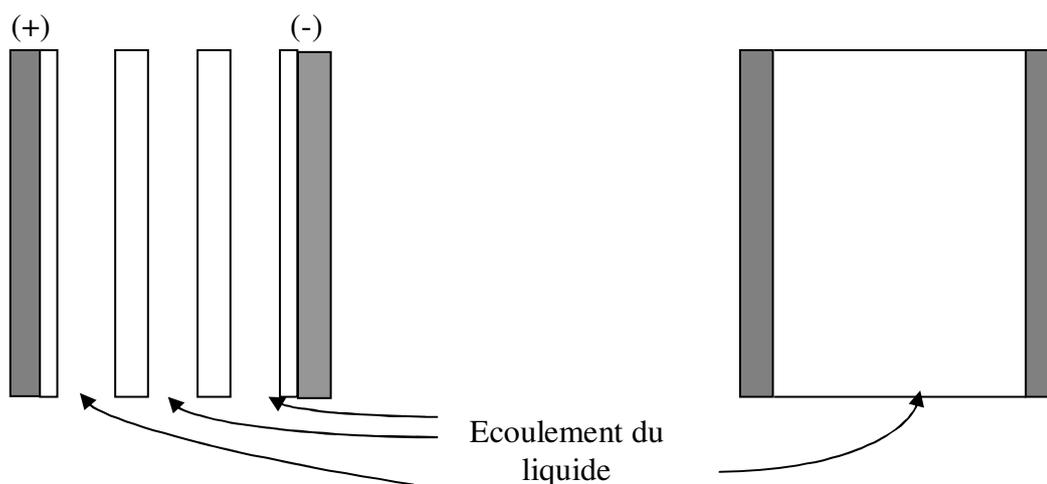


Figure n°II.5 : schéma d'un réacteur à plaques verticales et longues

Un certain nombre de tentatives ont été faites à l'aide d'une pipe ou d'un tube non-conducteur en PVC comme cas externe. Ces réacteurs utilisent des plaques de diverses largeurs pour remplir le tube, car tout doit être équidistant et parallèle. Les plaques les plus étroites près de la tangente intérieure peuvent offrir plus de restriction de l'écoulement, de sorte que l'écoulement dans le réacteur ne soit pas uniforme.

Dans le cas tubulaire, les plaques les plus étroites peuvent avoir également moins de superficie que les plaques adjacentes près du centre, causant l'érosion inégale et de ce fait raccourcie la vie des plaques à moins que l'épaisseur des plaques soit changée. L'écoulement doit être de bas en haut pour permettre à aux bulles de gaz de se déplacer avec la solution. Généralement ces réacteurs utilisent des plaques distantes de 1/8 et 1/4 pouces. Ils font l'objet de court circuit du au tartre tombant des plaques qui remplit (obture) le vide et s'agglomère au fond du réacteur dans le champ de l'inter plaque. La conception inclut habituellement une étape de lavage acide, elle est exécutée fréquemment pour dissoudre le tartre, générant ainsi un rejet additionnel.

Puisque l'espacement des plaques ne mène pas à une masse additionnelle de boulons ou de connecteurs, l'assemblage des plaques est typiquement fait par soudure. Les résultats de l'opération de soudure durant un temps de panne prolongé pendant la reconstruction nécessite l'utilisation d'un réacteur à moins qu'un réacteur de rechange soit utilisé. Quelques fabricants ont employé un réacteur avec une cellule « jetable » qui est ferrillée quand les plaques sont usées par érosion, additionnant ainsi le coût de l'opération. Dans le cas où l'espacement inter plaques est maintenu, la corrosion bloquera parfois les plaques si celles-ci sont contenues dans des fentes.

Un réacteur ouvert dans une configuration rectangulaire comportant des plaques plus larges et de même dimensions a été également utilisé. Les plaques sont utilisées verticalement ou horizontalement avec un ratio inférieur à 2 de sorte que les plaques soient démontables même si elles sont corrodées dans le cas de plaques comportant des cannelures. Les plaques utilisent des contacts situés au-dessus du niveau de la solution de sorte que la soudure et l'isolation ne soient pas indispensables. Le réacteur contient des plaques placées dans une cartouche démontable de telle sorte que le temps d'arrêt soit réduit au minimum quand le remplacement des plaques est exigé. Le réacteur à également un grand espace annulaire au-dessous des plaques pour prévenir un court-circuit dans le cas où un entartrage se produit.

Ce réacteur permet le traitement à un degré avancé excédant d'autres réacteurs comme le réacteur à plaques verticales et peut traiter des eaux avec une large gamme de débits. L'écoulement serpentin n'est pas pratique en utilisant des conceptions à plaques verticales. Ainsi le fluide sera proche d'une anode ou d'une cathode pendant la majeure partie de son temps de séjour dans le réacteur. Les réactions nécessaires pour le traitement exigent habituellement une exposition aux conditions anodiques et cathodiques, de sorte qu'avec la conception typique le fluide seulement réagit partiellement pendant un passage dans le réacteur [24].

II.13.2. Réacteur à plaques horizontales et longues

Ces réacteurs utilisent des plaques horizontales placées sur le bord ou à plat (Fig. II.6). Les plaques sont montées dans une configuration rectangulaire non-conductrice dans des fentes pour maintenir leur espacement. Lorsqu'une corrosion se produit, il est pratiquement impossible de retirer les plaques. Quand les plaques sont installés à plat, les bulles de gaz montent dans le jet causant la résistance sur la face supérieure de la plaque du fond peu après que la solution commence à se déplacer entre les plaques et continue à descendre tout au long de l'axe. Les gaz produits comportent de l'oxygène qui cause une corrosion et un entartrage rapide. Quand survient l'entartrage, il cause des courts-circuits entre les plaques. Quand les plaques sont installés verticalement (sur le bord), les trois phases de la solution (solide, liquide, et gaz) peuvent être séparées, dans ce cas, seulement la partie centrale de la plaque est efficace tandis que le fond est court-circuité avec des solides et le haut est isolé par les gaz. La présence des solides au bas de chaque plaque obture les plaques et complique de ce fait le bon fonctionnement du réacteur [1].

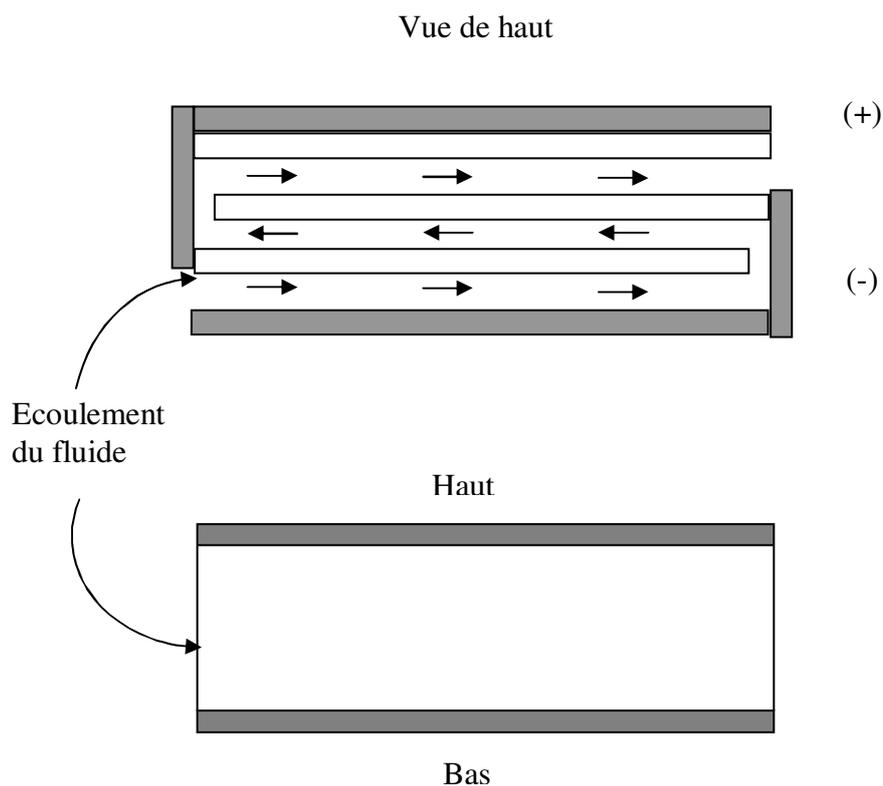


Figure N°II.6 : Schéma d'un réacteur à plaques horizontales et longues

II.13.3. Réacteur à plaques horizontales courtes

Ces réacteurs utilisent des plaques à angle carré, parallèles, horizontales, et séparées par des espaceurs ou des cannelures dans le cas non-conducteur (fig.II.7) [56]. L'écoulement est serpentin, de telle sorte que la solution passe entre tous les espaces situés entre les plaques. Cette configuration permet l'utilisation de changements multiples de la polarité. L'eau aura ainsi une occasion d'approcher l'anode et la cathode, permettant le traitement complet en un seul passage à travers le réacteur. Dans ce cas, des méthodes innovatrices permettent de faire des contacts électriques sans soudure ni isolation. La surface de contact se situe entre les plaques et la face du réacteur, permettant ainsi un remplacement facile des plaques corrodées.

Les réacteurs de ce type sont considérés comme les plus efficaces et sont capable de traiter des rejets ayant des concentrations élevées en polluant. Quelques essais avec ces réacteurs ont été effectués avec débit à faible vitesse pour maximiser le temps de séjour de la solution. Une vitesse élevée du liquide assure qu'il n'y a aucune phase de séparation et élimine le tartre sous forme de petits morceaux et permet de ce fait l'encrassement du réacteur. Cette configuration ne permet pas d'avoir

une étanchéité parfaite, pour pallier à ce problème, quelques tentatives employant des bassins d'égouttements pour récupérer les fuites et des boucliers pour prévenir la projection de la solution ont été employées au lieu de rendre étanche tout le réacteur.

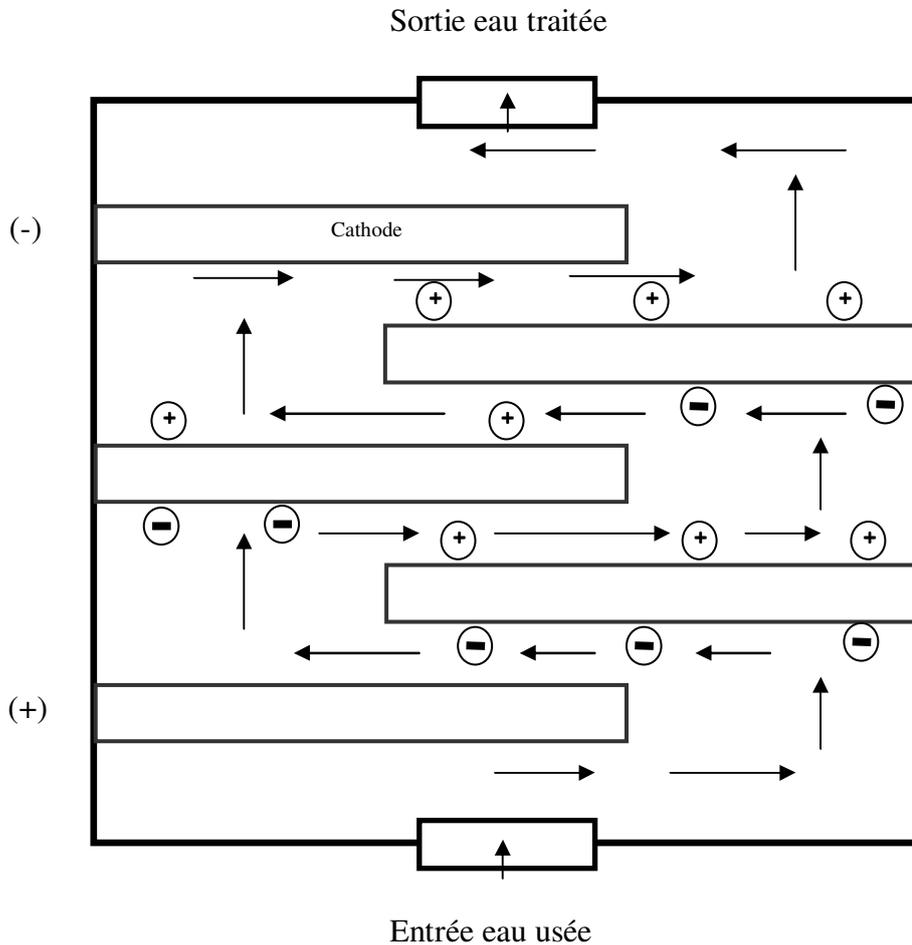


Figure N°II.7 : Schéma d'un réacteur à plaques horizontales courtes

II.13.4. Réacteur à plaque perforé

Quoique le réacteur à plaque perforé ne soit pas encore commercialisé en raison des inconvénients mentionnés ci-dessous, il vaut la peine d'être mentionné ici. Des réacteurs avec des plaques perforées plates, horizontales ou parallèles dans un cas non-conducteur peuvent également être utilisés (fig.II.8). L'écoulement des eaux usées passe à travers les plaques plutôt qu'entre elles. Cette configuration permet de récolter rapidement les espèces solides qui se trouvent entre les plaques dans l'espace mort qui se trouve entre les perforations adjacentes, dans le cas contraire causant des courts-circuits électriques peuvent avoir lieu. Ce phénomène peut être évité avec un lavage acide ou par un démontage.

Les perforations s'érodent avec les plaques, d'où le changement de la vitesse du liquide à travers les perforations avec le temps. Si une matière étrangère est présente

dans les perforations cela peut les obturer, conduisant ainsi à une accélération de l'encrassement. Puisque il y'a une quantité importante de perforations parallèles au sens du flux il est impossible dans ce cas d'assurer un écoulement uniforme entre toutes les perforations. Ces réacteurs sont efficaces seulement dans le cas de traitement des eaux et nécessitent l'utilisation de plaques non consommables d'autre part il est difficile d'avoir un assemblage étanche pour pouvoir éviter les fuites et leurs pressions de travail doivent être élevées [24].

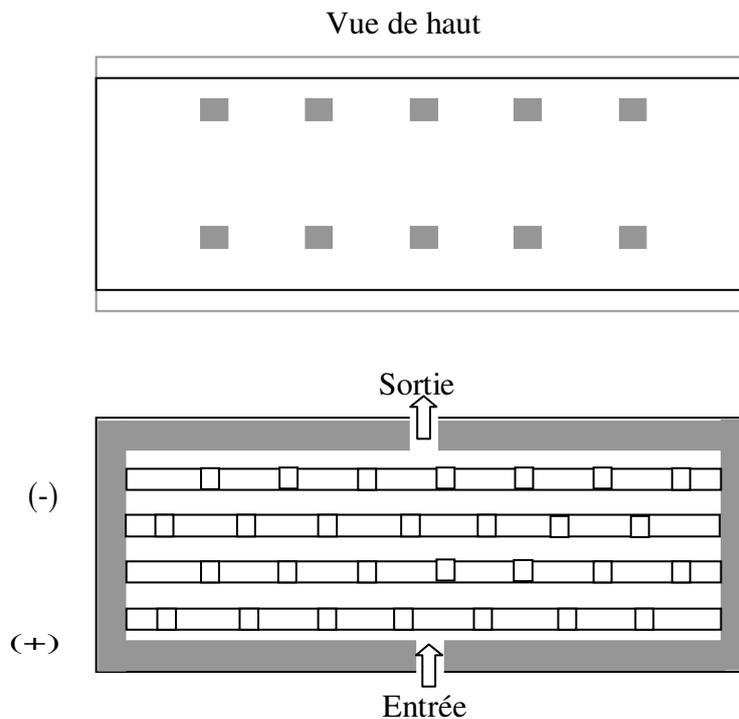


Figure n°II.8 : Schéma d'un réacteur à plaques perforées plates, horizontales et parallèles

II.13.5. Réacteur à tube plein

Un réacteur réussi utilisant deux tubes concentriques employés comme des surfaces sacrificatoires (consommables) contenus dans un troisième tube non conducteur peut également être fabriqué (fig.II.9). Les tubes sont séparés en les emballant avec une corde non-conductrice ou autre, des installations plus complexes. L'espace annulaire est réduit au minimum maintenant ainsi une tension de réaction basse et une vitesse rapide du liquide. Il n'y a aucune possibilité de changer la densité de courant en employant des surfaces non chargées, car un tube doit toujours représenter l'anode et l'autre la cathode. Puisque les tubes intérieurs et externes ont des superficies différentes, l'inversion du courant (commutation électrique de anode et de la cathode) requière une inversion périodique de polarité en fonction l'érosion des plaques. La densité de courant sur chaque surface réactive change également en fonction de la direction du courant. Il est difficile d'éviter les fuites dans ces réacteurs. Vers la fin de leur vie utile des tuyauteries, les tubes se déforment causant ainsi des

courts circuits. Un court-circuit résulte généralement d'une fuite externe. Les tubes sont habituellement placés aux bords pour augmenter le temps de séjour. Dans L'EC, la plus grande érosion se produit près de l'entrés de la solution où le pH est à son plus bas. Avec le réacteur à tube dans tube il peut y avoir une perte considérable du rejet à traiter si tous les tubes sont remplacés quand le premier ensemble situé à l'extrémité souffre d'un perçage ou si il n'y a pas un temps d'arrêt fréquent [1].

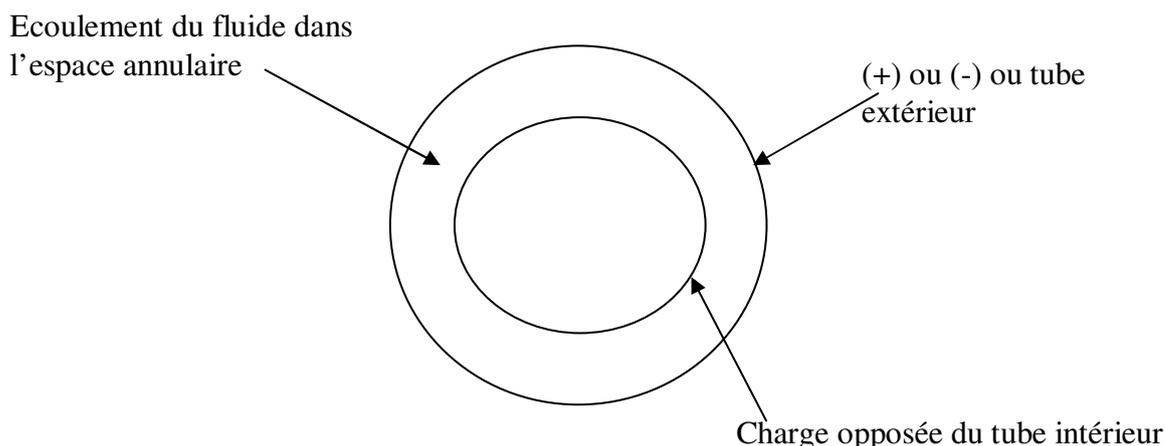


Figure N°8 : Schéma d'un réacteur concentrique à électrodes sacrificielles

II.13.6. Réacteur à tube perforé

Le réacteur à tube perforé [29] est une variation de tube dans un tube employant des tubes intérieurs ou externes perforés ou bien les deux. Ces réacteurs souffrent des mêmes problèmes que les réacteurs à tubes pleins mais ont une vie plus courte. Ceci est partiellement surmonté en plaçant tous les tubes dans une configuration de telle sorte qu'il y ait de multiples voies de collecte de la solution traitée. Cette configuration vient de l'écoulement parallèle à travers un nombre de tubes avec des variations résultantes du flux et de l'érosion. Les tubes souffrent aussi d'obturations et d'autres désavantages similaires a ceux rencontrés avec les réacteurs à plaques perforées.

II.14. Application de l'électrocoagulation pour le traitement des rejets de l'industrie des semi conducteurs

Chen L. Lai [57], se sont intéressé à l'élimination du cuivre issu de l'effluent généré par l'opération de traitement de surface dans l'industrie des semi conducteurs par un procédé d'électrocoagulation. Leurs résultats expérimentaux ont abouti aux résultats suivants :

1. l'effluent CMP contient des fines particules d'oxyde et leur taille moyenne est de $0.1 \mu\text{m}$ et la distribution de la taille des particules varie entre 0.068 et $0.12 \mu\text{m}$. Après électrocoagulation, la moyenne des particules d'agrégats formées varie

entre 0.49 et 141 μm , une grande partie de ces particules est favorable à la décantation.

2. l'utilisation de la paire d'électrodes Al/Fe permet d'avoir une réduction de 96% de la turbidité, et l'élimination de 99% du cuivre avec un potentiel électrique de 30 V et ce en moins de 30 minutes d'électrocoagulation. Une réduction de 88.7% de la DCO est obtenue, et elle satisfait pleinement les normes standard de rejet (100 mg/l). l'effluent devient clair et il peu être considéré comme réutilisable.

Dans une autre étude, Chen L. Lai [58], ont étudié le traitement du même effluent, mais ces expériences se sont basées sur d'autres paramètres à savoir l'effet du temps d'électrocoagulation, le type d'électrodes et le dosage de l'électrolyte pour évaluer les performances du procédé. Ils sont parvenus aux conclusions suivantes

Elle est basée sur des tests expérimentaux, et les conclusions suivantes ont été tirées.

- 1- L'utilisation de la cathode en fer et de l'anode en aluminium pour l'électrocoagulation de l'effluent représente la meilleure paire d'électrodes, en effet ceci a permis d'obtenir une bonne élimination du cuivre, la DCO, les fines particules d'oxyde et une production de boues relativement faible. En adoptant cette paire d'électrodes au traitement de l'effluent, 96% de la turbidité a été réduite et 99% du cuivre éliminé. La DCO est réduite de 75% et atteint une valeur au dessous des normes de rejets (100mg/l). l'effluent final est clair et peut être considérée comme réutilisable.
- 2- L'addition d'un électrolyte (i.e. NaCl) a montré une grande efficacité dans l'amélioration de l'élimination des fines particules d'oxyde, du cuivre et de la turbidité. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 25 mg/l de NaCl.
- 3- Un temps court d'électrocoagulation permet d'obtenir une turbidité inférieure à 10, et l'élimination de 99% du cuivre avec un faible coût en énergie, une tension de 20V permet d'avoir de bons résultats en comparaison avec des tensions appliquées comprises entre 10 et 30v.

C.Y. Hua, et al [59], ont employé un surfactant anodique (tensioactif), le sodium dodecyl sulfate SDS), pour améliorer la performance de la flottation du procédé d'électrocoagulation-flottation (ECF) pour l'élimination des fluorures contenus dans les effluents issus de l'industrie des semi conducteurs et ce après précipitation au calcium. Ils ont abouti aux conclusions suivantes :

Les ions fluorures dissous ainsi que les particules de CaF_2 contenus dans l'effluent après précipitation sont simultanément éliminés dans le procédé ECF. Le dosage des SDS requis dans le procédé ECF est beaucoup plus pratique que pour le procédé de dispersion air flottation (DiAF) et le procédé de flottation d'air dissous (DAF) car les

particules de CaF_2 peuvent être collectées sous forme de floccs d'hydro-fluoro-aluminium. Ainsi seulement le SDS sert d'écume pour l'obtention de bulles stables et fines dans le procédé de défluoruration par ECF.

L'interférence qui co-existe entre les anions peut être surmontée par l'augmentation du dosage en calcium et en SDS. L'acidité initiale optimale est proche de la concentration initiale des fluorures après précipitation au sel de calcium ; les matières en suspension sont rapidement éliminées sous forme de gouttes si l'acidité initiale est supérieure à la valeur optimale car la charge à la surface des particules hydro-fluoro-aluminium augmente. L'acidité initiale de l'effluent après précipitation peut être modifiée par la modification du ratio $[\text{Ca}(\text{OH}_2)]/[\text{Ca}^{+2}]$, et le ratio approprié est approximativement donné par la constante de dissolution de l'acide fluorhydrique et le pH initial de l'effluent après précipitation.

Bibliographie

- [1] M.Y.A. Mollah, P.Morkovsky, J.A.G. Gomes, M.Kesmez, J.Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials B114* (2004) pp.199-210.
- [2] L. Joffe, L. Knieper, *Industrial Wastewater*, (2000) pp. 20-24.
- [3] E.C. Beck, A.P. Giannini and E.R. Ramirez, Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Journal of Food Technology 2* (1974), pp. 18-22.
- [4] N. Biswas, G. Lazarescu, Removal of oil from emulsions using electrocoagulation, *International Journal Environmental Studies 38* (1991) pp.65.
- [5] V.E. Cenkin, A.N. Belevstev, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent Water Treatment Journal*, 25 (7) (1985) pp.243-249.
- [6] A.N. Volkova, L.V. Ivanova, V.I. Yakovlev, *Journal of Applied Chemistry*, 54 (1981) p.970.
- [7] J.-S. Do, M.-L. Chen, Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) pp.785-790.
- [8] J.C. Donnin, J. Kan, T.A. Hassan, K.L. Kar, The operating cost of electrocoagulation, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72 (1994) pp.1007-1012.
- [9] J. Szykarczuk, J. Kan, T.A. Hassan, J.C. Donnini, Electrochemical coagulation of clay suspensions, *Clays and Clay Minerals*, 42 (1994) pp.667-673.
- [10] M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W. Glenn, N.S. Kukunoor, W.H. Waits, E.J. Clayfield, Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surface A: Physicochemical Engineering Aspects 104* (1995) (1), pp. 101-109.
- [11] R.R. Renk, Electrocoagulation of tar sand and oil shale wastewaters, *Energy Progress*, 8 (1988) pp.205-208.
- [12] C.T. Tsai, S.T. Lin, Y.C. Shue, P.L. Su, Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Research*, 31 (12) (1997) pp.3073-3081.
- [13] B.M. Belongia, P.D. Haworth, J.C. Baygents, S. Raghavan, Treatment of alumina and silica chemical mechanical polishing waste by electro-decantation and electrocoagulation, *Journal of Electrochemical Soc.* 146 (11) (1999) pp.4124-4130.
- [14] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Research 32* (5) (1998) pp.1604-1612.
- [15] S.P. Novikova, T.L. Shkorbatova, E.Y. Sokol, Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation, *Soviet Journal of Water Chemistry Technology*, 4 (1982) pp. 353-357.

- [16] D.R. Jenke, F.E. Diebold, Electroprecipitation treatment of acid mine wastewater, *Water Research*, 18 (1984) pp.855-859.
- [17] N.P. Gnusin, N.V. Vitul'skaya, L.I. Zabolotskaya, I.A. Belobrov, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 50 (1977) p.1663.
- [18] N.P. Gnusin, N.V. Vitul'skaya, L.I. Zabolotskaya, V.V. Treskov, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 51 (1978) p.1187.
- [19] E.I. Sorkin, E.I. Kucheryavykh, *Journal of Applied Chemistry, (USSR)* 56 (1983) p.63.
- [20] N.P. Gnusin, L.I. Zabolotskaya, N.V. Vitul'skaya, Effect of pH, electrical and hydrodynamic regimes on electrocoagulation treatment of solutions containing CD^{2+} , *Soviet Journal of Water Chemistry Technology*, 7 (1985) pp.43-46.
- [21] J. Mroxowski, J. Zielin'ski, *Environmental Protection Engineering*, 9 (1983) p.77.
- [22] J.Th.G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* 58 (1973) 408.
- [23] J. Lyklema, in: J. Goodwin (Ed.), *Colloidal Dispersion*, Royal Society of Chemistry, London, 1981, p. 47.
- [24] M.Y.A. Mollah, R.Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC)—science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84 (2001) pp.29-41
- [25] W.A. Pretorius, W.G. Johannes, G.G. Lempert, Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement, *Water (South Africa)* 17 (2) (1991) pp.133-138.
- [26] M.-F. Pouet, A. Grasmick, Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation *Water Science and Technology* 31 (3/4) (1995) pp.275-283.
- [27] B.K. Parekh, Ph.D. Dissertation, Pennsylvania State University, State College, PA, 1979.
- [28] N.P. Barkley, C. Farrell, T. Williams, EPA/540/S-93/504 (1993) p. 1.
- [29] D. Mills, New process for electrocoagulation, *American Water Works Association*, 92 (6) (2000) pp.34-43.
- [30] L.S. Cheng, *Water Supply* 3 (1985) p.177.
- [31] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Research*, 18 (11) (1984) pp.1355-1360.
- [32] B.L. Prisyazhnyuk, *Khim. Prom.* 24 (9) (1992) p.520.
- [33] F. Walsh, G. Mills, *Chemical Technology Europe* 1 (1) (1994) p.13.
- [34] L. Ming, Y. Sunrui, H. Zhangjun, Y. Bina, L. Wel, P. Liu, F. Kefichero, *Fluoride* 20 (2) (1983) p.54.

- [35] A.E. Wilcock, *Textile Chemical Colorist* 24 (11) (1992) p.29.
- [36] A.E. Wilcock, S.P. Hay, *Canadian Textile Journal*, 108 (4) (1991) p.37.
- [37] P.N. Endyuskin, S.V. Selezenkin, K.M. Dyumaev, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 56 (1983) p.1100.
- [37] J.G. Ibanez, M.M. Singh, Z. Szafran, Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation, *Journal of chemical education*, 75 (8) (1998) pp.1040-1041.
- [38] W. Schneider, B. Schwyn, in: W. Stumm (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley/Interscience, New York, 1987, pp. 167.
- [39] J.A. Davis, D.B. Kent, Mineral-water interface geochemistry, in: M.F. Hochella Jr., A.F. White (Eds.), *Mineralogy* 23 (1990) 177 (review).
- [40] A. Le Prince, F. Fiessinger, J.Y. Bottero, *Journal of American Water Works Association* 93 (1984).
- [41] S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Water Research*, 30 (3) (1996) pp.587-592.
- [42] M.-F. Pouet, A. Grasmick, Electrocoagulation and flotation: Applications in crossflow microfiltration, *Filtration & Separation*, 31 (1994) pp.269-272.
- [43] M.-F. Pouet, F. Persin, M. Rumeau, Intensive treatment by electrocoagulation - flotation - tangential flow microfiltration in areas of high seasonal population, *Water Science Technology*, 25 (12) (1992) pp.247-253.
- [44] J.-Q. Jiang, N. Graham, C. Andre, G.H. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, *Water Research*, 36 (2002) pp.4064-4078.
- [45] V.K. Kovatcheva and M.D. Parlapanski, Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, *Colloid Interface A: Physicochemical Engineering Aspects* 149 (1-3) (1999), pp. 603-608.
- [46] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Zilio-Grandi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Research*, 29 (2) (1995) pp.517-524.
- [47] G. Vlyssides, P.K. Karlis, N. Rori, A.A. Zorpas, Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 95 (1-2) (2002) pp.215-226.
- [48] G. Vlyssides, M. Loizidou, P.K. Karlis, A.A. Zorpas, D. Papaioannou, Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 70 (1-2) (1999) pp.41-52.

- [49] G. Vlyssides, C.J. Israilides, Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of environmental science and health* 33 (5) (1998) pp. 847-862
- [50] R. Cossu, A.M. Polcaro, M.C. Lavagnolo, S. Palmas, F. Renold, *Environmental Science Technology*, 32 (1998) p.357.
- [51] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation *Chemical Engineering Science* 57 (2002), pp.2449-2455
- [52] K. Scott, *Electrochemical processes for clean technology*, R. Soc. Chem. (UK) (1995) pp.12-62.
- [53] *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1996.
- [54] J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods—Fundamental and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, pp. 28-29.
- [55] A.B. Paul, *Proceedings of the 22nd WEDC Conference on Water Quality and Supply*, New Delhi, India, 1996, p. 286.
- [56] KASELCO. <http://www.kaselco.com/> (visited on August 18, 2004 at 3:30 p.m. Central Time).
- [57] C.L. Lai, S.H. Lin, Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics, *Chemosphere* 54 (2004) pp.235-242.
- [58] C.L. Lai, S.H. Lin, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) pp.205-211.
- [59] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan,, Y.D. Lee, Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation, *Water Research* 39 (2005) pp.895-901.

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

MATERIEL ET METHODES

III.1. INTRODUCTION

L'industrie Photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles, qui comprend la croissance cristalline du silicium, la découpe, la métallisation, la photolithographie, le lavage et le nettoyage, etc.... [1].

En général, le traitement de surface exige un volume énorme d'eau ultra pure (UPW) pour éliminer les matériaux étrangers des surfaces des plaquettes de silicium. Par conséquent, le traitement et la récupération de l'eau usagée issue de l'opération de traitement de surface sont significatifs et importants. On estime la quantité d'eau utilisée dans l'industrie électronique entre $4.088 \times 10^8 \text{ m}^3$ à $5.223 \times 10^8 \text{ m}^3$ respectivement en 1999 et 2000 [2].

Plus de 200 de composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés dans les processus de fabrication. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium [3].

Par conséquent, différentes eaux usagées sont produites. Ces eaux usagées contiennent généralement des solvants organiques, des acides, des bases, des sels, des métaux lourds, des particules en suspension d'oxyde et d'autres composés organiques [4].

Le but de ce travail est l'utilisation d'un procédé d'électrocoagulation pour l'affinage du traitement de l'effluent généré par le traitement de surface des plaquettes de silicium après neutralisation à la chaux, nous nous intéresserons plus particulièrement au traitement des rejets fluorés générés par l'opération de décapage des plaquettes de silicium.

L'électrocoagulation (traitement électrochimique) est une méthode peu onéreuse et efficace pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement de l'eau potable [5], l'eau usée issue de l'aquaculture [6], l'eau usée de l'industrie textile [7], l'eau usée industrielle [8], le lixiviat de remblai [9], l'eau usée des restaurants [10], les eaux d'égouts municipales [11] et l'eau usée urbaine [12]. Elle a été également employée pour éliminer le phénol [13] et les agents tensioactifs des eaux usées industrielles [14]. Dans cette étude, l'électrocoagulation a été utilisée pour traiter l'effluent généré par le traitement de surface des plaquettes de silicium avec une tentative d'éliminer les particules fines d'oxyde, améliorer la turbidité de l'eau usée et d'éliminer les ions fluorures dont la concentration après le traitement chimique à la

chaux est supérieur aux normes de rejet en vigueur. Les résultats expérimentaux ont été évalués pour étudier le mécanisme de l'électrocoagulation.

III.2. MATERIEL ET METHODES

Matériel :

Les expériences ont été conduites dans un réacteur bipolaire avec trois électrodes en fer connectées en parallèle (Fig. III.1), Avant de procéder à l'électrolyse, les électrodes subissent un polissage mécanique, un décapage chimique à la soude, un rinçage et un séchage. Le volume du réacteur électrochimique est d'environ 1 l. Une température constante de 293Ko a été maintenue pendant toutes les expériences et un potentiel constant a été appliqué à l'aide d'un potentiomètre de type P.Fontaine série MC 3030C. Les dimensions des électrodes bipolaires sont de 100mm×85mm Cela correspond à une surface latérale d'électrode de $S = 170\text{cm}^2$. La solution synthétique de fluorures de sodium est injectée dans le réacteur électrochimique, une pompe Fontaine M7 ayant un débit de 470 l/h est utilisée pour l'homogénéisation du milieu pendant l'électrocoagulation. La pureté des électrodes en fer est d'environ 99,5% et celles en aluminium est de 99,7%.

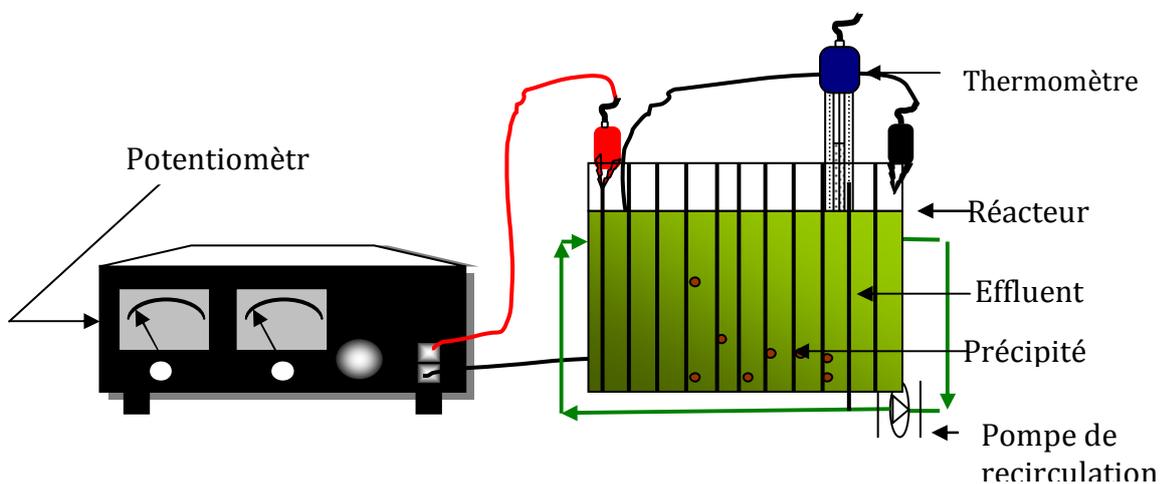


Fig.III 1. Dispositif expérimental d'électrocoagulation.

Méthode:

Pour simuler l'effluent photovoltaïque après neutralisation à la chaux, une solution synthétique de fluorures de sodium (Prolabo, Paris, France) a été préparée. La défluoruration dans le réacteur électrochimique a été étendue à un rejet représentatif de notre unité (U.D.T.S.). Les caractéristiques de notre effluent sont illustrées dans le

tableau II.1. L'unique source présumée de matières en suspension après précipitation à la chaux est le CaF_2 . Le pH initial de l'effluent est de 2,18 car une grande quantité d'acide fluorhydrique est utilisée pour le décapage des plaquettes de silicium. De la chaux a été utilisée pour précipiter les ions fluorures présents dans le rejet et ajuster le pH. Des échantillons sont prélevés chaque dix minutes pour analyses. D'autre part, le volume restant de l'effluent traité est transféré dans une colonne de décantation pendant une période de 3 heures.

Table III.1: caractéristiques de l'effluent issu du process photovoltaïque.

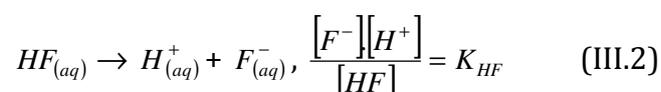
Caractéristique	Valeur
$[\text{F}^-]$ (mg/l)	217
pH	2,18
Cond ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1960
DCO, ($\text{mgO}_2.\text{dm}^{-1}$)	776
Aspect	verdâtre

III.3. Traitement chimique du rejet fluoré

Le rejet issu du traitement de surface des plaquettes de silicium est très acide car une large quantité d'acide fluorhydrique (HF) est utilisée pour le décapage et le nettoyage des plaquettes de silicium. La chaux $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ est employée pour la neutralisation. Le dosage approprié de la chaux devrait être proche de la moitié de la concentration de l'acide fluorhydrique $[\text{HF}] \approx 2[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, car l'acide fluorhydrique est la source primaire d'acidité dans les rejets du process photovoltaïque. Le rapport approprié de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]/[\text{Ca}^{2+}]$ devrait être proche du rapport $[\text{HF}]/[\text{F}]_{\text{T}}$ (eq.1), car la concentration totale en ions fluorures $[\text{F}]_{\text{T}}$ et la concentration totale en calcium $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ sont stoechiométriques dans cette étude ($2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}]$).

$$\gamma = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{theo}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}} \approx \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}]_{\text{T}}} \quad (\text{III.1})$$

La constante de dissociation de l'acide fluorhydrique (K_{HF}) est égale à 7.2×10^{-4} .



La concentration totale de fluor ($[\text{F}]_{\text{T}}$) est égale à la somme des concentrations de l'acide fluorhydrique et des ions fluorures.

$$[F]_T = [HF] + [F^-] \quad (III.3)$$

La combinaison des équations (2) et (3) donne :

$$\frac{[HF]}{[F]_T} = \frac{[H^+]}{K_{HF} + [H^+]} \quad (III.4)$$

La combinaison des équations (1) et (4) donne :

$$\gamma_{Rheo} \approx \frac{[H^+]}{K_{HF} + [H^+]} \quad (III.5)$$

$\gamma = 0,901$ pour un pH de l'effluent de 2,18, d'où la quantité de chaux requise pour neutraliser l'effluent est donnée par l'équation (III.5).

Les concentrations résiduelles en ions fluorures obtenues après neutralisation à la chaux varient entre 20 et 25 mg/l, cette différence de concentration peut être attribuée à la qualité de la chaux utilisée et de ses conditions de stockage.

D'autre part, la limite théorique de solubilité du fluorure de calcium de 16 mg/L (8 mg/L pour l'ion fluorure) est par ailleurs, loin d'être atteinte. Trois hypothèses peuvent être avancées :

- *temps de contact insuffisant.*
- *effet de l'humidité.*
- *vieillessement de la chaux.*

La diminution de son efficacité a un double impact, à la fois au niveau de la turbidité et de la concentration en fluorures. En effet, s'il subsiste du CaF_2 à l'état saturé, dans l'eau surnageante, la forme ionique F^- sera détectée lors de la mesure de fluor.

D'autre part, il est à noter que la chaux a été préférée à la soude pour sa gestion plus aisée et son absence de cristallisation. D'autre part, le sel de fluorure de sodium est beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de fluorure de calcium. Les solubilités respectives sont de 42g/L (à 10°C) et 16 mg/L (à 18°C). En ajustant le pH à la soude, la séparation liquide – solide est plus difficile, puisque du fluor peut rester sous forme NaF à l'état non saturé dans le surnageant.

III.4. Analyses chimiques:

L'analyse des ions fluorures est effectuée grâce à une électrode spécifique de type [PF4L, Tacussel (Lyon)]. Pour éviter l'interférence avec les ions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , ...),

une solution tampon TISAB II contenant du CDTA (cyclohexylenediaminetetraacetic acid, Orion Research Inc.) est additionnée aux échantillons.

La préparation de tampon TISAB II est la suivante :

- 58g de NaCl,
- 55 mL d'acide acétique glacial
- 4 g de l'acide 1,2 – Diaminocyclohexane tétra acétique (CDTA)
- 125 mL d'une solution NaOH

L'ensemble de ces éléments est dissous dans un litre d'eau distillée. Un ajout de l'eau distillée est effectué jusqu'à obtention du pH recherché 5,3-5,5.

L'analyse des espèces métalliques présentes dans le précipité a été effectuée avec un microscope électronique à balayage (type ESEM XL30 FEG) couplé à un EDX. L'analyse à la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde a été effectuée avec spectromètre de marque Philips, série magix, avec un tube Rh et une puissance de 4 kW.

Les analyses infrarouges ont été effectuées avec un appareil de marque Perkin Elmer paragon1000 spectrum RX et l'interprétation des résultats grâce au logiciel OMNIC, utilisant des pastilles de bromure de potassium (échantillon : KBr = 1:50). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les analyses de diffraction X ont été effectuées avec un diffractomètre de marque Buker AXS D4 et avec une source de rayonnement Cu K_{α} filtrée avec un graphique monochromateur ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Bibliographie

- [1] G.E. McGuire, *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1988
- [2] G. Corlett, Targeting water reuse for chemical mechanical polishing, *Solid State Technol.*, 43(6) (2000) 182–187.
- [3] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1993.
- [4] D.G. Giles, R.C. Loehr, Waste generation and minimization in semiconductor industry, *J. Environ. Eng., ASCE* 120 (1994) 72–86.
- [5] E.L. Vik, D.A. Carlson, A.S. Ekum, E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Res.* 18 (1984) 1355–1360.
- [6] S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, *Water Res.* 30 (1996) 587–592.
- [7] S.H. Lin, M.L. Chen, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Res.* 31 (1997) 868–876.
- [8] E.R. Ramirez, Physicochemical treatment of rendering wastewater by electrocoagulation, in: *Proceedings of the 36th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1981.
- [9] S.H. Lin, C.L. Wu, Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture, *Water Res.* 30 (1996) 715–722.
- [10] G.H. Chen, X.M. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, *J. Environ. Eng., ASCE* 126 (2000) 858–863.
- [11] A. Biwyk, Electrocoagulation of biologically treated sewage, in: *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1980.
- [12] M.F. Pouet, A. Grasmick, Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Res.* 31 (3–4) (1995) 275–283.
- [13] Y.M. Awad, N.S. Abuzaid, The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol, *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 227–236.
- [14] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater, *Electrochem. Acta* 46 (2000) 297–303.

CHAPITRE IV

Electrocoagulation avec électrodes en fer

PARTIE I :

Electrocoagulation avec électrodes en fer

IV.1. Introduction

De nos jours, après la qualité et la productivité, l'environnement constitue le troisième défi industriel à relever par les entreprises Algériennes. Face à une réglementation environnementale de plus en plus drastique et une limitation des performances des procédés physico-chimiques classiques de traitement des rejets hydriques, la prise en compte par les industriels des nouvelles technologies d'épuration des effluents apparaît comme une nécessité. Le procédé de traitements de surface des plaquettes de silicium – eu égard à la diversité, à la complexité et à la toxicité des effluents hydriques qu'il génère – est l'un des premiers concerné.

Dans cette optique, les techniques électrochimiques - plus « propres », plus efficaces et plus compactes - semblent être prometteuses.

Il reste que, les paramètres liés à ce procédé et la nature des phénomènes mis en jeu sont à ce jour mal maîtrisés. Paramètre clef dans le traitement des eaux par électrocoagulation, la quantité de coagulant - généré par électro-oxydation d'une anode soluble – est toujours occultée. L'influence des différents paramètres opératoires (composition de la solution, densité de courant et pH,...) n'a pas été, à notre connaissance, systématiquement étudiée. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objet de ce travail dédié au traitement des effluents fluorés générés par le traitement de surface des plaquettes de silicium.

Actuellement le moyen le moins onéreux pour éliminer les fluorures issus de l'industrie des semi-conducteurs est la production du fluorure de calcium (CaF_2) par addition de chaux ou un autre sel de calcium tel que le CaCl_2 .

Cependant, ce procédé cause des problèmes de dureté. La concentration théorique en fluorures est de 8 à 12 mg/l quand une quantité stoechiométrique de sel de calcium est ajoutée [1,3].

Malheureusement, en pratique ce résultat n'est pas obtenu à cause d'une force ionique élevée, une faible nucléation et un faible pH [3,4]. D'ou, la moyenne du sel ajoutée excède souvent la stoechiométrie et la dureté de l'effluent traité peut excéder 1000 mg/l de CaCO_3 .

Un autre problème est associé au procédé de précipitation au calcium à savoir la difficulté de sédimentation des fines particules de CaF_2 produites sans ajout de coagulant. Les sels d'aluminium sont utilisés comme coagulants après la précipitation au calcium. Les sels d'aluminium ou le chlorure ferrique sont aussi utilisés comme absorbants ou coagulants pour l'élimination des fluorures [1-3].

La co-précipitation ou la réaction d'adsorption peuvent avoir lieu quand des quantités appropriées de sel d'aluminium ou de chlorure ferrique sont rajoutées à la solution contenant des fluorures.

Une méthode électrochimique a été employée pour améliorer la défluoruration [5,6]. Les ions Fe^{3+} et le gaz d' H_2 sont produits stoechiométriquement et simultanément quand un courant électrique passe à travers les électrodes d'aluminium.

L'effluent issu de l'industrie photovoltaïque après précipitation contient des matières en suspension et des ions fluorures solubles. Ces deux polluants peuvent être simultanément éliminés par le procédé électrochimique. Les particules CaF_2 peuvent être éliminées par coagulation grâce aux ions Fe^{3+} , la flottation du gaz d'hydrogène ou la combinaison des deux [5,7]. Et les ions fluorures peuvent être éliminés par la coagulation grâce aux ions Fe^{3+} .

IV.2. Defluoruration d'une solution synthétique en mode batch

Afin de mieux comprendre le phénomène d'électrolyse et maîtriser le processus et de surcroît déterminer les paramètres qui régissent d'une manière certaine l'élimination des ions fluorures, nous avons d'abord procédé à une défluoruration d'une eau synthétique ayant les mêmes caractéristiques qu'une eau issue du traitement à la chaux d'une eau usée concentrée fluorée générée par le traitement de surface des plaquettes de silicium. Nous avons privilégié les paramètres suivants à savoir effet du potentiel électrique et le temps d'électrolyse et le pH.

IV.2.1. Effet du potentiel

Une expérience préliminaire avec l'utilisation d'une solution fluorée synthétique a été menée dans une cellule bipolaire d'électrocoagulation. Les paramètres suivants ont été fixés: la distance inter électrodes, la température, pH et la densité de courant. Parmi les différents paramètres qui régissent le fonctionnement du procédé

d'électrocoagulation, la tension est un facteur qui influence fortement ce procédé [8]. Le potentiel électrique est un paramètre important contrôlant la vitesse de réaction et de surcroît la production du coagulant [9].

Pour étudier l'effet du potentiel sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures par EC, plusieurs potentiels ont été utilisés allant de 10 à 30 v. La Fig. IV.1 montre que l'augmentation de la tension appliquée entraîne une augmentation du taux d'élimination qui est due à l'augmentation de la quantité du coagulant produite. Sous l'effet des conditions opératoires appliquées, des concentrations résiduelles inférieures aux normes de rejet en vigueur ont été obtenues au bout de 40 minutes pour toutes tensions appliquées.

Chen L. Lai et al [10] ont obtenus des résultats comparables pour l'élimination des ions Cu^{2+} dans leur étude sur le traitement par électrocoagulation des rejets de l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont arrivés à la conclusion que 99% des ions Cu^{2+} sont éliminés pour un potentiel de 20 et 30 V, néanmoins ce résultat requiert moins de temps pour une tension de 30v.

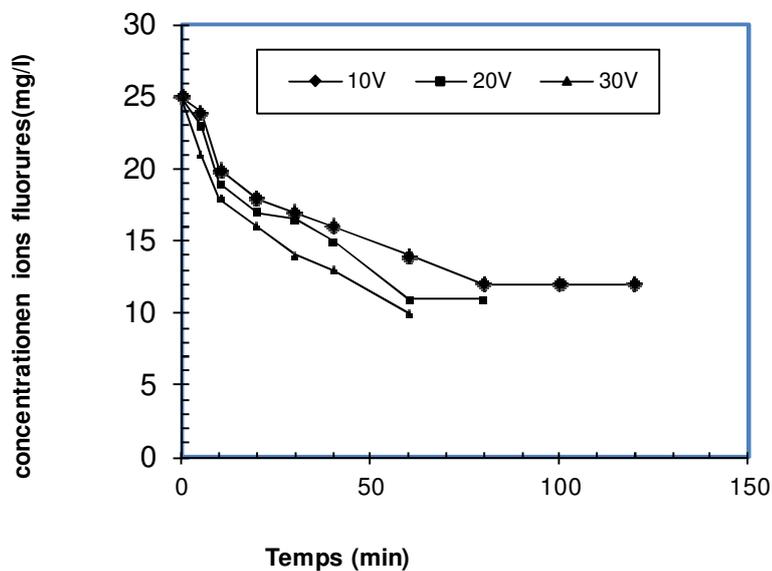


Figure n°IV.1 : Concentration résiduelle en fluorures en fonction du potentiel appliqué. (Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, $T = 20^{\circ}\text{C}$, électrolyte de support concentration; 0mg/L)

Nous pouvons observer à partir de la figure IV.2 que 34 et 40% des ions fluorures sont éliminés en bout de 40 minutes d'électrocoagulation pour des potentiels appliqués

de 20 et 30 V respectivement, ce temps est suffisant pour arriver à la concentration de 15 mg/l qui est la norme algérienne de rejet.

Cependant, il est à remarquer à partir des figures IV.1 et IV.2, que le processus d'électrocoagulation prendra un temps plus significatif pour pouvoir éliminer une quantité comparable d'ions fluorures pour un potentiel appliqué de 10 V. Cela, peut être expliqué par le fait que la quantité électrique produite pour une tension de 10 V est insuffisante pour la déstabilisation complète des particules d'oxyde en suspension dans le soluté. Par conséquent des tensions de 20 et 30 V, s'avèrent être efficaces pour le traitement des ions fluorures par électrocoagulation car elles permettent d'obtenir des résultats conformes aux normes de rejet en un temps plus court. Cependant, une tension de 30 V offre le meilleur compromis car les normes de rejet recommandées sont obtenues dans un temps plus court avec une consommation d'énergie relativement faible.

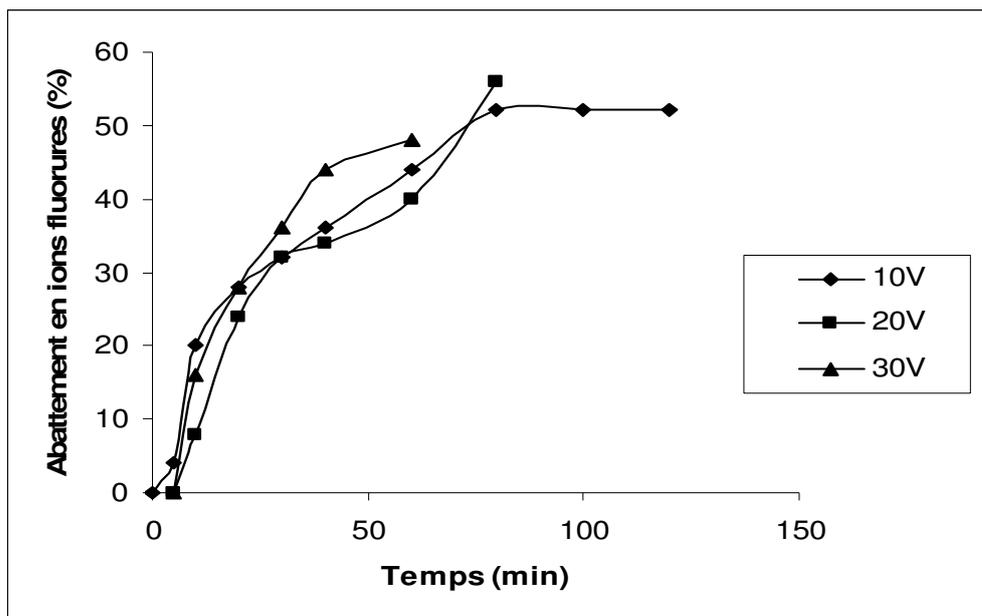


Figure n° IV.2 : Taux d'élimination des ions fluorures en fonction du potentiel appliqué (Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, T =20°C

IV.2.4. Effet du temps d'électrocoagulation

Le temps de réaction influe sur l'efficacité du traitement dans un procédé électrochimique. Le temps d'électrolyse (t) détermine la vitesse de production des ions

ferriques issus des électrodes du fer. La Fig.IV.3 montre la relation entre l'efficacité du traitement et le temps d'électrolyse.

Des temps d'électrolyse prolongés entraînent l'augmentation d'espèces d'hydroxydes et des ions ferriques qui sont responsables de l'élimination des ions fluorures.

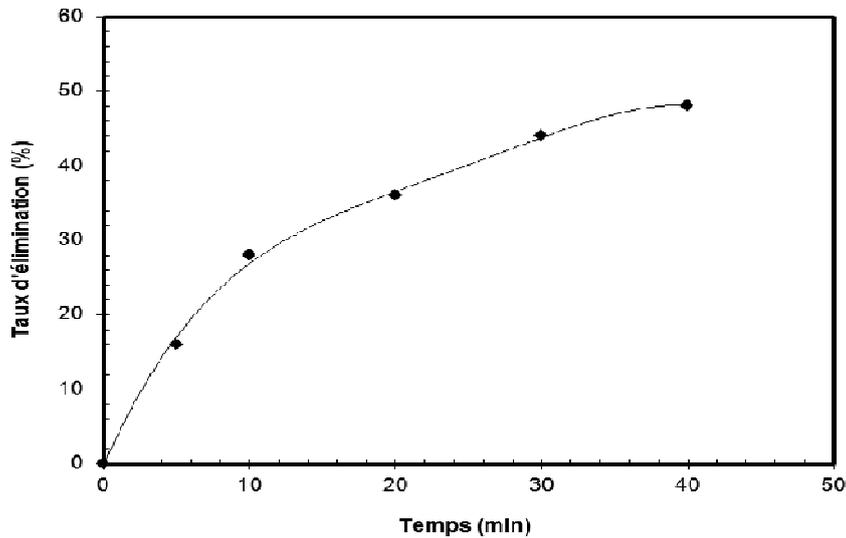


Figure n° IV.3 : *Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination des ions fluorures (Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, T =20°C, U= 30V.*

IV.2.5. Effet du pH

L'influence du pH est un des facteurs importants affectant les performances du procédé électrochimique de l'électrocoagulation [11]. Dans le système d'EC, le rendement d'élimination des ions fluorures est uniquement déterminé par les ions fluorures contenus sur les électrodes et dans les floccs [12].

Pour évaluer l'effet du pH sur l'élimination des ions fluorures, nous avons étudié l'élimination de ces derniers pour diverses solutions à des pH allant de 4 à 9. Cette gamme est choisie du fait que les pH des espèces se trouvent généralement dans cette gamme.

La figure n° IV.4 montre l'évolution de la concentration des ions fluorures en fonction des différents pH. On peut distinguer dans la figure n° IV.4 que c'est dans l'intervalle 6 à 7 qu'on obtient les traitements les plus efficaces. Ces valeurs de pH sont optimales pour la formation de coagulant à base d'hydroxyde de fer. En effet, les ions Fe^{3+} peuvent s'hydrater en fonction du pH de la solution, les hydroxydes $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ et $Fe(OH)_3$ peuvent alors se former si le milieu est acide. Sous des conditions

alcalines, $\text{Fe}(\text{OH})_6^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ peuvent aussi être présents. Il est, donc, tout à fait évident que l'EC des espèces anioniques et cationiques soit possible en utilisant une électrode en fer comme électrode consommable.

L'adsorption et absorption par des polymères de Fe^{3+} a été intensivement rapportée [13]. Cependant, il est à préciser que l'utilisation de Fe^{3+} comme agent de floculation dans le traitement de l'eau a un avantage considérable en raison de son innocuité comparée aux ions Al^{3+} , qui montre quelques effets toxiques [14].

Ce résultat corrobore avec les résultats obtenus par Feng Shen et al dans leur étude sur l'élimination des ions fluorures issus des effluents industriels par un procédé électrochimique avec utilisation d'électrodes en aluminium [15].

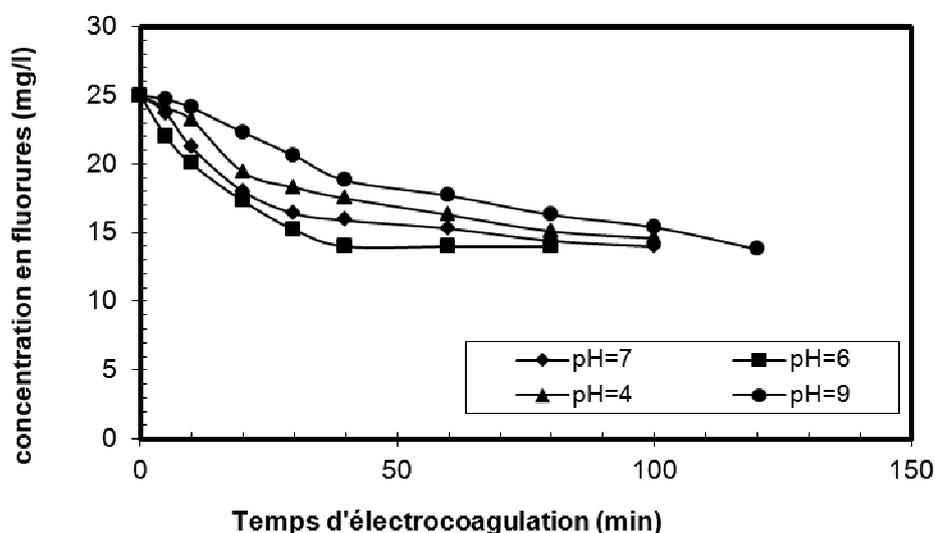


Figure n° IV.4 : Effet du pH sur l'élimination des ions fluorures.
(Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, $U = 30\text{V}$)

IV.2.6. Influence de la distance inter électrodes

L'assemblage des électrodes est un paramètre très important pour obtenir la surface d'électrodes effective requise et la distance inter électrodes [16]. Pour étudier ce paramètre, nous avons fixé le pH, le potentiel et la température et nous avons fait varier la distance inter électrodes de 1 à 2 cm, ces valeurs ont été choisies d'un point de vue pratique. En effet, des distances inférieures à 1 cm sont plus difficile à obtenir sur le réacteur utilisé et aussi pour des raisons évidentes d'obturations éventuelles, la formation de complexes risque d'établir un contact direct entre les deux électrodes créant ainsi un court circuit tandis que des distances supérieures à 2 cm ne seraient pas

intéressantes ; la résistance ohmique serait très grande. La variation de l'élimination des ions fluorures en fonction de la distance inter électrodes est illustrée sur la figure n° IV.5. On peut observer à partir de cette figure que les allures des courbes nous démontrent bien l'influence de la distance inter électrodes sur l'efficacité de l'élimination des ions fluorures, on notera que le temps nécessaire pour obtenir des concentrations inférieures aux normes de rejet de 15 mg/l est beaucoup plus faible pour $d = 1$ cm qu'à $d = 2$ cm.

Il est bien connu que pendant l'électrocoagulation qu'un potentiel initial est appliqué aux électrodes, l'oxydation anodique commence, engendrant la formation d'un film très fin d'hydroxydes métalliques sur l'anode générant ainsi une résistance supplémentaire qui augmente avec l'augmentation de la distance inter électrodes. Par conséquent, une chute de courant est observée au bout d'un certain temps d'électrocoagulation, pour y pallier il est nécessaire d'augmenter le potentiel.

De ce fait, il est clair que le courant reste constant mais la résistance ohmique augmente. Par conséquent, les augmentations de perte ohmiques inhibent la vitesse (taux) d'oxydation anodique. Pendant que le taux d'oxydation anodique diminue, le nombre de cations à l'anode diminue également. Ces cations sont responsables de la formation du coagulant. Par conséquent, pour une distance inter électrodes élevée, le taux d'agrégation des particules en suspension ainsi que l'adsorption des contaminants diminue. Ceci peut être la raison qui engendre la diminution de l'élimination des ions fluorures quand la distance inter électrodes est élevée.

Pour une distance inter électrodes minimale, la résistance pour la densité de courant dans la solution médiane est basse, facilitant ainsi le process électrolytique pour l'amélioration de l'élimination des ions fluorures. La variation de la chute ohmique est régie par l'équation (IV.1) :

$$\mu_{IR} = I \cdot \frac{d}{A \cdot k} \quad (IV.1)$$

Où I est le courant (A), d est la distance entre les électrodes (m), A est la surface active d'anode (m^2) et k est la conductivité spécifique (103 mS/m) [17].

Cette équation implique que pour une superficie anodique et une conductivité constante de la solution, la chute ohmique augmente avec l'augmentation de la distance inter électrodes. Une faible distance inter électrodes favorise l'élimination des ions fluorures pour le procédé d'électrocoagulation et permet d'avoir une consommation d'énergie acceptable et également une efficacité de séparation désirée.

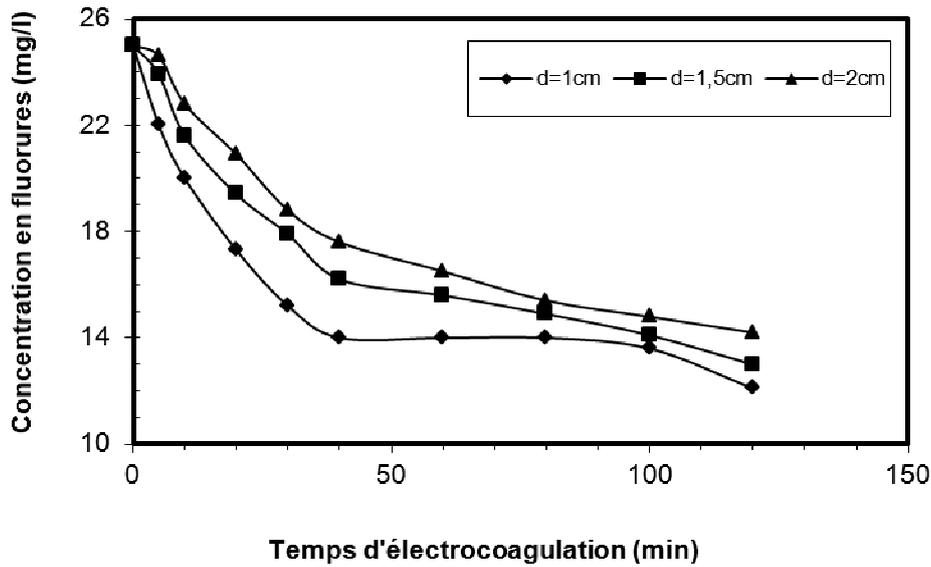


Figure n° IV.5 : Influence de la distance inter électrodes sur l'élimination des ions fluorures. (Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, T=20°C, U= 30V)

IV.3 Application de l'électrocoagulation à un rejet

L'élimination des ions fluorures dans un réacteur bipolaire d'électrocoagulation précédemment présentée, est appliquée à un effluent industriel provenant de l'activité de traitement des plaquettes de silicium de notre unité (U.D.T.S.). La concentration en fluorures de cet effluent après précipitation à la chaux est égale à 25 (mg/l) (tableau IV.1). La figure IV.6 démontre que les normes de rejet en ions fluorures sont obtenues pour un temps supérieur à celui obtenu lors de l'utilisation d'une solution synthétique. Cette différence peut être expliquée par la coexistence d'anions qui entrent en compétition avec les ions fluorures. Parmi ces anions, SO_4^{2-} , HCO_3^- et H_2PO_4 qui réduisent le rendement d'élimination des ions fluorures.

Table IV.1: Caractéristiques de l'effluent après précipitation à la chaux.

[F ⁻](mg/l)	25
pH	6
Cond (μs/cm)	290
DCO, (mgO ₂ .dm ⁻¹)	43
Couleur	incolore

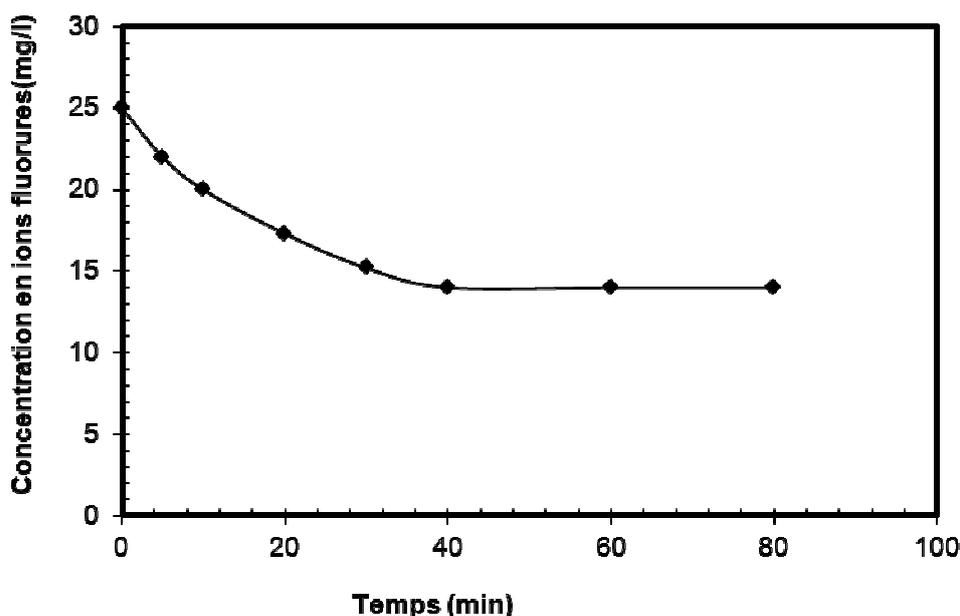


Figure n°IV.6 : Elimination des ions fluorures en fonction du temps dans le cas d'un rejet réel (Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, T =20°C, V = 30v)

IV.4. Caractérisation des boues

Dans les expériences d'électrocoagulation les électrodes sont habituellement reliées à une source de courant extérieure. La quantité de métal dissoute ou déposée est dépendante de la quantité d'électricité qui passe à travers la solution électrolytique. Un rapport simple entre la densité de courant (A cm⁻²) et la quantité de matière (m) dissoute (g /Mcm⁻²) peut être dérivée de la loi de Faraday (eq.IV.2) [18] :

$$m = I.t.M / Z.F.W \quad (IV.2)$$

ou m est la concentration en fer dans le réacteur électrochimique, I le courant électrique, t le temps d'électrocoagulation, M la masse molaire de l'anode en fer, Z le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday (96486 coulomb) et W le volume de la cellule électrolytique. Suivant les conditions opératoires, la masse de fer libérée par l'anode est de 12,2 mg/min⁻¹ pour un potentiel appliqué de 30V et un temps

d'électrocoagulation de 80 min, la consommation de l'anode est de l'ordre de 3,61% et ceci est considéré comme négligeable. Selon la loi de Faraday la consommation de l'anode en fer est linéairement proportionnelle au courant et au temps d'électrocoagulation. Il convient aussi de noter que la cathode en fer n'a pas été affectée et reste intacte pendant l'électrocoagulation. Les ions ferriques produits à l'anode peuvent former des ions monomériques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des complexes hydroxy-polymériques à savoir : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ selon le pH de la solution ceci induit à la capture des particules d'oxyde en suspension. Ainsi la caractérisation des boues produites est un paramètre important dans le procédé d'électrocoagulation.

L'analyse du précipité à la fluorescence X fig. IV.7 et le tableau n°IV.2 montrent la composition de la boue produite. La présence de silicium peut être attribuée à la présence de SiO_2 dans l'effluent, et qui a été absorbée sur la surface des colloïdes avant d'être déstabilisé et précipité. La présence des ions Na et K peut être attribuée à la soude et à la potasse, qui sont utilisés dans le traitement de polissage des plaquettes de silicium. La concentration élevée du fer indique la présence d'ions ferriques dans le soluté induisant une oxydation et déstabilisation des particules. Ce résultat est confirmé par l'analyse EDAX (fig.IV.8).

Tableau n° IV.2 caractéristiques du précipité (%)

Elément	Concentration (%)
Mg	0,000
F	25,497
Na	3,051
Al	0,531
Si	2,317
S	0,001
Cl	0,400
K	1,525
Ca	0,002
Cl	0,043
Mn	0,106
Fe	46,701

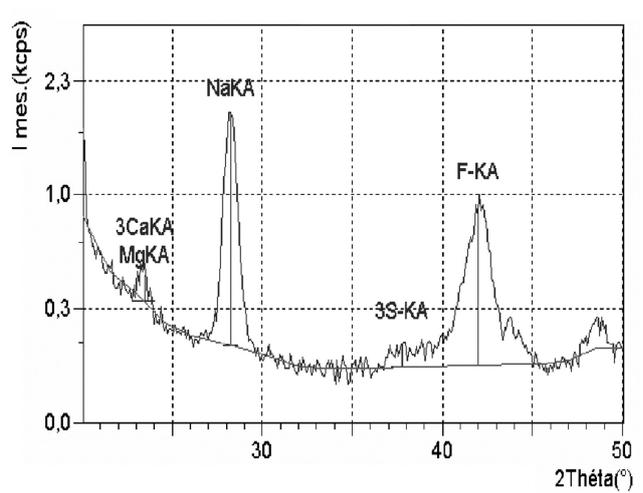
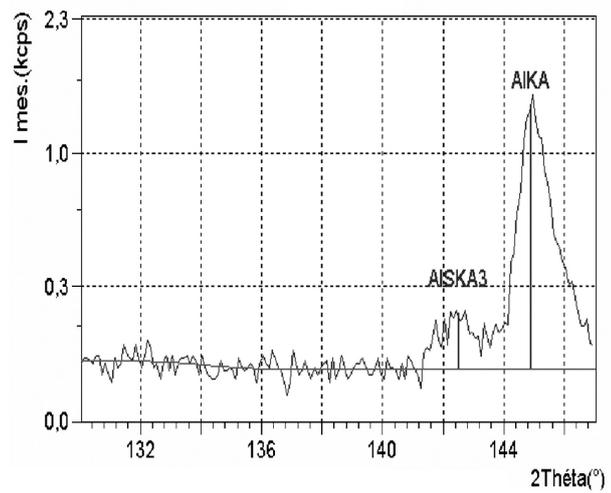
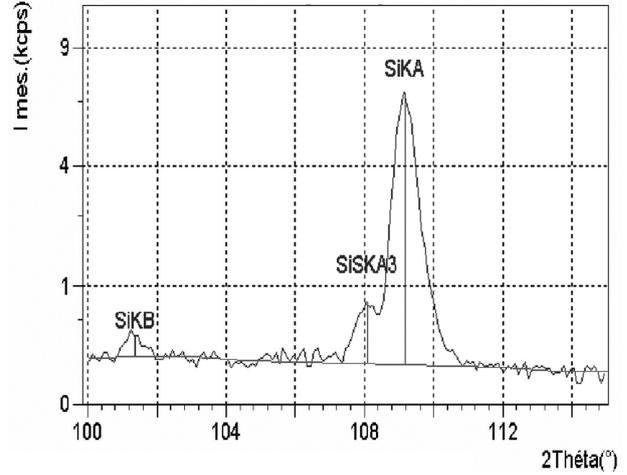
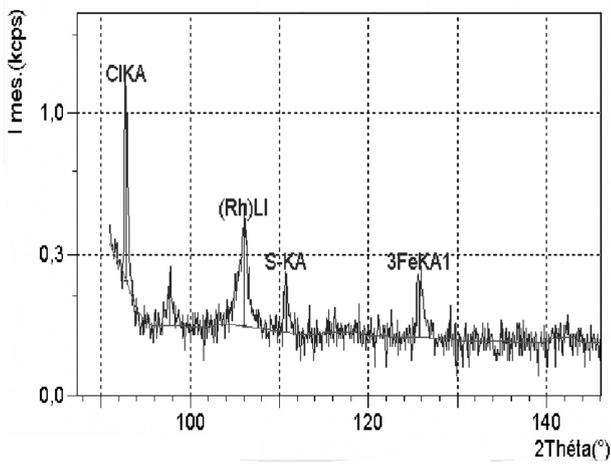
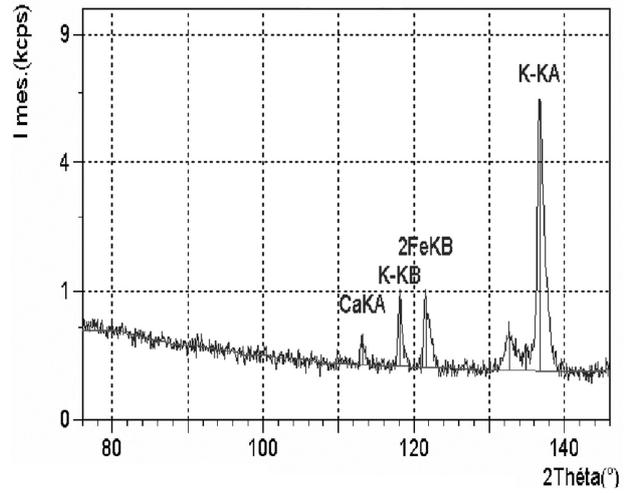
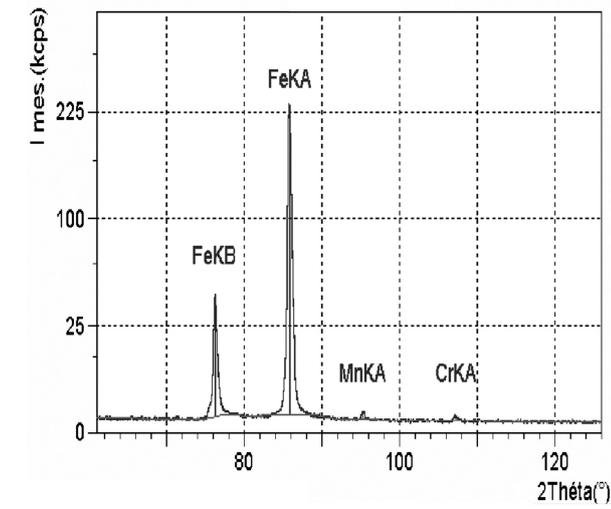


Figure n°IV.7 : Spectres de fluorescence X des éléments présents dans le précipité

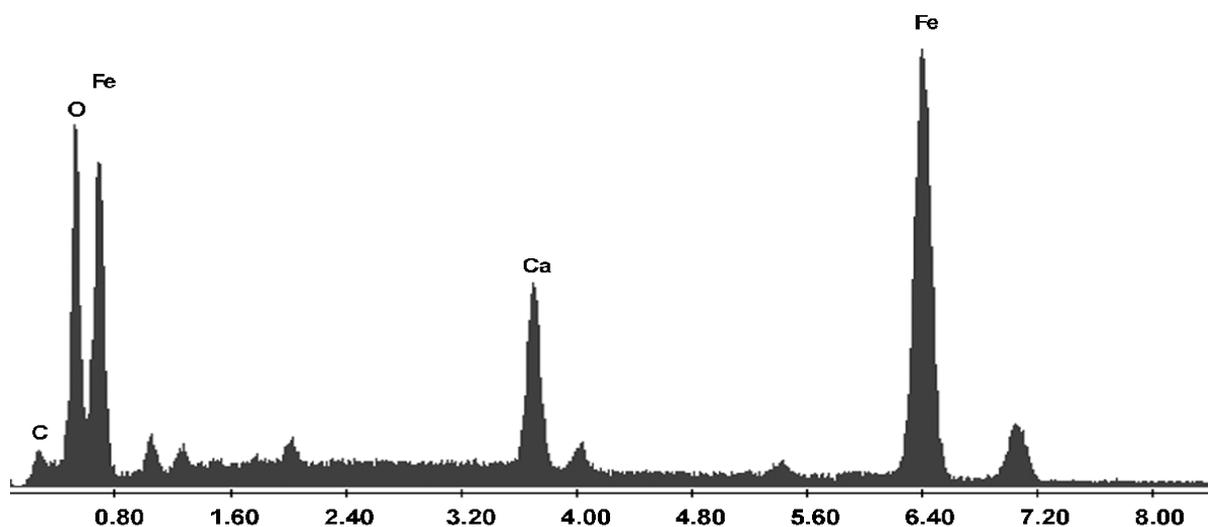


Figure .IV.8. Analyse dispersive aux rayons X du précipité (EDAX)

L'analyse dispersive d'énergie des rayons X (EDAX) (fig.IV.8) montre la présence de carbone et d'oxygène, cela suggère qu'ils appartiennent aux composés organiques présents dans l'effluent et qui ont été absorbés sur la surface des colloïdes qui ont fini par être déstabilisés et précipités. On notera que la présence du calcium est attribuée à la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, ce dernier est utilisé dans l'ajustement du pH lors du traitement chimique de l'effluent.

La figure IV.9 montre que la morphologie du précipité produit par le procédé d'électrocoagulation. Les agrégats formés montrent deux aspects géométriques différents, sphérique (a) et prismatique (b). Les particules sphériques ont un diamètre moyen de 100 nm et les particules prismatiques ont un diamètre moyen de 600 nm. Ce résultat peut signifier que la forme finale de précipitation a une morphologie prismatique.

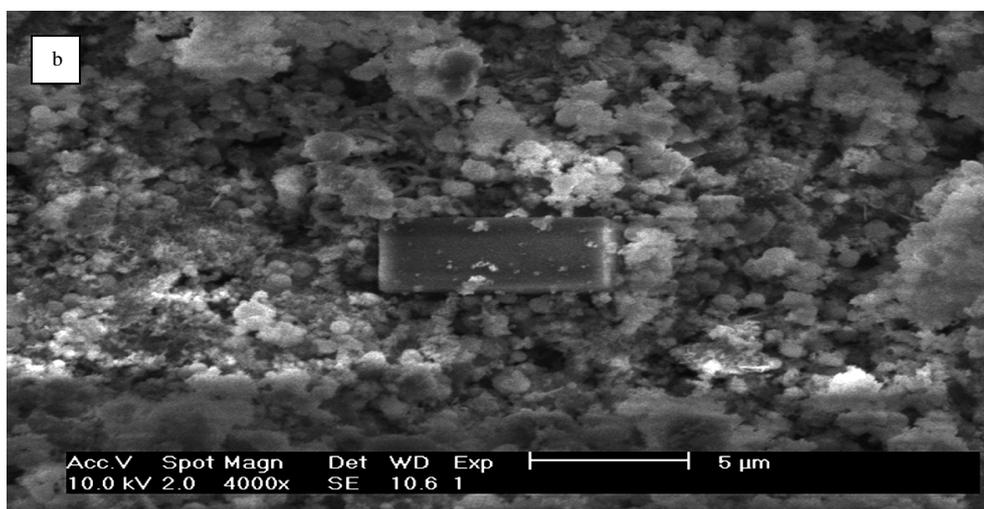
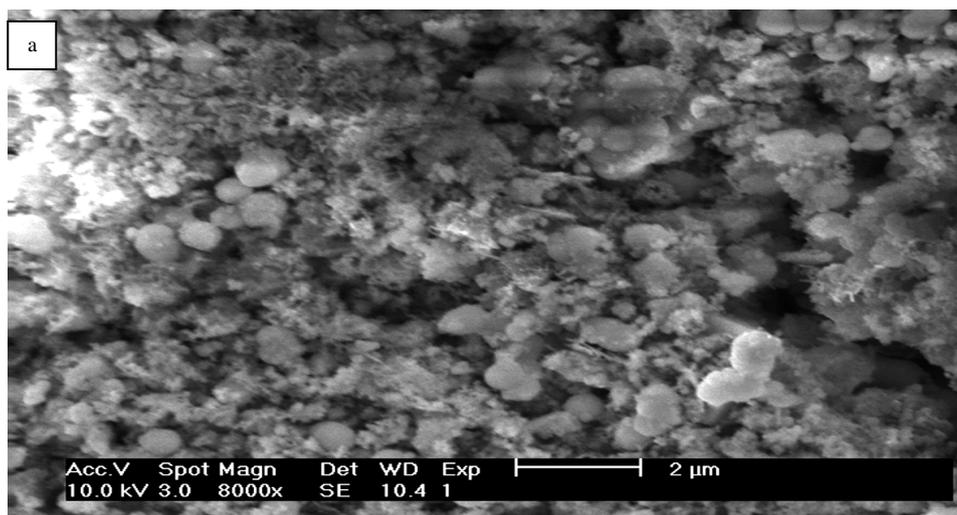


Fig.IV.9. Images MEB du précipité.

L'analyse infrarouge fig.IV.10 montre qu'on a dans la zone spectrale des OH une bande large entre $[3700-3230]$ cm^{-1} , l'élargissement pourrait être dû à un chevauchement de plusieurs bandes d'absorption correspondant à des substances possédant des groupements OH telles que CH_3COOH , KOH et NH_4OH , la présence ou l'apparition de bandes d'absorption dans d'autres zones spectrales confirmeraient nos hypothèses, ainsi pour le groupement N-H (dans NH_4OH) serait attribué à la bande sortant à 1638 cm^{-1}

Pour le groupe carbonyle C=O à 1754 cm^{-1} confirmerait l'existence du groupement C=O de l'acide acétique présent dans l'échantillon solide analysé. Par ailleurs, on trouve des

bandes d'absorption sortant respectivement à 1440-1395, 1222-865, elles seraient associées au groupement OH présents dans (KOH, CH₃COOH et NH₄OH).

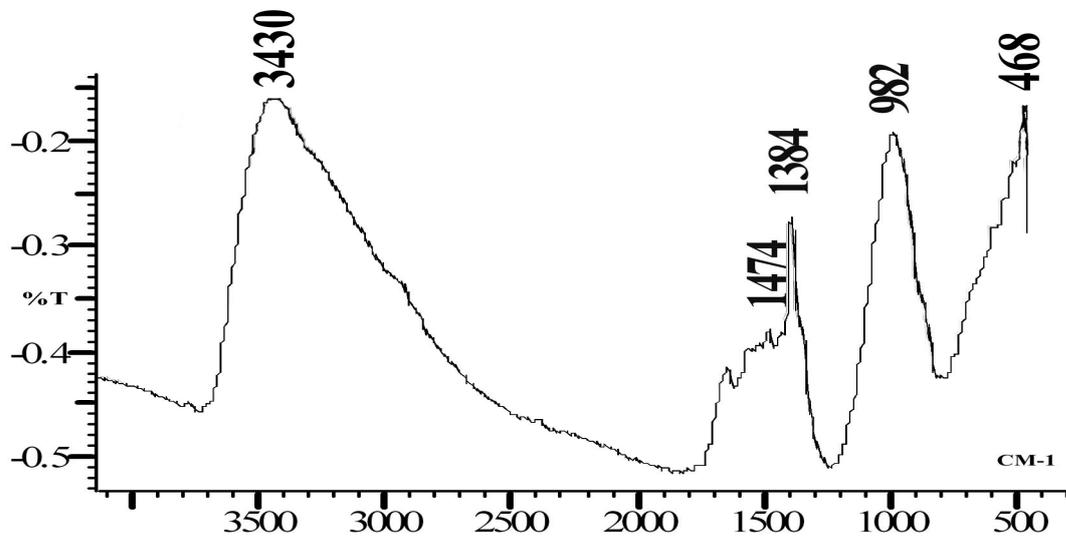


Figure n°IV.10 : spectre infrarouge des éléments organiques présents dans le précipité

IV.5. Consommation d'énergie et coût opérationnel

La consommation d'énergie et la consommation des électrodes consommables sont des paramètres économiques très importants dans processus d'électrocoagulation comme tous les autres procédés électrolytiques, elles sont prises en considération dans le calcul du coût de fonctionnement, soit en \$ par litre d'effluent traité ou \$ par quantité d'ions fluorures éliminés. Les autres coûts tels que la main d'oeuvre, l'entretien, déshydratation des boues et autres dispositions sont supposées fixes et ne sont pas incluses dans les calculs [19].

$$\text{Coût opératoire} = aC_{\text{énergie}} + bC_{\text{electrode}} \quad (\text{IV.3})$$

Où $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{electrode}}$ sont la consommation par quantités d'ions fluorures éliminés ou par litre d'effluent traité, lesquels sont obtenus expérimentalement. Les variables a et b sont obtenus du prix du marché Algérien de décembre 2006, et il est comme suit : (a) prix de l'énergie électrique 0,0247 US\$/kWh, (b) prix du matériel de l'électrode 0,3 US\$/kg pour le fer. Voir le tableau n°IV.3.

La valeur de la consommation d'énergie est une fonction du volume de la solution traitée et elle a été calculée en utilisant l'équation ci dessous [20].

$$E_{EC} = UI t_{EC} \quad (IV.4)$$

Où E est l'énergie électrique en kWh l⁻¹, U est le voltage dans la cellule en volt (V), I le courant en ampère (A) Et t_{EC} est le temps d'électrocoagulation.

Le rendement du procédé d'électrocoagulation a été calculé à partir de l'équation (Eq. (IV.5)). Ce calcul a été basé sur la différence de la masse des électrodes avant et après électrocoagulation (ΔM_{exp}) avec une quantité théorique de dissolution du fer (ΔM_{theo}) d'après la loi de Faraday (Eq. (5)):

$$\varphi = (\Delta M_{exp} / \Delta M_{theo}) \times 100 \quad (IV.5)$$

$$\Delta M_{theo} = MI t_{EC} / nF \quad (IV.6)$$

Où I est l'intensité de courant, t le temps, M est la masse moléculaire du fer (g.mol⁻¹), n est le nombre d'électrons transférés dans la réaction (=2) et F est le nombre de Faraday (96486 C.mol⁻¹). Fe(OH)₂(s) est supposé être l'espèce formée parce que l'examen du diagramme de Pourbaix (Eh - PH diagramme) [21] révèle que l'ion Fe³⁺ est seulement stable dans un milieu très acide et oxydant, tandis que l'ion Fe²⁺ est stable dans une large gamme relative de Eh - PH. Le composé Fe(OH)₃ est très insoluble et il est l'espèce de fer la plus prédominante dans la gamme Eh - PH. Le nombre de moles d'électrons dans une réaction de dissolution est égal à 2 [20].

$$CEES = nFU / 3,6.10^3 M\varphi \quad (IV.7)$$

Où CEES est la consommation d'énergie électrique spécifique

Tableau n°IV.3 Les paramètres calculés pour le procédé d'électrocoagulation

$E(kWh/l)$	0,04
$M_{exp}(g)$	0,976
$M_{theo}(g)$	0,928
$\varphi(\%)$	105
Coût opératoire (US \$/m ³)	0,988

-
- [1] C.J. Huang and J.C. Liu, Precipitation flotation of fluoride containing wastewater from semiconductor manufacture, *Water Res.*, 33 (1999) 3403–3412.
- [2] T.C. Chuang, C.J. Huang and J.C. Liu, Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation, *J. Environ. Eng.*, 128 (2002) 974–980.
- [3] J. Buffle, N. Parthasarathy and W. Haerdi, Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from wastewater, *Water Res.*, 19 (1985) 7–23.
- [4] N. Parthasarathy, J. Buffle and W. Haerdi, Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters, *Water Res.*, 20 (1986) 443–448.
- [5] M. Lui, R.Y. Sun, J.H. Zhang, Y. Bina, L. Wei, P. Lui and F. Keichero, Elimination of excess fluoride in potable water with coarsening by electrolysis using aluminum anode, *Fluoride*, 20 (1983) 54–63.
- [6] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat, De fluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 113-119.
- [7] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) - science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29-41.
- [8] C.Y. Hua, S.L. Lo, W.H. Kuan and Y.D. Lee, Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation–flotation, *Water Res.*, 39 (2005) 895–901.
- [9] Pletcher, D., Walsh, F.C., 1990. *Industrial Electrochemistry*, second ed. Chapman and Hall, London, UK.
- [10] Chen L. Lai, Sheng H. Lin, Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics, *Chemosphere* 54 (2004) 235–242.
- [11] G.H. Chen, X.M. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, *J. Environ. Eng.-ASCE* 126 (2000) 858-863.
- [12] J. Zhu, H. Zhao, J. Ni, Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process, *Separation and Purification Technolog.* (2007), doi:10.1016/j.seppur.2007.01.030
- [13] J.A. Davis, D.B. Kent, Mineral–water interface geochemistry, in: M.F. Hochella Jr., A.F. White (Eds.), *Mineralogy* 23 (1990) 177 (review).

-
- [14] A. Le Prince, F. Fiessinger, J.Y. Bottero, *J. Am. Water Works Assoc.* 93 (1984).
- [15] Feng Shen, Xueming Chen, Ping Gao, Guohua Chen, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 987 – 993.
- [16] D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait, Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 135–143.
- [17] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Res.* 18 (1984) 1355–1360.
- [18] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* B114 (2004), 199-210.
- [19] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 129 (2005) 116–122.
- [20] E. Vorobiev, O. Larue, C. Vu, B. Durand, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 177–192.
- [21] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd ed., Pergamon Press, Houston, 1974.

CHAPITRE V

Electrocoagulation avec électrodes en aluminium

Electrocoagulation avec électrodes en aluminium

V.I. Introduction

La conversion de l'énergie photovoltaïque (PV) est considérée comme une technologie qui peut contribuer à l'approvisionnement de l'énergie mondiale en compatibilité avec le concept du développement durable. Cependant, pour assurer que l'énergie PV peut réaliser cette attente relève d'une considération prudente sur les risques potentiels sur l'environnement du PV si la conversion d'énergie est nécessaire [1]. Le processus de fabrication des panneaux photovoltaïques exige une extrême précision, génère des rejets conventionnels et hasardeux. La gestion des rejets est devenue une question importante dans l'industrie par suite de la réglementation sur l'environnement de plus en plus stricte. Parmi la multitude de polluants, l'acide fluorhydrique (HF) est le polluant majeur. Il est utilisé dans l'industrie PV dans la gravure des plaquettes de silicium et les opérations de nettoyage du quartz [2]. Une concentration en ions fluorures comprise entre 500 à 2000 mg/L est trouvée dans les rejets typiques de l'industrie PV [3].

La contamination par les fluorures dans certains systèmes aquatiques mondiaux, a causée des problèmes de santé. Dû à sa haute toxicité, le rejet industriel qui contient des ions fluorures est strictement régulé. En Algérie, les normes de rejet industriels est de 15 mg/l [4]. plusieurs technologies de traitement, basées sur le principe de la précipitation, l'échange d'ions, membranes et le procédé d'adsorption ont été proposées et ont été testées pour l'élimination des ions fluorures des eaux et des effluents industriels [5].

Ces dernières années, il y a un intérêt croissant dans l'électrocoagulation (EC). Cette technique peut être utilisée pour traiter les rejets de restaurant [6], rejets textiles [7], rejets de la galvanoplastie [8] et l'élimination des ions fluorures [9,10]. Il a aussi prouvé sa bonne efficacité pour la défluoruration des eaux [11 - 13]. La technique d'électrocoagulation utilise une source de courant directe entre des électrodes en métal immergées dans une eau polluée. Le courant électrique cause la dissolution des électrodes en métal (fer ou aluminium) dans le rejet. Les ions du métal, à un pH

approprié, peuvent se former de grandes gammes d'espèces coagulantes et d'hydroxydes métalliques qui déstabilisent et agrègent les particules en suspension ou précipitent et adsorbent les contaminants dissous [14]. L'EC est attractive car aucun contaminant n'est introduit et les espèces bénéfiques présentes dans l'eau ne sont pas altérées durant la défluoruration.

La défluoruration se solde par la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$. Les fines bulles de gaz d'hydrogène produites à la cathode peuvent améliorer le transfert de masse des ions fluorures et la flottation des floes d'hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$ au sommet de l'unité d'électrocoagulation.

Quand les ions fluorures contenus dans la solution sont transformés en $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$, ces hydroxydes doivent être séparés de l'eau pour avoir une défluoruration efficace [13].

Cette étude s'est principalement concentrée sur les effets du potentiel électrique, le temps de l'électrolyse et de la concentration de l'électrolyte sur les performances de l'électrocoagulation (EC) pour l'élimination des ions fluorures d'une solution synthétique. D'autre part, des sous-produits de l'électrocoagulation ont été caractérisés par la diffraction X (PXRD), la microscopie électronique à balayage (MEB)/spectroscopie à énergie dispersive (EDAX) et par infrarouge (FTIR). Enfin, un plan d'expérience employant un plan factoriel a été utilisé pour étudier l'effet des paramètres les plus influents sur l'électrocoagulation.

V.2. Effet du potentiel électrique

Il est connu en électrocoagulation que le potentiel électrique appliqué détermine la quantité de coagulant, définit la consommation d'énergie et éventuellement le coût opérationnel ainsi que le taux et la taille des bulles de gaz produites et de surcroît affecte la croissance des floes [15]. Pour étudier l'effet du potentiel électrique appliqué sur l'efficacité de l'élimination des ions fluorures, le procédé d'électrocoagulation a été utilisé, plusieurs tensions ont été appliquées (10, 20 et 30 V). L'effet du potentiel sur l'élimination des ions fluorures est illustré sur la figure n°V.1. A partir de cette figure on remarque qu'avec l'augmentation du potentiel de 10V à 30V, la quantité des ions fluorures éliminés augmente. On remarque que pour un temps de traitement de 80 min, la concentration des ions résiduels est de 9,5 mg/l pour une tension de 30 V, alors que

pour des potentiels de 20 et 10 V, elle est respectivement de 10,3 et 14,2 mg/l. Cela peut principalement être expliqué par le fait d'une insuffisance d'énergie électrique a des tensions faibles, la production des espèces d'hydroxydes $Al(OH)_{3-x} F_x$ des bulles de gaz responsables de la défluoruration. En électrocoagulation, la quantité initiale des cations d'aluminium contribue à la neutralisation des charges des ions fluorures quand le point isoélectrique est atteint. Le mécanisme de sorption coagulation se produit, ayant comme résultat la formation d'agrégats. Compte tenu que le temps progresse, des quantités supplémentaires de cations d'aluminium sont apportées, cette addition conduit à une précipitation des hydroxydes d'aluminium amorphes aboutissant à l'agrégation des ions fluorures par coagulation suivie d'une précipitation. Pendant les dernières étapes, les agrégats coagulés réagissent avec les bulles et ceci se solde par une flottation à la surface ou par une décantation au fond du réacteur.

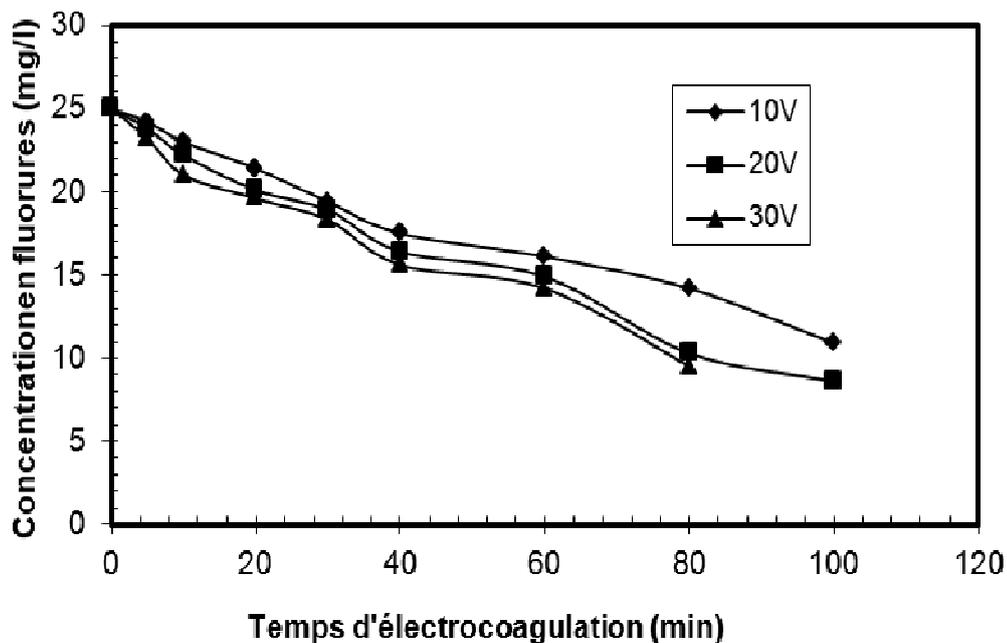


Figure n°V.11 : Concentration résiduelle en fluorures en fonction du potentiel appliqué. Concentration initiale en fluorures; 25mg/l, T =20°C, électrolyte de support concentration; 0mg/L

V.3. Effet du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est un paramètre important qui influence l'efficacité par traitement électrochimique. Le temps de réaction détermine le taux de production des ions Al^{3+} à partir des électrodes en aluminium. Le rendement d'élimination des polluants dépend directement de la concentration en hydroxyle et des ions métalliques produit aux électrodes [16]. Pendant l'électrolyse, l'électrode positive subit des réactions anodiques. Les ions libérés neutralisent les charges des particules de polluants et de ce fait la coagulation est initiée. Quand la durée de l'électrolyse augmente, la concentration des ions et leurs floccs d'hydroxydes associés augmentent [17]. En conséquence, il peut être observé de la Fig. V.2 qu'avec l'augmentation du temps d'électrolyse, l'efficacité d'élimination des ions fluorures augmente. En fait, une augmentation du temps d'électrolyse de 5 à 80 min permet d'obtenir une baisse de la concentration des ions fluorures de 18.9 à 8.3 mg/L. Il est à noter, que sous ces conditions, la solution synthétique de fluorures atteint la concentration recommandée par les normes de rejet.

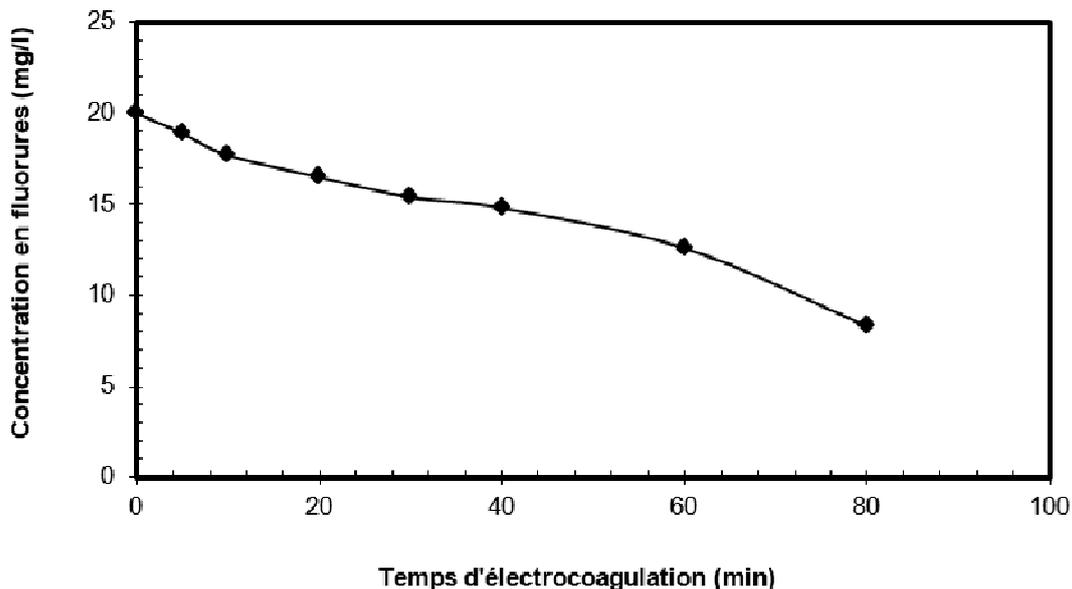


Figure. n° V.2 : Concentration résiduelle en fluorures en fonction du temps d'électrolyse. Concentration initiale en fluorures; 20mg/l, T =20°C, électrolyte de support concentration; 100mg/L; potentiel appliqué 20V.

V.4. Effet de NaCl

Il est connu que dans les processus électrochimiques, la présence de sel dépolarisant dans la solution affecte l'efficacité du courant, le voltage de la cellule et la consommation d'énergie électrique [16]. L'effet du dépolarisant est étudié en utilisant NaCl. Trois concentrations ont été utilisées 0, 50 et 100 mg/L. le Fig. V.3 montre que la concentration des ions fluorures dépend de la dose du sel dépolarisant. On peut dire que l'addition de NaCl augmente clairement le taux d'élimination des ions fluorures. Les résultats montrent que quand la salinité de la solution augmente de 0 à 100 mg/l, la concentration des fluorures diminue de 13,08 à 10,8 mg/L.

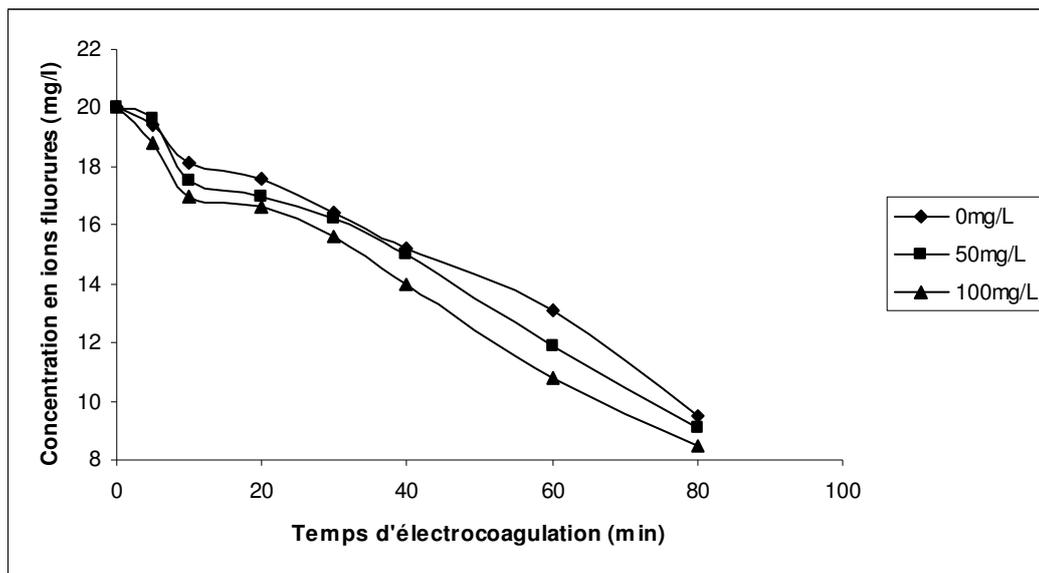
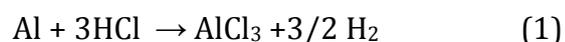


Figure. N° VI3 : Concentration résiduelle en fluorures en fonction de l'électrolyte de support.

Concentration initiale en fluorures; 20mg/l, T =20°C; potentiel appliqué 30V.

Des résultats similaires ont été rapporté par Modirshahla [18] et Daneshvar [19]. Ils ont trouvé qu'une augmentation de la concentration de NaCl permettait d'augmenter le taux d'élimination du polluant. Dans les conditions de notre étude, cette augmentation de l'efficacité de défluoruration est probablement attribuée au phénomène de corrosion aux électrodes provoquée par la présence des ions chlorures. La corrosion peut produire plus de floccs d'aluminium comme le montre la réaction (1) et (2). Cela mène à une amélioration dans le processus d'élimination des ions fluorures [11].



De plus, l'autre avantage de l'augmentation la concentration du sel est l'augmentation de la conductivité électrique de l'eau qui permet de faire passer plus de courant à travers le circuit avec le même potentiel appliqué.

V.5. Influence de la concentration initiale en fluor et du potentiel électrique sur l'EC

En pratique, l'ajustement du pH du rejet photovoltaïque avec de la chaux peut seulement permettre d'aboutir à une concentration résiduelle en ions fluorures comprise entre 20 et 25 mg/l. Cet intervalle de concentration a été utilisé pour étudier l'influence de la concentration des ions fluorures sur le processus d'électrocoagulation avec l'utilisation d'électrodes en aluminium. Les résultats présentés sur la figure V.4 montrent que pour une tension appliquée de 10V l'augmentation de la concentration provoque l'augmentation du temps d'électrocoagulation.

La concentration des fluorures chute de 25 à 14,2 mg/l en 80 minutes de traitement et continue à diminuer jusqu'à une concentration de 11,7 mg/l au bout de 100 minute, bien en dessous des normes standards de rejet. La même tendance a été observée avec une concentration initiale de 20 mg/l en ions fluorures. Nous noterons que la limite de rejet des ions fluorures a été obtenue pour un temps plus court pour une concentration de 20 mg/l qu'avec une concentration de 25 mg/l.

Le potentiel appliqué ne permet pas seulement de déterminer le taux du dosage du coagulant, mais aussi la proportion de la production de bulles de gaz et leur taille [20]. Donc, ce paramètre devrait avoir un impact considérable sur l'élimination des ions fluorures.

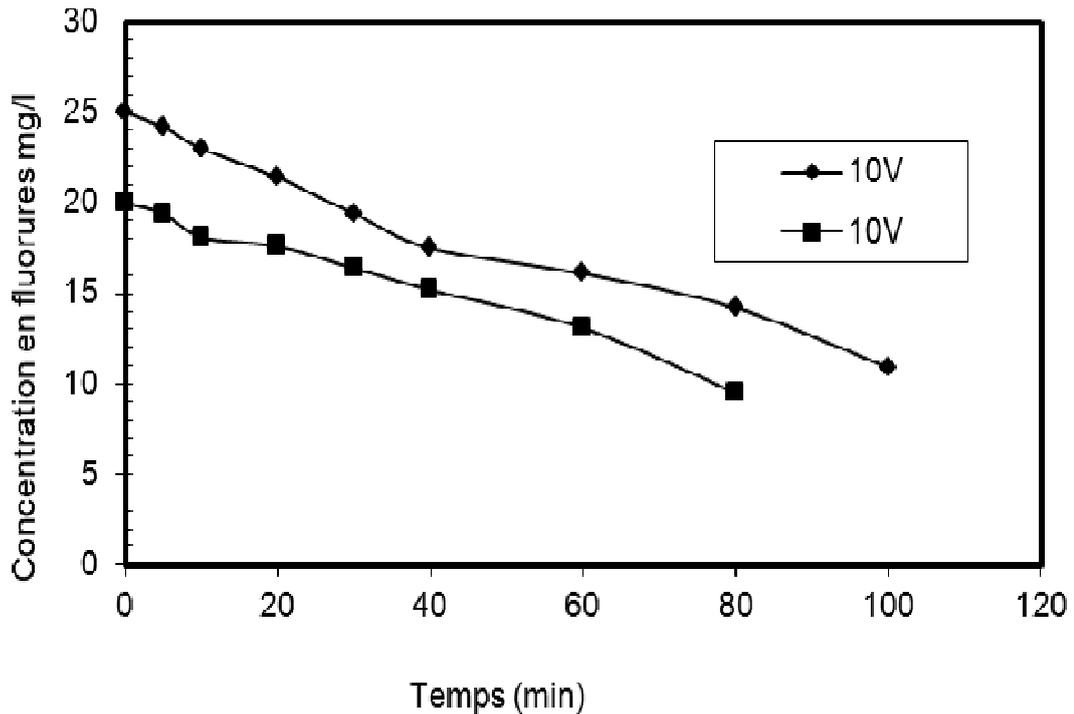


Figure. n° V.4 : influence de la concentration initiale en fluorures sur le temps d'électrocoagulation. ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $I = 1\text{A}$; $V = 1\text{l}$.)

L'étude de l'effet du potentiel appliqué sur l'élimination des fluorures a été menée sous une concentration fixée de 25 mg/l. L'évolution de l'élimination des ions fluorures en fonction du potentiel appliqué est présentée sur la figure n°V.5, elle révèle qu'une bonne élimination des ions fluorures est obtenue en 60 et 80 minutes d'électrocoagulation pour 10 et 30 V et que les normes de rejets sont largement dépassées. La concentration des fluorures diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ce comportement est semblable à ceux trouvés dans la littérature [21]. Cela confirme l'efficacité du système électrochimique avec des électrodes en aluminium pour l'élimination des fluorures.

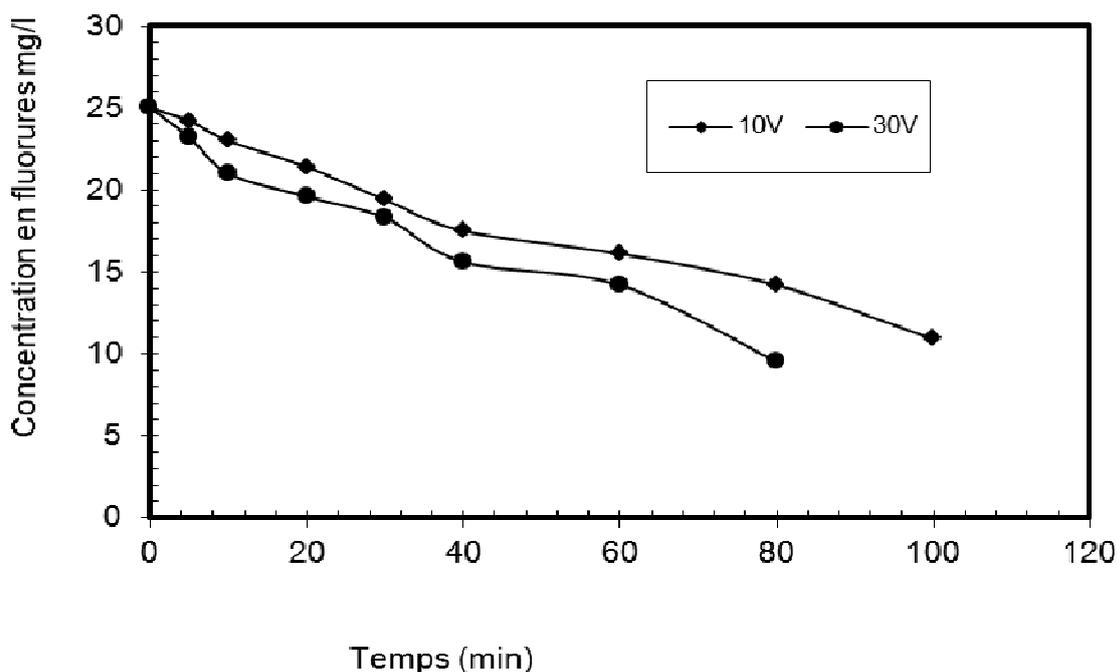


Figure.n°V.5 : Influence du potentiel appliqué sur le procédé d'électrocoagulation.
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $I = 1\text{A}$, et $V = 1\text{ l}$.)

V.6 Caractérisation des boues

V.6.1. Caractérisation des boues

Pour connaître la composition et la structure des boues produites susceptibles de nous fournir des informations précieuses sur les mécanismes fondamentaux de l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation, on a procédé à diverses analyses par diffraction à rayons X (PXRD), microscopie à balayage électronique (SEM) couplée avec l'analyse à dispersion d'énergie à rayons X (EDAX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour caractériser les produits solides formés aux électrodes en aluminium pendant le procédé d'EC.

V.6.1.1. Caractérisation par diffraction X (XRD)

L'analyse XRD a été effectuée pour identifier la structure morphologique et l'ampleur de la cristallinité des boues à base d'aluminium. La Fig. V.6 montre un diffractogramme du précipité après défluoruration. On remarque des pics de diffraction très étendus et peu profonds identifiés comme des phases amorphes/faiblement

cristallines d'hydroxyde d'aluminium/oxyhydroxides. De l'analyse infrarouge (FT-IR) du précipité, on peut conclure que les espèces chimiques qui composent cette phase amorphe peuvent être des oxyhydroxides d'hydroxyde d'aluminium et/ou d'aluminium (voir la Fig.V.9).

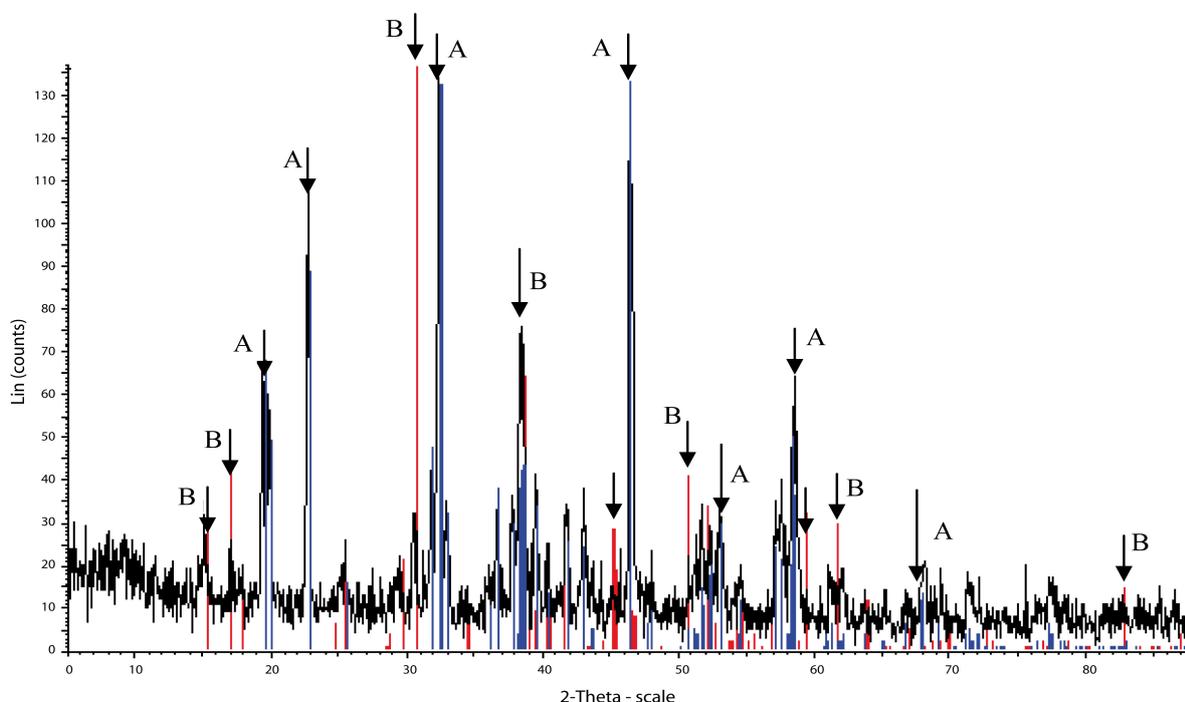


Figure n°V.6 : diagramme XRD du précipité produit par électrocoagulation (cryolithe: A, sodium fluorure d'aluminium: B).

Des résultats analogues ont été trouvés par J.A.G. Gomes *et al* [22]. En se référant à leurs recherches, les réflexions de Bragg sur de très larges pics possédant une intensité réduite indiquent que la phase analysée possède une gamme à courte portée, c.-à-d., amorphe ou médiocrement cristalline en nature. Puisque la cristallisation des hydroxydes d'aluminium/oxyhydroxides est un processus très lent, la plupart des hydroxydes d'aluminium et oxyhydroxides trouvés ont été identifiées comme amorphes ou médiocrement cristallines.

En raison de leur ordre à courte gamme, ces hydroxydes/oxyhydroxides ont donné de larges et diffus pics d'XRD, les rendant très difficiles à identifier. Les auteurs cités, ci-dessous ont également identifié les phases présentes dans le précipité à base d'aluminium produit par EC par diffraction X, et leurs natures les plus susceptibles sont l'hydroxyde d'aluminium bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et l'oxyhydroxides d'aluminium ($\text{AlO}(\text{OH})$).

De plus, l'analyse XRD montre plusieurs pics, qui ont été identifiés comme la cryolithe $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ (en bleu) et le sodium fluorure d'aluminium $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (en rouge).

V.6.1.2. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive aux rayons X

Pour évaluer les caractéristiques structurales du précipité généré par le procédé électrochimique, des expériences par microscopie électronique à balayage ont été menées. Comme la montre la figure n°V.7, l'image SEM indique la présence sur la surface d'une phase amorphe ou une structure particulière ultrafine de l'ordre du micromètre. L'analyse à dispersion d'énergie aux rayons X (EDAX) a été employée pour analyse des constituants élémentaires du précipité généré par la défluoruration. La figure n°V. 8, confirme la présence du fluor éliminé dans le précipité. Les autres pics indiquent la présence de l'oxygène, le sodium et l'aluminium dans le précipité. Cette information confirme qu'une fois que la matière colloïdale est déstabilisée, elle peut être séparée du rejet et que les espèces coagulantes d'aluminium produites par électrolyse forment des complexes avec les ions fluorures dans le précipité. Les éléments détectés dans le précipité proviennent de l'adsorption de l'électrolyte.

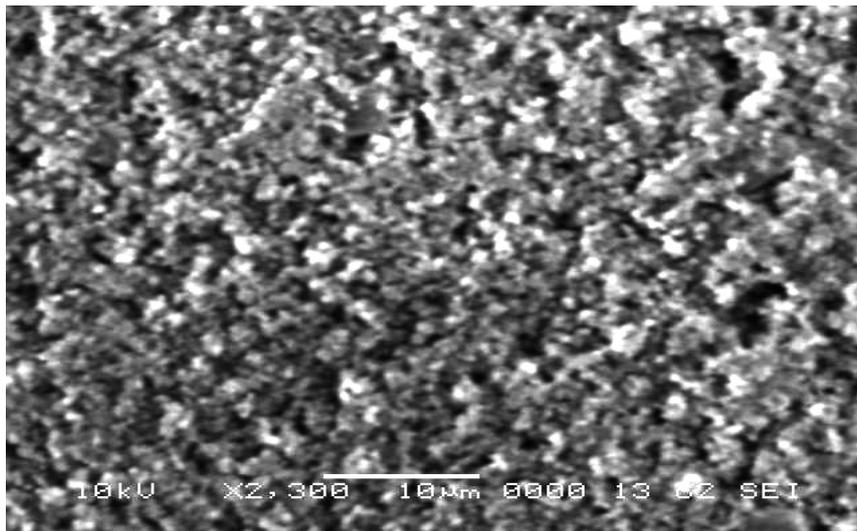
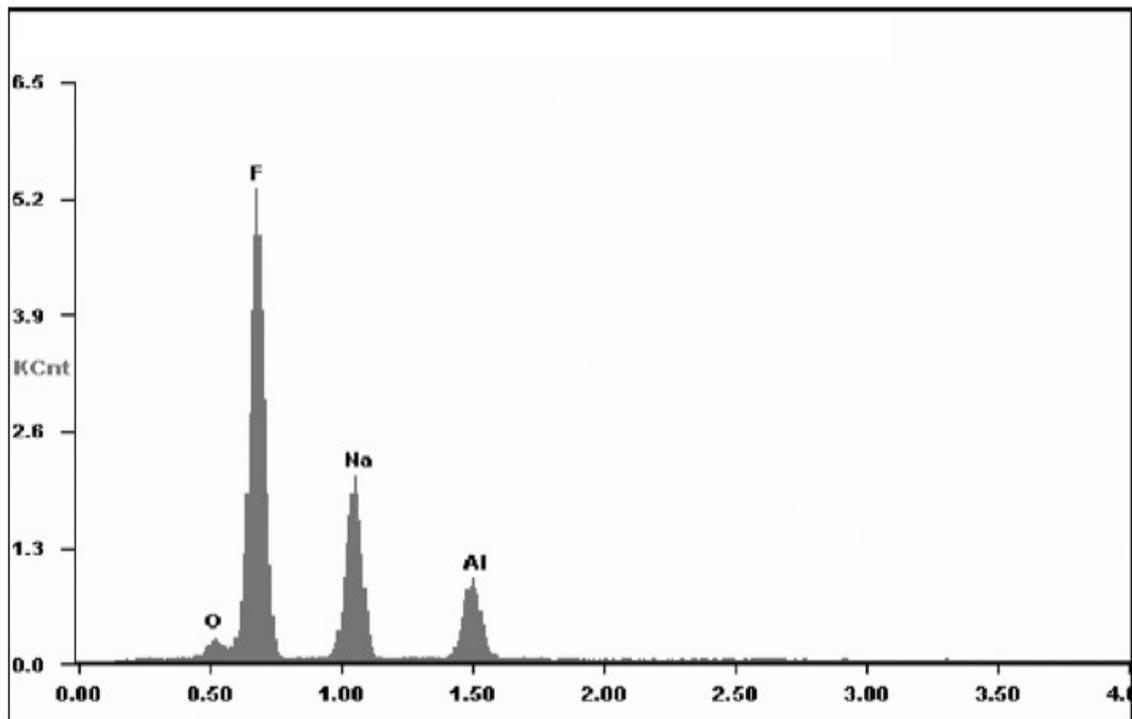


Figure n°V.7 : Visualisation par MEB du précipité récupéré après 80 minutes d'EC à une concentration initiale en F- de 25 mg/L.

Fig



V.6.1.3. Analyse infrarouge du précipité

En se référant à la figure n°V.9, l'analyse infrarouge du sous produit de l'électrode en aluminium a montré deux bandes à 3864 et 3112 cm^{-1} qui correspondent très probablement à des vibrations d'élongations d'O-H, Par ailleurs, on trouve une bande large à 1640 cm^{-1} , elle serait attribuée à un groupement d'hydroxyle et une vibration de déformation de l'eau γ' (OH) ou à un chevauchement de plusieurs bandes d'absorption correspondant à des substances possédant des groupements hydroxyles. Le groupement d'Al-O-H est représenté par la bande à 990 cm^{-1} , celui à 1273 cm^{-1} représente les caractéristiques d'une bande étirée d'Al=O, la bande à 566 cm^{-1} peut être attribuée à une bande étirée d'Al-OH.

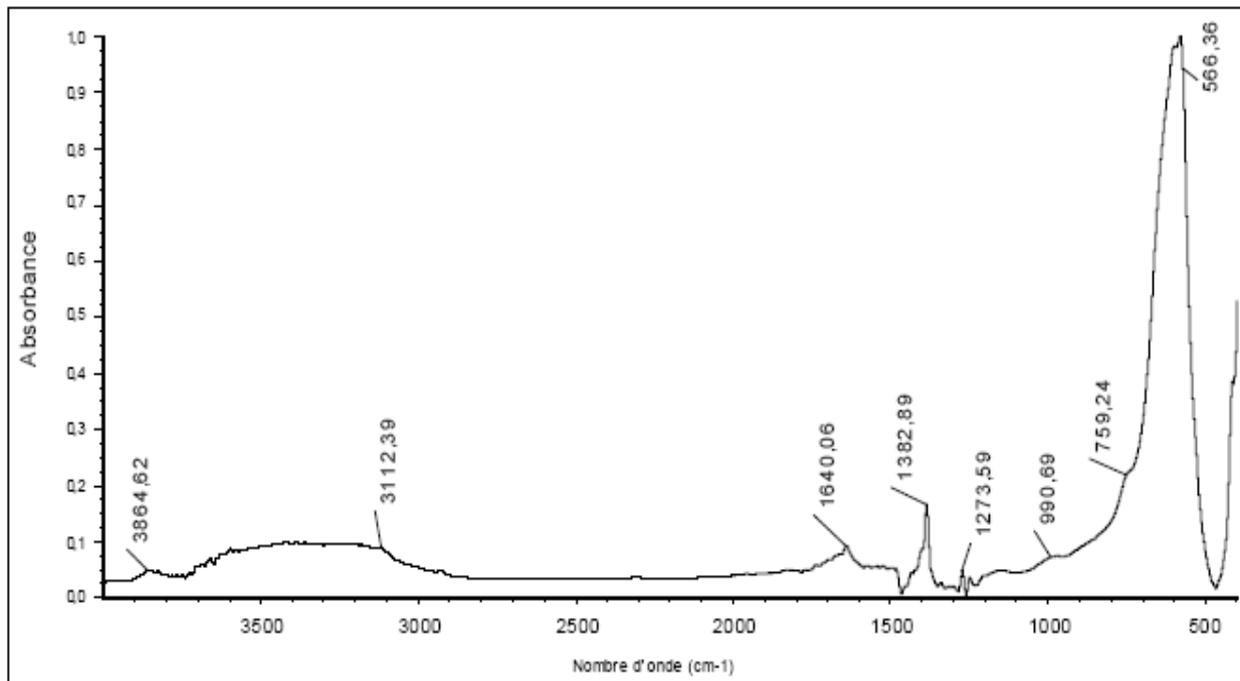


Figure n°V.9 : *Spectre infrarouge des éléments présents dans le précipité*

V.7. Contribution à l'établissement d'un modèle mathématique

Une méthode d'optimisation expérimentale a été employée pour déterminer les effets simples et combinés des variables opérationnelles telles que la concentration initiale des ions fluorures, la concentration de l'électrolyte et le potentiel appliqué sur l'élimination des fluorures par électrocoagulation avec des électrodes en aluminium. L'utilisation du logiciel JMP [21] offre, sur la base des paramètres estimés dans le tableau (X), une relation empirique entre la concentration résiduelle en ions fluorures (Y) et les variables indépendamment étudiées. Chacun ayant un niveau bas et haut, désigné respectivement par (-1) et (+1), qui définissent les domaines de variation. Le plan factoriel 2^3 apparaît très approprié pour cette étude très particulière.

Tableau n°V.1 Données de l'opération d'optimisation

Variable	Facteur	Niveau (-1)	Niveau (+1)
x ₁	Concentration initiale en fluorures (mg/ L)	20	25
x ₂	Concentration en NaCl (mg/L)	0	100
x ₃	Potentiel appliqué (volts)	10	30

En utilisant la méthode des moindres carrés, la relation empirique suivante entre la concentration résiduelle des fluorures (Y) et les variables indépendantes étudiées est obtenue. Le vecteur de la colonne de coefficients \hat{a} a été calculé par l'équation n° (3):

$$\hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot y \quad (3)$$

Ou X est la matrice calculée et y le vecteur de la colonne de la réponse (voir tableau n°2), c'est la concentration résiduelle des fluorures.

Comme on peut le voir du tableau 1, 2, x_1 , x_2 et x_3 représentent respectivement, les niveaux de la concentration initiale en fluorures, la concentration en NaCl et le potentiel appliqué. X_1 , X_2 et X_3 représentent les formes codées de la concentration initiale en fluorures, la concentration en NaCl et le potentiel appliqué antérieurement calculés.

Les coefficients de premier ordre indiquent les effets et ceux de deuxième ordre les interactions entre les paramètres étudiés tandis que ceux du troisième ordre représentent les coefficients d'interactions entre les trois variables.

Il est à remarquer que quand l'effet d'un facteur est négatif, une augmentation de la valeur de la concentration en ions fluorures est observée quand le facteur change d'un niveau bas à niveau haut. En revanche, si l'effet est positif, une réduction de la concentration se produit pour le niveau haut du même facteur. Le modèle factoriel complet qui peut être employé pour adapter les données est donné dans le tableau 2 est :

$$Y = 10.237 + 1.212X_1 - 0.4375X_2 - 1.1625X_3 + 0.0375X_1X_2 - 1.137X_1X_3 + 0.0125X_2X_3 + 0.0375X_1X_2X_3 \quad (4)$$

Cette équation indique l'effet de différentes variables et les effets des interactions pour la concentration résiduelle en ions fluorures du rejet photovoltaïque. Comme on peut le

voir à partir de l'équation n°4, l'électrolyte et le potentiel appliqué ont un effet positif, alors que la concentration initiale en ions fluorures exerce un effet négatif sur le l'élimination des fluorures du rejet photovoltaïque dans la gamme de la variation de chacune des variables choisies pour notre travail.

L'effet de la concentration initiale en ions fluorures a une valeur négative, indiquant que la concentration en ions fluorures diminue pendant que ce facteur augmentait, ce résultat est en bon accord avec l'étude de N. Mameri et al. Qui ont conclu que l'augmentation de la concentration initiale en ions fluorures mène à une diminution de l'élimination des ions fluorures par EC [22] il est connu que plus le coefficient est grand plus l'effet du paramètre relatif est grand. D'une part, le plus grand effet sur l'élimination des ions fluorures est le potentiel appliqué. D'autre part, l'électrolyte de support a le moindre effet. Tous les paramètres ont une influence sur l'élimination des fluorures par l'EC. En outre, on n'a observé aucune interaction significative entre la concentration initiale en ions fluorures et la dose de l'électrolyte de support ou entre l'électrolyte de support et le potentiel appliqué, tandis que l'interaction entre la concentration initiale en ions fluorures et le potentiel électrique appliqué a un effet très positif. Aussi on a remarqué que les interactions entre les trois paramètres n'ont aucun effet.

Tableau n° V.2: Matrice d'expérience

essai	Moyenne	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₂ X ₃	X ₁ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y: résiduelle (mg/l)	concentration en fluorures
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	9.5	
2	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	14.2	
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	8.6	
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	13.3	
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	9.5	
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	9.5	
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	8.5	
8	1	1	1	1	1	1	1	1	8.8	

V.8. Comparaison entre l'électrocoagulation avec utilisation d'électrodes en aluminium et en fer

Rappelons que les résultats obtenus avec l'utilisation d'électrodes en fer et en aluminium présentent qualitativement de très fortes similitudes, quant au rôle des principaux paramètres opératoires (potentiel appliqué, temps d'électrolyse...).

Il reste à procéder à une comparaison quantitative des performances des deux types d'électrodes pour réaliser l'électrocoagulation des fluorures. La figure *V.11* montre l'efficacité supérieure de défluoruration avec l'utilisation d'électrodes en aluminium pour des temps d'EC inférieurs à 80 minutes. Cependant l'efficacité devient relativement identique après 40 minutes pour les deux types d'électrodes.

Le potentiel électrique devient un paramètre limitant envers l'adsorption des fluorures lorsqu'il atteint 10V. Pour cette valeur du potentiel électrique, 10V, on remarque que l'efficacité de défluoruration est plus élevée dans le cas de l'électrocoagulation avec l'utilisation d'électrodes en aluminium pour les temps inférieurs à 40 minutes.

Cette tendance est probablement due à l'existence d'une seule espèce coagulante dans le cas de l'utilisation d'électrodes en aluminium à savoir la bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) tandis que dans le cas des électrodes en fer et en se référant au diagramme E-pH pour le fer de Pourbaix plusieurs espèces coagulantes existent et seulement certaines d'entre elles adsorbent les ions fluorures.

V.9. Conclusion

Le procédé d'électrocoagulation a été employé avec succès pour le traitement de rejet contenant des ions fluorures. Cette technique électrochimique a été appliquée pour produire des espèces coagulantes d' Al^{+3} avec une anode en aluminium.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que la qualité de la solution traitée par électrocoagulation dépend de la quantité de coagulant produite et de surcroît, dépend étroitement du temps d'électrolyse et du potentiel appliqué.

L'addition de l'électrolyte de support exerce un effet positif sur l'élimination des ions fluorures. Il peut également causer l'augmentation de la conductivité électrique de l'eau permettant ainsi une diminution du passage du courant à travers le circuit.

Le diagramme XRD du précipité montre plusieurs pics qui sont attribués à des complexes de fluorures aluminium.

De l'analyse XRD, et FT-IR, on peut conclure que la composition chimique du précipité peut être dans la plupart du temps des hydroxydes d'aluminium ou des oxyhydroxides d'aluminium.

Le spectre XRD et les images par microscope électronique ont démontré la présence d'une phase amorphe et une structure très fine d'hydroxyde d'aluminium/oxyhydroxides.

L'existence du fluor dans le précipité produit a été prouvée expérimentalement à l'aide de l'analyse dispersive aux rayons X (EDAX), confirmant que l'aluminium produit par l'électrolyse forme des complexes avec les ions fluorures.

Afin de détecter les principaux facteurs influençant le processus et également les interactions entre les principaux facteurs, un plan factoriel 2^3 a été employé.

À partir du modèle mathématique obtenu, il a été déterminé que la dose de l'électrolyte de support (NaCl) et la tension appliquée ont un effet positif, tandis que la concentration initiale en ions fluorures a montré un effet négatif sur l'élimination des fluorures.

On a également montré que l'effet le plus significatif parmi les paramètres étudiés est attribué à la tension appliquée. D'une part, l'interaction entre la concentration initiale en ions fluorures et le potentiel appliqué contribue à l'élimination des ions fluorures du soluté. D'autre part, les autres interactions n'étaient pas efficaces sur l'élimination des fluorures.

-
- [1] G.J.M. Phylipsen E.A. Alsema, Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules, a study by commission of the Netherlands Agency for Energy and the Environment, NOVEM September 1995 Report no. 95057 Department of Science, Technology and Society Utrecht University Padualaan 14 NL-3584 CH Utrecht The Netherlands
- [2] C. Jane Huang and J. C. Liu, precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Wat. Res.* 33, (1999). 3403
- [3] T.C. Chuang, C.J. Huang and J.C. Liu, Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation, *J. Environ. Eng.*, 128 (2002) 974–980.
- [4] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, H. Mahmoudi, Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride -sludge characteristics -operating cost, *Desalination* 223 (2008) 134–142.
- [5] M. Islam, R.K. Patel, Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 303–310
- [6] X.M. Chen, G.H. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 19 (2000) 65–76
- [7] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117-125.
- [8] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J. E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard.Mater.* 112 (2004), 207-213
- [9] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Res.* 37 (2003) 4513–4523.
- [10] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation, *J.Colloid Interf. Sci.* 283 (2005) 472–476.
- [11] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrode, *Water Res.* 32 (1998) 604–612.
-

-
- [12] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat, Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 113–119.
- [13] Q. Zuo, X. Chen W. Li and G. Chen, Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water , *Journal of Hazardous Materials* Article in Press, Corrected Proof
- [14] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater. B* 114 (2004) 199–210.
- [15] D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait, Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 135–143.
- [16] N. Daneshvar , A.R. Khataee and N. Djafarzadeh, The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1788–1795.
- [17] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim and M.H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 566-572.
- [18] N. Modirshahla, M.A. Behnajady and S. Kooshaiian, Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 249-257.
- [19] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi and A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 153-162.
- [20] P.H. Holt, G.W. Barton, M. Wark, A.A. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A Physico chem. Eng. Aspects* 211 (2002) 233–248.
- [21] S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Water Res.* 30 (30) (1996) 587–592.
- [20] J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J. R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T.Grady, E. Peterson and D. L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products, *J. Hazard.Mater.* 139 (2007) 220-231.
- [21] J. Goupy, *Plans d'Expériences pour Surfaces de Réponse*, Coll. Génie Industriel,(in french) Dunod, Paris, 1999.
-

[22] N. Mameri, A.R. Yedou, H. Loucini, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research* 32 (1998) 1604–1612.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été le traitement des rejets du process photovoltaïque en particulier, les rejets fluorés par un procédé électrochimique. Deux aspects ont été développés. Le premier concerne l'élimination des fluorures par électrocoagulation avec optimisation des paramètres opératoires tels que le potentiel électrique, le temps d'électrolyse, le pH , ... avec utilisation d'électrodes en fer et en aluminium. L'utilisation d'un plan d'expérience basé sur les méthodes des moindres carrés a été également étudiée pour l'optimisation de ces paramètres. Une estimation économique du procédé a aussi été évaluée.

Le second aspect relève des méthodes de caractérisation qui ont été mises a profit pour déterminer la nature des précipités produits par le procédé électrochimique. En effet, ces méthodes offrent la possibilité de comprendre les mécanismes d'élimination des ions fluorures.

Dans le chapitre I et II, l'étude bibliographique nous a permis de rassembler les différentes données disponibles sur les technologies de traitement des rejets fluorés et sur le procédé d'électrocoagulation.

Le traitement électrochimique du rejet riche en fluor dans un réacteur bipolaire d'électrocoagulation en mode batch avec utilisation d'électrodes en fer a été étudié. Cette partie du travail s'est focalisée sur certains paramètres qui régissent ce procédé et ont aboutit a des résultats intéressants pour le traitement de notre rejet.

Il en ressort que les cations et les anions affectent légèrement le processus d'élimination des ions fluorures. Les anions ont un effet négatif sur l'élimination des ions fluorures. Ce phénomène pourrait être une conséquence de la compétition d'adsorption des ions fluorures et d'autres anions présents dans la solution. D'autre part, une consommation de $0.97 g$ soit près de $1g$ de fer a été enregistrée pour traiter un litre de rejet.

Le traitement d'un rejet réel a montré que les cations et les anions interfèrent avec l'élimination des fluorures. L'étude économique a montrée dans le cas d'électrodes en fer que le coût est approximativement égal à $0.059 US\$/l$ de rejet traitée.

De plus les conclusions suivantes ont été tirées :

L'électrocoagulation de l'effluent a permis d'obtenir une élimination de l'ordre de 77% des ions fluorures et 99% des espèces métalliques. L'abattement de la DCO de 75% avec une concentration finale de $10 mg/l$ inférieure à la norme de rejet ($120 mg/l$). Un pH final de 8.5 est atteint et une clarification totale de l'effluent ce qui nous permet son rejet sans aucun danger pour 'environnement.

L'utilisation d'électrodes en aluminium a aussi été menée pour l'élimination des ions fluorures, elle a permis de produire des espèces coagulantes d'aluminium à l'anode. Les résultats expérimentaux ont montré que la qualité de la solution traitée dépendait de la quantité du coagulant produite qui elle-même reposée sur la tension appliquée et le temps d'électrolyse.

L'addition d'électrolyte (NaCl) a eu un effet positif sur l'élimination des ions fluorures. Il peut également contribuer à l'augmentation de la conductivité électrique de la solution permettant ainsi de réduire le passage du courant à travers le circuit.

L'analyse XRD du précipité formé a montré plusieurs pics qui ont été attribués aux complexes de fluorures d'aluminium.

De l'analyse XRD, et FT-IR du précipité d'électrodes d'Al, on a conclu que les sous-produits de l'EC peuvent être des oxyhydroxides dans la plupart du temps de l'hydroxyde d'aluminium et/ou de l'aluminium.

Le spectre XRD et les images MEB ont démontré une phase amorphe et une structure très fine d'hydroxyde d'aluminium/oxyhydroxides.

L'existence du fluor dans le précipité produit a été prouvée expérimentalement avec l'analyse EDAX, indiquant ainsi que l'aluminium produit par l'électrolyse forme des complexes avec les ions de fluor.

Les perspectives de ce travail se situent à différents niveaux. En ce qui concerne le procédé, il serait intéressant d'étudier d'autres paramètres comme la combinaison d'électrodes en fer et en aluminium. Ce paramètre pourrait avoir une influence sur la morphologie des boues obtenues, mais également sur le mode de leur management. Dans le même esprit, il serait intéressant de voir l'influence des surfactants et d'autres sels sur l'élimination des fluorures et sur le coût de traitement.

D'une part, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de procédés électrochimiques pour le traitement d'affinage des rejets fluorés du processus photovoltaïque. Et d'autres parts, il pourrait être intéressant de combiner l'électrocoagulation au procédé de neutralisation à la chaux.

المخلص:

تعتبر الطاقة الكهروضوئية طريقة مهمة للخفض من كلفة توزيع الكهرباء في بعض المناطق وخاصة في الجزائر أين تتوفر على مناخ مناسب لهذا النوع من الطاقات. تتطلب صناعة الخلايا الكهروضوئية معالجة سطوح هذه الخلايا والتي تنتج عددا من النفايات وخاصة أحواض أحماض الفلور التي قد تسبب أمراضا قد تكون أحيانا "غير عكسية" بالنسبة للإنسان و من بينها فلوروز الأسنان أو العظام. عادة ما يتم معالجة هذه النفايات بطريقة التعديل بواسطة الجير و لكن هذه الطريقة تعتبر محدودة و تتطلب معالجة إضافية بواسطة fbc التخثير -
يتمثل الهدف من هذا العمل في معالجة نفايات أحواض أحماض الفلور الناتجة عن معالجة السطوح بواسطة مفاعلات كهروكيميائية. تم اختيار الكهرو تخثر بسبب المزايا العديدة التي يقدمها مثل النجاعة, بساطة التطبيق و كذلك من جانب اقتصاد الطاقة. تحقيق الأمثلية (الخ) المؤثرة على نزع شوارد الفلور باستخدام أعمدة من الحديد و الألومونيوم. و, pH لمختلف العوامل التطبيقية (الزمن, الكمون, SEM, EDAX, DRX). كذلك تم الاهتمام بتركيبية الأوحال الناتجة عن استعمال مختلف طرق التحليل

المصطلحات: أحماض الفلور, مفاعلات كهروكيميائية, نفايات.

Résumé

L'énergie photovoltaïque est un moyen intéressant pour réduire les coûts de distribution de l'électricité dans certaines régions, particulièrement en Algérie où nous disposons d'un climat propice à ce genre d'énergies. La mise en œuvre des cellules photovoltaïques nécessite un traitement de surface qui génère une multitude de rejets, plus particulièrement les bains d'acides fluorés qui peuvent provoquer des maladies, parfois irréversibles chez l'être humain dont la plus connue est la fluorose dentaire ou osseuse. Conventionnellement, ces effluents sont traités par un procédé de neutralisation à la chaux, néanmoins, ce procédé a ses limites et nécessite un traitement supplémentaire par coagulation floculation. L'objectif de ce travail est de traiter les rejets de bains acides fluorés issus du traitement de surface par des réacteurs électrochimiques. Le procédé électrochimique d'électrocoagulation a été choisi pour la multitude d'avantages qu'il procure en termes d'efficacité, simplicité de mise en œuvre et du point de vue énergétique. L'optimisation des différents paramètres opératoires (temps, potentiel, pH, etc..) sur l'élimination des ions fluorures avec l'utilisation d'électrodes en fer et en aluminium a été effectuée. L'étude de morphologie des boues produites impliquant différentes méthodes de caractérisation comme (SEM EDAX, DRX..) a été réalisée.

Mots clés : bains d'acides fluorés, procédés électrochimiques, effluents.

Abstract

Photovoltaic's energy is a promising solution to provide electricity when the demand is decentralize. Due to its suitable climate, Algeria offers good opportunities to expand the use of this kind of electricity. The production of photovoltaic's cells requires specific surface treatment, which can generate many kinds of effluents. In particularly, fluorinated acids baths can dramatically and irreversibly affect the human health, fluorose dental is one example. These effluents are conventionally treated by liming neutralization processes. Unfortunately these processes are limited and need further treatment by coagulation and flocculation. The main aim of our work was to study the treatment of the fluorinated acids baths effluents due to the surface treatment by electrochemical reactors. Electrocoagulation treatment process offers many advantages such as time saving, efficiency, simplicity of the realization and low energy consumption. The optimization of the different operating parameters (i.e. time, potential, pH, etc..) on the elimination of fluoride ions was carried out using iron and aluminum electrodes. The sludge issued from the treatment process were characterized using different techniques (SEM EDAX, DRX..)

Keywords:

fluoride acid, electrochemical process, effluent.

Utilization of electro dialysis for the regeneration of granular activated carbon packed in beds saturated with H₂S

Nadjib Drouiche^{a*}, Hacene Mahmoudi^b, Nabil Mameri^a, Hakim Lounici^a,
Norredine Ghaffour^c

^aLaboratory of Environmental Biotechnologies 10, Avenue Hacene Badi El-Harrach, Algiers, Algeria
Tel./Fax +213 21433511; email: nadjibdrouiche@yahoo.fr

^bFaculty of Sciences and Engineering Sciences, Hassiba Ben Bouali University-Chlef, Algeria

^cMiddle East Desalination Research Center, P.O. Box 21, P.C.133, Muscat, Sultanate of Oman

Received 18 October 2005; accepted 2 March 2006

1. Introduction

The control of hydrogen sulphide emissions is an important operation following increasing environmental concerns and stricter regulations. The most intensive use of the activated carbon as adsorbent of gas and vapour may be explained by their physical properties. In deed this adsorbent presents a high surface area, pore volume and hydrophobicity [1].

One of the environmental applications of activated carbons is the removal of hydrogen sulphide odour from effluent air in wastewater treatment plants [2–4].

One the surface of activated carbon, hydrogen sulphide is oxidized to sulphur or sulphur oxides which cause a gradual decrease in the capacity leading to exhaustion of the carbon as adsorbents. The spent activated carbon previously used as hydrogen sulphide adsorbent has to be replaced by a fresh or regenerated material. In this last

decade, it is appeared the option for regeneration of activated carbon by using water [5–7].

The purpose of this work is to propose a regeneration of granular activated carbon previously used as hydrogen sulphide adsorbent by an electrochemical technique without adding chemical products. The solution proposed consists in a process using a combination of electro dialysis equipped with a bipolar membrane and an adsorption column. There electro dialysis compartments was utilised under various experimental parameters to determine the optimum conditions of recovery of column particles saturated by H₂S.

2. Results and discussions

The process decreased considerably the concentration of the sulphur ions in the dilute compartment and at the same time increase the concentration of this species in the concentrate compartment (Fig. 1). It was, however observed that the reduction of the sulphur ion concentration was fast during the 15 min and that is then

*Corresponding author.

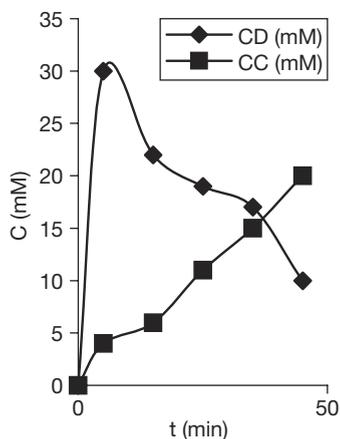


Fig. 1. Change of sulphur ions in dilute (CD) and concentrate (CC) compartments.

reached a limiting value. The first 15 min, the amount of the sulphur ions released instantaneously was electro-transported through the anion exchange membrane, and after this equilibrium was established between the three phenomena: the ion exchange phenomenon between OH^- and sulphur ions, the production of OH^- by the bipolar membrane and the electro-transport of the desorbed sulphur ions through the anion exchange membrane. The ion exchange membrane is the rate determining step which governs the process.

Determination of the evolution of the pH in the dilute compartment (Fig. 2) during the desulphurization operation confirmed that the hydroxyl ions were not consumed by ion exchange with the sulphur-adsorbed ions; an increase of the pH was then observed. The examination of the extent of extraction during the experiments shows that the effect of the current density was less pronounced than with utilization of electro dialysis alone with the dilute compartment a dissolved sulphur compounds. The desulphurization operation is achieved with an extent of extraction close to 90% and an electric current efficiency close to 30%.

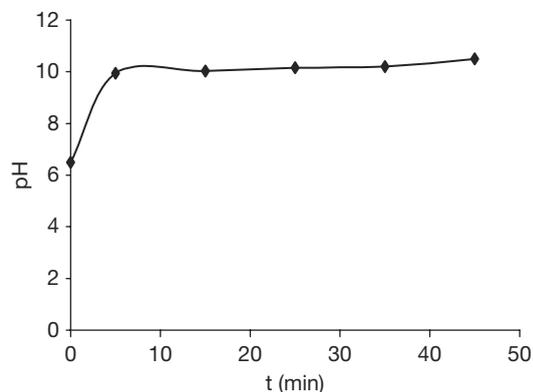


Fig. 2. Change of the pH in the dilute compartment.

3. Conclusion

The combined electro dialysis/column process removed sulphur compounds adsorbed onto CAG. Use of the bipolar membrane makes it possible to regenerate the saturated adsorbent granules without adding chemical products. Since the only reagent is electricity, the projected economics are very attractive. Moreover the desulphurization operation is achieved with an extent of extraction close to 90% and an electric current efficiency close to 30%.

References

- [1] R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoecki, Active carbon, New York, Marcel Dekker, 1988.
- [2] A. Turk, K. Mahmoud and J. Mozaffari, Activated carbon for air purification in New York City's sewage treatment plants, *Water Sci. Technol.*, 27 (1988) 121–126.
- [3] T.J. Bandoz and Q. Le, Evaluation of surface properties of exhausted carbon used as H_2S adsorbents in sewage treatment plant, *Carbon*, 36 (1998) 39–44.
- [4] T.J. Bandoz, A. Bagreev, F. Adib and A. Turk, Unmodified vs. caustics impregnated carbon for control of hydrogen sulphide emissions from sewage plants, *Envir. Sci. Technol.*, 34 (2000) 1069–1074.
- [5] A. Bagreev, H. Rahman and T. Bandoz, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously

- used as hydrogen sulphide adsorbent, *Carbon*, 39 (2001) 1319–1326.
- [6] A. Bagreev, H. Rahman and T. Bandosz, Study of regeneration of activated carbon used as H₂S adsorbent in water treatment plants, *Adv. Envir. Res.*, 6 (2002) 303–311.
- [7] R.A. Hayden, Method for reactivating nitrogen treated carbon catalysts, US Patent 5,466,645, 1995.



Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater

N. Drouiche^a, N. Ghaffour^{b*}, H. Lounici^c, M. Mameri^c

^a*Silicon Technology Development Unit (UDTS), 2, Bd Frantz Fanon BP399, Algiers, 16000, Algeria
Tel./Fax: +213 (21) 433511; email: nadjibdrouiche@yahoo.fr*

^b*Middle East Desalination Research Center, PO Box 21, PC 133, Muscat, Sultanate of Oman*

^c*Laboratory of Environmental Biotechnologies, Ecole Polytechnique d'Alger 10, Avenue Pasteur El-Harrach, Algeria*

Received 21 October 2006; Accepted 23 November 2006

Abstract

Treatment of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater was investigated. The CMP wastewater, as obtained from surface treatment of photovoltaic wafers, was characterized by high suspended solids, high nephelometric turbidity unit (NTU), chemical oxygen demand (COD) and green color. This study determines the feasibility of CMP wastewater treatment by the electrocoagulation process. The COD concentration of the CMP wastewater was found in the range of 700 mg/l which is below the discharge standards. The analysis of the wastewater before and after electrocoagulation shows that the electrochemical process was a total barrier for the metal species, color and a significant reduction in the concentration of the fluoride and sulfate ions.

Keywords: Electrocoagulation; Chemical mechanical polishing wastewater; Wafer

1. Introduction

Manufacturing of semiconductors involves numerous highly complex processes. Metallization of silicon wafers is one of the key steps in the manufacturing of photovoltaic wafer [1]. To reduce wafer topological imperfections and improve the depth-of-focus of lithography processes, today the CMP process has been widely

adopted in the semiconductor industry. CMP is considered as dirty process in the clean rooms. Unlike in most semiconductor processes, the wafer subjected to CMP is covered with particles from both the polishing slurry and the wafer itself. These undesirable particles have to be cleaned before the wafer can proceed to remaining steps of chip fabrication.

Generally, a high volume of UPW is needed for post-CMP cleaning [2]. The ultra-pure water

*Corresponding author.

is used in the washing and cleaning step to remove the waste CMP slurry, metallic and organic substances from the wafer surface after a CMP operation is completed. The CMP slurries, the majority of them being proprietary, consist of suspension of very fine SiO_2 (silica), Al_2O_3 (alumina), MnO_2 (magnesia) or CeO_2 (ceria) abrasive particles in the pH-controlled solution which also contains oxidizing agents, such as $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , H_2O_2 , KMnO_4 , chlorates, hydroxylamine, etc. and various additives, such as NH_4OH , dispersants/ surfactants, buffering inorganic and organic acids, metal complexing agents, corrosion inhibitors, etc. [1,3]. These organic and inorganic components of CMP slurries eventually end up in the wastewater when wafer washing is completed.

The high solid content, the CMP wastewater is distinctly different from most of the industrial wastewaters. Removal of the total solids (TS) thus has received the most interest. Browne et al. [4] used ultrafiltration (UF) for removal of fine suspended oxide particles from the CMP wastewater. Using the alumina and silica suspensions, Belongia et al. [5] studied the various methods to remove a mixture of particles by electrodecantation and electrocoagulation. Golden et al. [6] and Browne et al. [4] determine the effectiveness of chemical coagulation using a polymer coagulant followed by microfiltration (MF). The combined process was effective in removing the fine suspended oxide particles. During the wafer surface cleaning process, the suspended oxide particle and chemical oxygen demand (COD) concentrations of the CMP wastewater effluent varied considerably against the time. This prompted Browne et al. [7] and Corlett [8] to employ an online monitoring device in separating the cleaner CMP wastewater from the dirtier one. So the treated solution can be recycled for non-critical applications.

By combining chemical pretreatment, MF and ion exchange, James et al. [9] were able to remove fine oxide particles and copper from the

CMP wastewater. In a recent work, Kruilik et al. [10] found that the treatment process of Golden et al. [6] using polymer coagulant and MF was also effective in removing copper ion from the CMP wastewater.

All the previous investigations were successful in eliminating the fine oxide particles and copper ions from the CMP wastewater. However, the majority of the CMP wastewaters from semiconductor fabrication contains more than these two pollutants. As mentioned previously, CMP wastewater effluents contain significant amounts of organic compounds as well, as reflected by their chemical oxygen demand concentration as high as 500 mg/l. Without removing the dissolved organic compounds, treatment of the CMP wastewater effluents would be inadequate and the recovered CMP wastewater by the previous processes could only have limited applications.

The purpose of this work is to use electrocoagulation in treating CMP wastewater. Electrocoagulation (was electrochemical treatment) is a low-cost process and efficient method for the treatment of water and wastewater. It was tested successfully to treat drinking water [11,12], aquacultural wastewater [13], textile wastewater [14,15], industrial wastewater [16,17], landfill leachate [18], restaurant wastewater [19], municipal sewage [20] and urban wastewater [21]. It was also used to remove phenol [22] and surfactants [23] from industrial wastewaters. In the present work, electrocoagulation was used to treat the CMP wastewater and to remove the fine oxide particles. Experimental conditions of the electrochemical process and CMP wastewater quality before and after treatment were determined. The experimental results were evaluated to determine the electrocoagulation mechanism and efficiency of the electrocoagulation process.

2. Experimental studies

The CMP wastewater samples were obtained from a large photovoltaic wafer manufacturer in

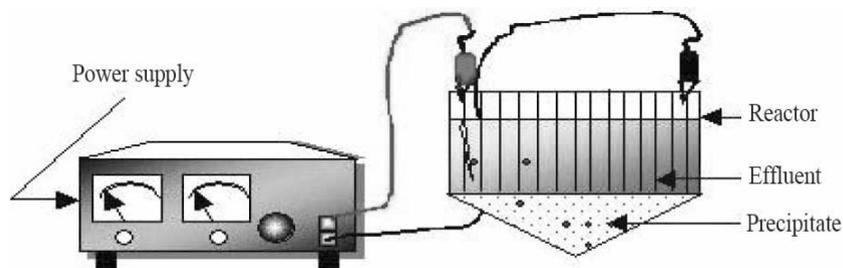


Fig. 1. Electrochemical reactor.

UTDS-Algiers. Information on the contents of the CMP wastewater samples was very difficult to ascertain due to different types and amounts of CMP slurries (all of them being proprietary) employed in the manufacturing process. The water quality of the CMP wastewater, such as the COD, pH, and conductivity was measured by the standard methods. The same methods were adopted for measuring the water quality after electrocoagulation. Philips spectrometer Magix with Rh tube and 4 kW power was used to characterise sludge. An atomic absorption spectrophotometer (Model Elmer 2280, Perkin Instruments) was used to measure the metals ions concentration. Infrared analysis was carried-out with Perkin Elmer paragon 1000 spectrum RX and the results were obtained with OMNIC software.

The electrocoagulation experimental apparatus is shown in Fig. 1. The electrolytic cell was a 2 L parallelepipedic Plexiglas reactor which was equipped with an external water jacket for temperature control. Cast iron (Fe), plates (114 mm $L \times 140$ mm W) were used as anode/cathode pair. The electrode pair was dipped in the CMP wastewater to a depth of 10 cm and was situated approximately 1 cm apart. The effective area of the electrode pair was 80 cm². The DC power supply was controlled by a voltmeter and was maintained constant at 30 V and the current density allowing this treatment was 125 A/m² for most test runs. For each test run, 1 L of CMP wastewater was putted in the reactor. Wastewater samples were taken every 10 min for water

quality measurements and the electrocoagulation process lasted about 5 h. The treated CMP wastewater was finally allowed to settle for 30 min. Samples were taken from the supernatant for water quality measurements.

3. Results and discussion

While the hydrogen and oxygen bubbles, produced respectively with the anode and the cathode, go up to the surface, they involve the suspended matter and colloids leading to obtain a clean solution [24] (Fig. 2). Moreover oxygen incipient made oxidant office and allows the organic molecules to be divided which enables the treatment to become a biological treatment [25] (Fig. 3). Electrocoagulation involves another electrochemical reaction, which makes it possible to generate during the treatment of the soluble cations of Fe²⁺/³⁺. The cations are transformed into their hydroxides allowing a coprecipitation of metals [26] (Fig. 4 and Table 2). This process reached a pH of 8, 5 at 320 min, authorizing the rejection of the effluent in the sewer.

After 320 min of CMP wastewater treatment by electrocoagulation, the green color of the effluent disappeared with an abatement of 80% indicating that the dissolved organic matter which absorbs the visible light (radiations wavelengths 400 to 800 nm) and the suspended particles dispersed [3], is oxidized. This is due to the reactions of electrolysis at the electrodes, which make it possible to produce micro oxygen bubbles. The analysis of the precipitate by x-ray fluorescence



Fig. 2. Wastewater before and after electrocoagulation.

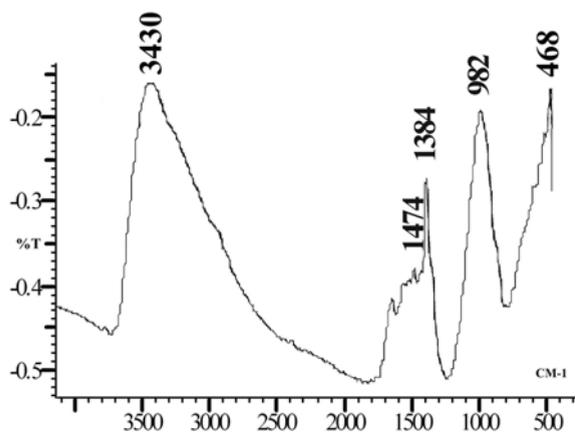


Fig. 3. Infrared spectral of the organic elements in the precipitate.

(Table 1) shows the presence of the elements of F, Na, K, Al, S, Mn, Cl and Ca in the form of precipitates, and the presence of a large quantity of iron is due to the fact that the iron electrodes are dissolved [1], while the presence of rhodium is due to the anticathode. Potassium and sodium are allotted respectively to the (KOH) and (NaOH), used in the surface treatment of the plates [7]. Silicon is identified as being in the form of silica (SiO_2); this oxide results from the treatment of scouring of the silicon plates by the acid fluoridric [5]. The infra-red analysis (Fig. 4) shows that one case has in the spectral zone of the OH a wide strip between $3700\text{--}3230\text{ cm}^{-1}$;

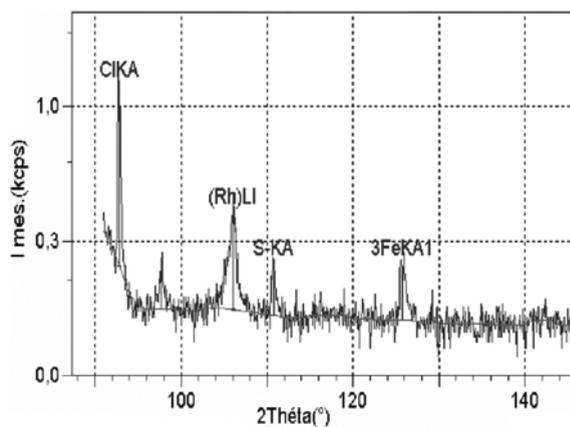
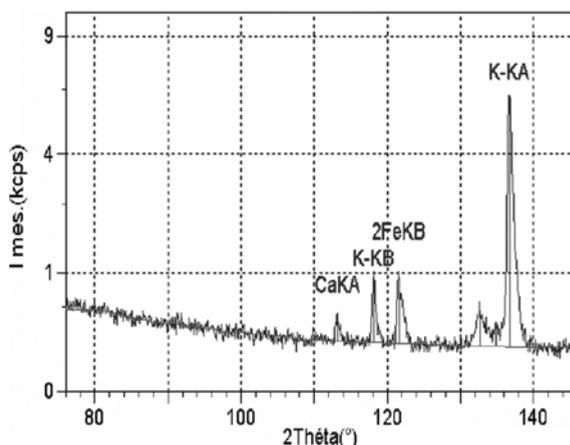
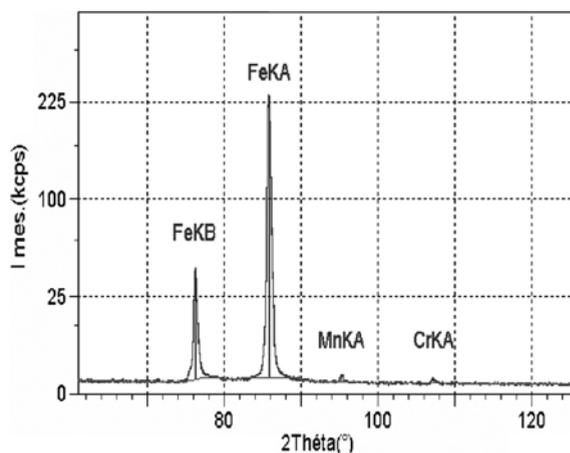


Fig. 4 (continued).

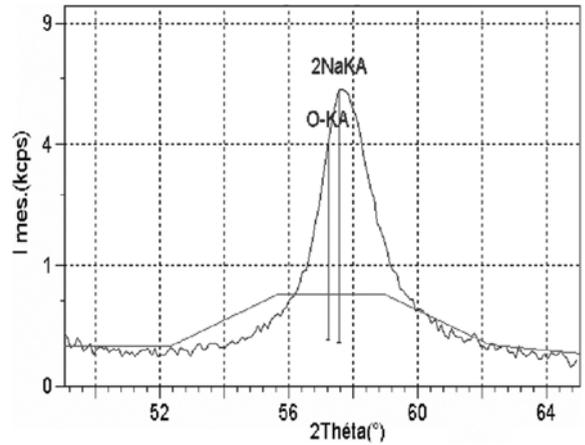
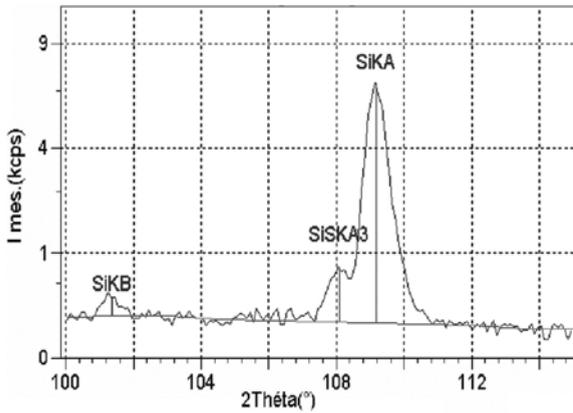


Fig. 4. X ray fluorescence of the precipitate.

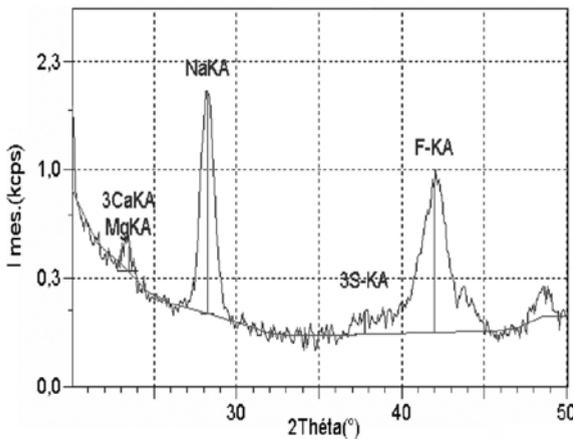
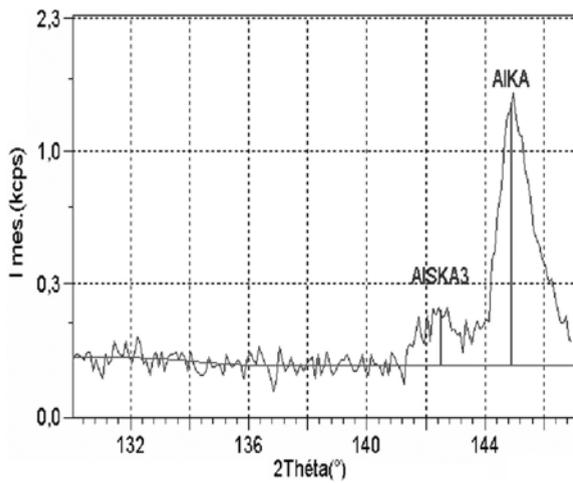


Table 1

Characteristics of the precipitate in (%)

Element	Calibration state	Concentration (%)	
Mg	Non-calibrated	0.000	Fixed
F	Calibrated	25.497	Calculated
Na	Calibrated	3.051	Calculated
Al	Calibrated	0.531	Calculated
Si	Calibrated	2.317	Calculated
S	Calibrated	0.011	Calculated
Cl	Calibrated	0.400	Calculated
K	Calibrated	1.525	Calculated
Ca	Calibrated	0.002	Calculated
Cr	Calibrated	0.043	Calculated
Mn	Calibrated	0.106	Calculated
Fe	Calibrated	46.701	Calculated

widening could be with an overlapping of several absorption bands corresponding to substances having of groupings OH such as CH_3COOH , KOH and NH_4OH . The presence or the appearance of absorption bands in other spectral zones would confirm our assumptions, thus for grouping N-H (in NH_4OH) would be allotted to the band leaving to 1638 cm^{-1} . For the group

Table 2
Water quality of the CMP wastewater before and after electrocoagulation

Parameters	Concentration before treatment (mg/dm ⁻¹)	Concentration after treatment (mg/dm ⁻¹)
pH	6	8.5
Conductivity (μs/cm ⁻¹)	1960	210
Fluorides (mg.dm ⁻¹)	215	49
Chlorides (mg.dm ⁻¹)	3165.45	2882.45
Phosphates (mg.dm ⁻¹)	743.25	4
Sodium (mg.dm ⁻¹)	490.00	475.45
Potassium (mg.dm ⁻¹)	360	274
Nitrates (mg.dm ⁻¹)	65.232	59.874
Sulfates (mg.dm ⁻¹)	241.50	42
Chrome (mg.dm ⁻¹)	1.1646	0.00
Copper (mg.dm ⁻¹)	0.1129	0.00
Silver (mg.dm ⁻¹)	0.075	0.012
Aluminum (mg.dm ⁻¹)	0.3485	0.00
Lead (mg.dm ⁻¹)	0.00	0.00
DCO (mgO ₂ .dm ⁻¹)	770	10
Color	Green	Colorless

carbonyl C=O between 1754 cm⁻¹ would confirm the existence of grouping C=O of the acetic acid present in the analyzed solid sample. In addition, another case has absorption bands leaving respectively to 1440–1395 cm⁻¹, 1222–865 cm⁻¹. This would be associated grouping OH present in KOH, CH₃COOH and NH₄OH. The analysis of the wastewater before and after electrocoagulation (Table 2) shows that the electrochemical process has a complete removal of the metal species, color and a considerable reduction in the concentration of fluoride and sulphate ions.

4. Conclusions

Electrocoagulation treatment of chemical mechanical polishing wastewater from a photovoltaic wafer manufacturer was investigated. This

method was employed for removal of fine oxide particles, chemical oxygen demand and metallic ions.

Based on the experimental data, the following conclusions can be drawn:

- The CMP wastewater was found to have a COD concentration in the range of 700 mg/l.
- The electrocoagulation of the CMP wastewater, iron cathode and anode was found to form an electrode pair due to good COD, metallic ions and fine suspended particles removal and relatively low sludge production. Adopting this electrode pair, electrocoagulation of the CMP wastewater was able to obtain 77% fluoride ion abatement and 99% metallic ion removal. The COD abatement achieved was better than 75% with a final wastewater COD concentration below the discharge standard (120 mg/l).

References

- [1] S.H. Li and R.O. Miller, eds., Chemical Mechanical Polishing in Semiconductor Processing, Academic Press, San Diego, CA, 2000.
- [2] G.C.C. Yang, T.Y. Yang and S.H. Tsai, A preliminary study on electrically enhanced crossflow microfiltration of CMP (chemical mechanical polishing) wastewater, Water Sci. Technol., 46 (2002) 171–176.
- [3] J.M. Steigerwald, S.P. Murarka and R.J. Guttmann, Chemical Mechanical Planarization of Semiconductor Materials, Wiley, New York, 1997.
- [4] S. Browne, V. Krygier, J. O'Sullivan and E.L. Sandstrom, Treating wastewater from CMP using ultrafiltration, MICRO (1999) 78–86.
- [5] B.M. Belongia, P.D. Haworth, J.C. Baygents and S. Raghvan, Treatment of alumina and silica chemical mechanical polishing waste by electrodeposition and electrocoagulation, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 4124–4130.
- [6] J.H. Golden, R. Small, L. Pagan, C. Shang and S. Raghavan, Evaluating and treating CMP wastewater, Semicond. Int., 23(6) (2000) 92–103.
- [7] S. Browne, J. Maze and B. Head, Assessing a system

- for CMP waste minimization and recycling, *MICRO* (March 2000) 74–84.
- [8] G. Corlett, Targeting water reuse for chemical mechanical polishing, *Solid State Technol.*, 43(6) (2000) 182–187.
- [9] D. James, D. Campbell, N. Thuy and D. Brady, A process for efficient treatment of Cu CMP wastewater, *Semicond. Int.*, 23(5) (2000) 21–29.
- [10] G.A. Krulik, K. Kramasz, J.H. Golden, R.J. Small, C. Shang and L. Ragan, Copper CMP wastewater chemistry and treatment, *Ultrapure Water*, 18(10) (2001) 29–35.
- [11] E.L. Vik, D.A. Carlson, A.S. Ekum and E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18 (1984) 1355–1360.
- [12] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib and B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes, *Water Res.*, 32 (1998) 1604–1612.
- [13] S.H. Lin and C.L. Wu, Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture, *Water Res.*, 30 (1996) 715–722.
- [14] S.H. Lin and C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, *Water Res.*, 30 (1996) 587–592.
- [15] S.H. Lin and M.L. Chen, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Res.*, 31 (1997) 868–876.
- [16] E.R. Ramirez, Physicochemical treatment of rendering wastewater by electrocoagulation, in: *Proc. 36th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1981.
- [17] S.H. Lin, C.T. Shyu and M.C. Sun, Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Res.*, 32 (1998) 1059–1067.
- [18] S.H. Lin and C.C. Chang, Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method, *Water Res.*, 34 (2000) 4243–4249.
- [19] G.H. Chen, X.M. Chen and P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, *J. Environ. Eng.*, 126 (2000) 858–863.
- [20] A. Biwyk, Electrocoagulation of biologically treated sewage, in: *Proc. 35th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1980.
- [21] M.F. Pouet and A. Grasmick, Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Res.*, 31(3–4) (1995) 275–283.
- [22] Y.M. Awad and N.S. Abuzaid, The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol, *Sep. Purif. Technol.*, 18 (2000) 227–236.
- [23] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu and L. Pitulice, Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater, *Electrochem. Acta*, 46 (2000) 297–303.
- [24] G.E. McGuire, *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1988.
- [25] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1993.
- [26] D.G. Giles and R.C. Loehr, Waste generation and minimization in semiconductor industry, *J. Environ. Eng.*, 120 (1994) 72–86.

Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride — sludge characteristics — operating cost

N. Drouiche^{a*}, N. Ghaffour^b, H. Lounici^c, N. Mameri^c,
A. Maallemi^a, H. Mahmoudi^d

^a*Silicon Technology Development Unit (UDTS) 2, Bd Frantz Fanon BP399, Algiers, 16000, Algeria
Tel./Fax +213 21433511, email: nadjibdrouiche@yahoo.fr*

^b*Middle East Desalination Research Center, P.O. Box 21, P.C. 133, Muscat, Sultanate of Oman*

^c*Laboratory of Environmental Biotechnologies, Ecole Polytechnique d'Alger,
10, Avenue Pasteur El-Harrach, Algeria*

^d*Faculty of Science and Engineering Sciences, Hassiba Ben Bouali University, BP 151, Chlef, Algeria*

Received 17 December 2006; accepted 3 January 2007

Abstract

The aim of this paper is to propose an efficient and low-cost treatment of chemical mechanical polishing wastewater process based on electrocoagulation with iron bipolar electrodes. The performance of a pilot scale electrochemical reactor equipped with iron bipolar electrodes and an anode active area surface of about 170 cm² was studied. In addition, sludge settling after electrocoagulation were characterized.

The pilot study yield promising results, suggesting that further in-depth development study is worth to be considered in a future work.

Keywords: Electrocoagulation; CMP; Wastewater; Bipolar electrodes; Lime

1. Introduction

Efficient treatment of fluoride-containing wastewater efficiently has been important for environmental engineers in Algeria, following the fast development of the photovoltaic industry. An appropriate concentration of fluoride in

drinking water is required to prevent dental cavities, but long-term ingestion of water that contains more than a suitable level of fluoride causes bone disease and mottling of the teeth [1–4]. The suitable level of fluoride in drinking water specified by the World Health Organization (WHO) is 1.5 mg L⁻¹ [5]. The discharge standard of fluoride in industrial wastewater is 15 mg L⁻¹ in Algeria.

*Corresponding author.

Presented at the conference on Desalination and the Environment. Sponsored by the European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort, Halkidiki, Greece, April 22–25, 2007.

Around 350–700 m³ day⁻¹ of fluoride-containing wastewater, with fluoride concentrations from 500 to 2000 mg L⁻¹ is generated by the rinsing and cleaning operations in semiconductor fabrication facility [6]. The CMP wastewater from a U.D.T.S. photovoltaic plant was characterized by high suspended solids (SS) content such as SiO₂, Al₂O₃. Other contaminants, included insoluble metal oxides and nitrides and soluble chemicals, such as Fe(NO₃)₃, CuSO₄, H₂O₂, KMnO₄, chlorates, hydroxylamine, and various additives, such as NH₄OH, dispersants/surfactants, buffering inorganic and organic acids, high turbidity (NTU), chemical oxygen demand (COD) concentration up to 700 mg L⁻¹ and fluor concentration up to 1000 mg L⁻¹.

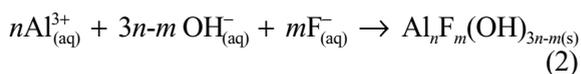
There are several defluorination processes tested or employed globally, such as adsorption [7,8], chemical precipitation [9–12], and electrochemical method [13]. When the fluoride concentration is high, lime precipitation is commonly used to form CaF₂ precipitate. Although the theoretical solubility of fluorite (CaF₂) is 17 mg L at 25°C in water, the CaF₂ precipitation can only reduce the F⁻ concentration to 10–20 mg L in practice [14]. Depending on the discharge standards of industrial wastewaters, a polishing step may be necessary.

Currently, the cheapest way to remove fluoride from semiconductor wastewater is to produce calcium fluoride (CaF₂) by adding lime or another calcium salt, such as CaCl₂ (Eq. (1)). Although the theoretical solubility of fluorite (CaF₂) is 17 mg L at 25°C in water.



However, this process causes the problem of hardness of the wastewater. The theoretical concentration of fluoride is 8–12 mg L⁻¹ when stoichiometric amount of calcium salt is added [15]. Unfortunately, this result is not obtained in practice because of high ionic strength, slow nucleation and low pH [16]. Hence, the amount

of calcium salt added often exceeds the stoichiometric amount and the hardness of the wastewater may exceed 1000 mg L⁻¹ as CaCO₃. Another problem associated with calcium precipitation is that the particles of CaF₂ are too fine to be sedimented without coagulation. Aluminum salts are typically used as a coagulant following calcium precipitation. The aluminum salts are also useful absorbents or coagulants for removing fluoride [17]. Co-precipitation (Eq. (2)) or adsorption reactions (Eq. (3)) may occur when an appropriate quantity of aluminum salt is added to a fluoride-containing solution.



If the quantity of fluoride removed by co-precipitation or adsorption with Al(III) salts after calcium precipitation can be determined, then the amount of calcium salt added can be reduced.

Depending on the discharge standards of industrial wastewaters, a polishing step may be necessary. At this point, the water containing 10–20 mg L F⁻ was usually passed through columns of different adsorbents, such as activated alumina, metal oxide, aluminum phosphate, ion exchanging resins, poly-aluminum chloride, or fly ash [18,19]. However, the adsorption column recovery significantly affects this application. Some researchers [20,21] have demonstrated that electrocoagulation (EC) using aluminum anodes is effective in defluorination. In the EC cell, the aluminum electrodes sacrifice themselves to form aluminum ions first. Afterwards, the aluminum ions are transformed to Al(OH)₃ before polymerized to Al_n(OH)_{3n} [22–24].

In this present work, electrocoagulation with bipolar iron electrodes is used to treat CMP wastewater, remove fluoride and sludge characteristics. Operating costs were also considered these may be estimated studying carefully the process.

2. Experimental methods

2.1. Materials

Experiments were conducted in a small bipolar batch reactor with two iron electrodes connected in parallel (Fig. 1). The volume of the reactor cell is about 1 L. A steady temperature of 293 K was maintained for all test runs and a constant applied potential was maintained using a P.Fontaine MC 3030C generator. The dimensions of the bipolar electrodes are 100 × 85 mm. The fluorinated water is injected into the electrochemical reactor cell by means of the centrifugal Fontaine M7 feed pump, which allows flow rates of up to 460 L h and to maintain well mixing of the CMP wastewater during electrocoagulation process. The purity of the iron electrodes used was about 99.5%.

2.2. Methods

Desired concentrations of F⁻ solution were prepared with sodium fluoride (Prolabo, Paris, France) solution prepared with distilled water (1 L) to simulate the photovoltaic wastewater after calcium precipitation.



Fig. 1. Electrochemical reactor.

Table 1

Characteristics of photovoltaic wastewater

[F ⁻] (mg/L)	217
pH	2.18
Cond (μs/cm)	1960
DCO (mgO ₂ · dm ⁻¹)	776
Color	Green

The defluoridation in small electrochemical reactor was performed with wastewater taken from UDTS — Algiers. The quality parameters of wastewater are shown in Table 1. CaF₂ was presumed to be the only source of suspended solid after precipitation. The initial pH of the wastewater was 2.18 because a large quantity of hydrofluoric acid (HF) is used to etch wafers. Measured amounts of Ca(OH)₂ salts were added to the wastewater to precipitate the fluoride ions and adjust the pH (Eq. (1)).

Wastewater samples were taken every 10 min for water quality measurements. Remaining volume of the treated CMP wastewater was put in the sludge settling column. A sludge settling test run lasted up to 3 h.

2.3. Chemical analysis

A selective ion sensor electrode [PF4L from Tacussel (Lyon)] was used to determine the F⁻ concentration according to the standard method given by American Public Health Association [25]. To prevent the interference from other ions (Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, ...), TISAB II buffer solution containing CDTA (cyclohexylenediaminetetraacetic acid, Orion Research Inc.) was added to samples.

Philips spectrometer Magix with Rh tube and 4 kW power and Environmental MEB Philips (type ESEM XL30 FEG) combined with EDAX are used to characterise sludge.

MEB pictures were taken at 10 kV at various magnifications.

3. Results and discussion

3.1. Defluoridation of synthetic solution in batch mode with laboratory reactor

A preliminary experiment using fluoride synthetic solution was performed with bipolar electrode cell. The current density was 60 A m^{-2} . Among the various operating variable, the voltage is a factor strongly influencing the performances of electrocoagulation [26]. Fig. 2 illustrate the effect of applied potential on the fluoride removal. Under this conditions synthetic fluorinated solution water reached the concentration recommended by the standards discharge just after 40 min for each applied potential.

Fig. 3 reveals respectively 34 and 40% fluoride removal was achieved in 40 min of electrocoagulation for 20 and 30 V and there is under the Algerian standards discharge.

Apparent from Figs. 2 and 3, the electrocoagulation process will take significant longer to achieve comparable fluoride removal for an applied potential of 10 V. This is due primarily to insufficient amount of electric power supply at

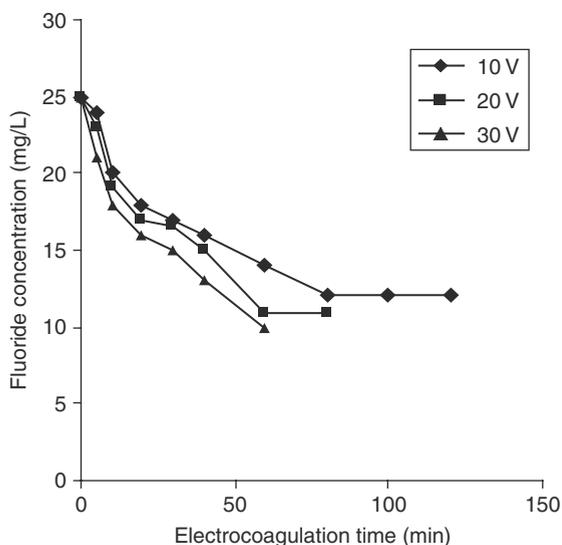


Fig. 2. Defluorination in continuous mode with laboratory cell. $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ A}$, and volume treated 1 L.

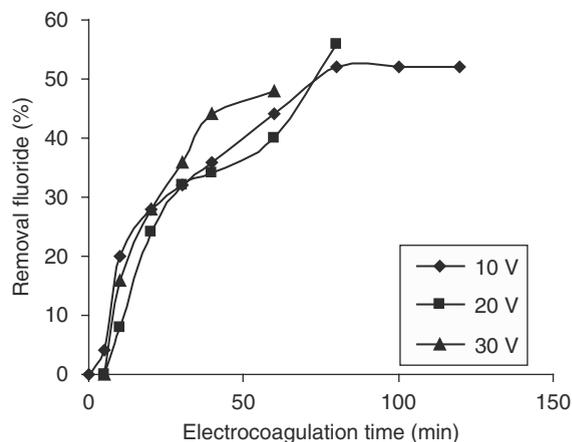


Fig. 3. Effect of applied potential on the fluoride ion removal. $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ A}$, and volume treated 1 L.

10 V for complete destabilization of the suspended oxide particles in the aqueous solution. Hence both 20 and 30 V will be good operating potential for the present electrocoagulation with the latter requiring shorter treatment time less than 40 min. Therefore, 30 V offers the best overall performance for the present work because the discharges standard are obtained in less time with relatively lower energy consumption.

3.2. Defluoridation of photovoltaic wastewater

Removal fluoride in small bipolar batch reactor, previously presented, was performed with wastewater obtained from UDTS — Algiers fluoride concentration of this wastewater after precipitation with lime is 25 mg L (Table 2).

Table 2
Characteristics of photovoltaic wastewater after precipitation with lime

[F ⁻] (mg/L)	25
pH	6
Cond ($\mu\text{s/cm}$)	290
DCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-1}$)	43
Color	Colorless

Fig. 4 shows that discharge standards of fluoride are obtained in more time than using synthetic solution. This difference can be explained by the fact that co-existing anions are present in the fluoride containing wastewater. Among these co-existing anions, SO_4^{2-} , HCO_3^- and H_2PO_4^- and the competition of fluoride and this anions reduce treatment efficiency of fluoride.

3.3. Sludge characteristics

In an EC experiment the electrode or electrode assembly is usually connected to an external DC source. The amount of metal dissolved or deposited is dependent on the quantity of electricity passed through the electrolytic solution. A simple relationship between current density (A cm^{-2}) and the amount of substances (M) dissolved ($\text{g of } M \text{ cm}^{-2}$) can be derived from Faraday's law [27]:

$$m = I.t.M / Z.F.W \quad (4)$$

where m is the iron concentration in the electrolytic cell, I the current, t the time, M the molecular weight of anode (iron), Z the chemical equivalence, F the Faraday's constant ($96,486 \text{ C mol}^{-1}$)

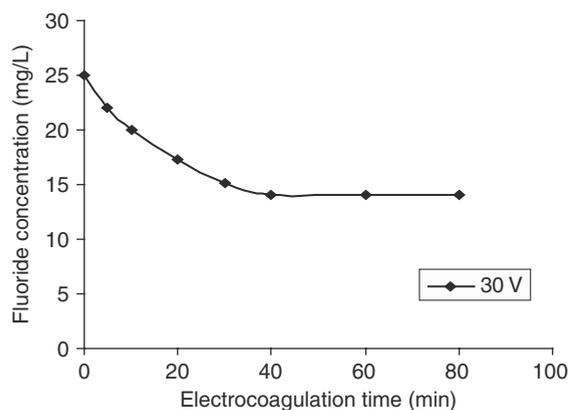


Fig. 4. Defluorination in continuous mode with laboratory cell of CMP wastewater. $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ A}$, and volume treated 1 L.

and W the volume of electrolytic cell. According to the present operating conditions, the rate of anode iron release to the aqueous solution was calculated to be 12.2 mg min^{-1} for the applied potential of 30 V and 80 min of electrocoagulation. For total consumption of the iron anode, it will take 35 h. Within 80 min of electrocoagulation, the consumption of iron anode is only 3.61% and it is considered negligible. Due to the Faraday's law, the consumption rate of iron anode is linearly proportional to the current (and the applied potential also) and the electrocoagulation time. It should be noted that the cathode cast iron was not affected and remained intact during electrocoagulation treatment [26]. The iron ions generated from the anode may form monomeric ions, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and polymeric hydroxy complexes, namely: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ and $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ depending on the pH of the aqueous solution that in turn served to capture the suspended oxide particles [28].

Thus the sludge production is another important parameter in characterizing the electrocoagulation process.

Table 3 shows the composition of the sludge. The presence of Si suggest this belong to SiO_2 present in the wastewater that were adsorbed on the surface of the colloids that were destabilized and precipitated. Note that Na and K indicate the formation of KOH and NaOH due to the surface

Table 3
Characteristics of the sludge in (%)

Element	Concentration (%)
F	25.497
Na	3.051
Si	2.317
K	1.525
Fe	46.701

treatment of wafers. Also, the high concentration of Fe confirms that the iron was in the aqueous solution inducing particle destabilization and oxydation. This result was confirmed with EDEX analysis (Fig. 5).

The image of the energy dispersive analysis of X-rays (EDAX, Fig. 5) shows the presence of carbon and oxygen; they suggest these belong to organic compounds present in the wastewater that were adsorbed on the surface of the colloids that were destabilized and precipitated. Note that Ca the formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ due to pH adjustment.

Fig. 6 shows the morphology of the sludge generated by the electrocoagulation. The aggregates observed showed a different two geometrical appearance, spherical (a) and prismatic (b). Spherical solids are approximately 100 nm in diameter and prismatic solids are approximately 600 nm. This result can mean that the final crystallographic features of the sludge are prismatic morphology.

3.4. Energy consumption and operation cost

Energy consumption and sacrificial electrodes are very important economical parameters

in EC process like all other electrolytic processes and are taken into account in the calculation of the operating cost, as \$ per L of wastewater treated or \$ per fluoride removed. Other cost items such as labour, maintenance, sludge dewatering, and disposal are assumed fixed and are not included in the calculations [29].

$$\text{operating cost} = aC_{\text{energy}} + bC_{\text{electrode}} \quad (5)$$

where C_{energy} and $C_{\text{electrode}}$ are consumption quantities fluoride removed or per liter of wastewater treated, which are obtained experimentally. Unit prices, a and b , obtained from Algerian Market, December 2006, are as follows (a) electrical energy price 0.0247 US\$/kWh, (b) electrode material price 0.3 US\$/kg for iron shown in Table 4.

The value of energy consumption as a function of treated solution volume and was also calculated using the commonly used Eq. (30).

$$E_{\text{EC}} = Uit_{\text{EC}} \quad (6)$$

where E is the electrical energy in kWh L^{-1} , U the cell voltage in volt (V), I the current in ampere (A) and t_{EC} is the time of EC process.

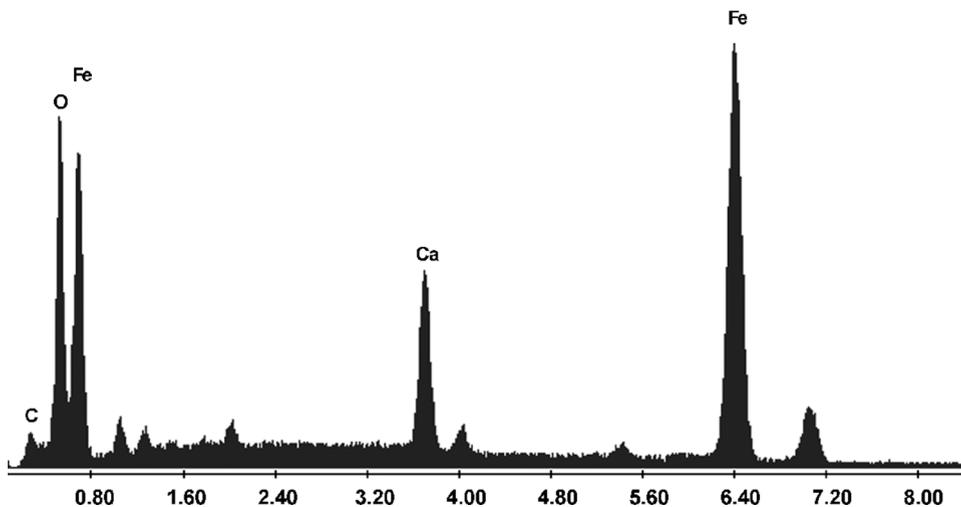


Fig. 5. Energy dispersive analysis of X-rays (EDAX) of the sludge.

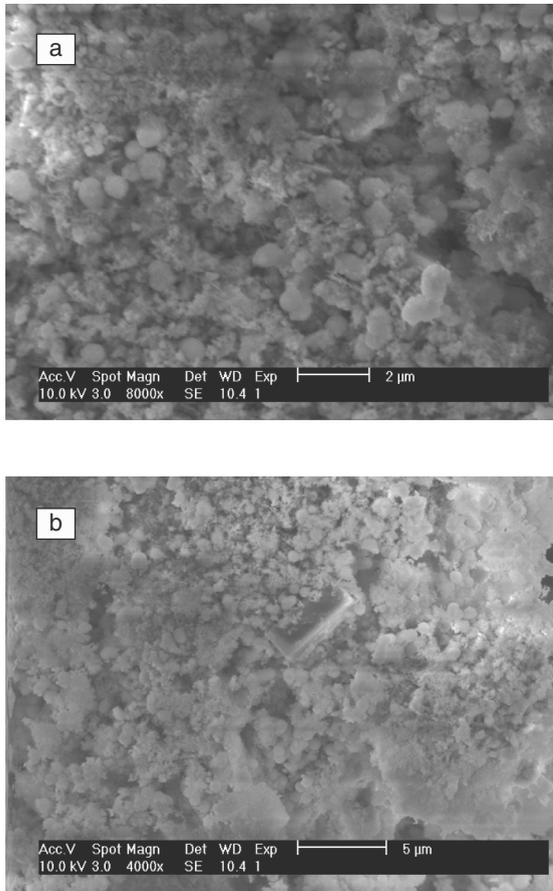


Fig. 6. MEB images of sludge in the wastewater.

The current efficiency (φ) of EC process was calculated (Eq. (3)). This calculation was based on the comparison of electrode mass difference before and after the electrocoagulation process (ΔM_{exp}) with theoretical amount of iron

Table 4
Characteristics parameters calculated for EC process

E (kWh L ⁻¹)	0.04
M_{exp} (g)	0.976
M_{theo} (g)	0.928
φ (%)	105
OC (US \$/m ³)	0.988

dissolution (ΔM_{theo}) according to the Faraday's law (Eq. (4)):

$$\varphi = \left(\Delta M_{\text{exp}} / \Delta M_{\text{theo}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$\Delta M_{\text{theo}} = MIt_{\text{EC}} / nF \quad (8)$$

where I is the current intensity, t is the time, M is the molecular weight of iron g mol⁻¹, n is the number of electrons transferred in the reaction (=2) and F is the Faraday's constant (96,486 C mol⁻¹). ASF₂(OH)₂(s) is supposed to be the formed species because examination of the Pourbaix diagram (Eh-pH diagram) [31] reveals that Fe³⁺ ion is stable only in a very oxidizing acidic medium, whereas the Fe²⁺ ion is stable over relatively a large Eh-pH range. The highly insoluble compound Fe(OH)₃ is the predominant iron species over a very wide Eh-pH range. The number of electron moles in dissolution reaction is equal to 2 [30].

$$Sec = nFU / 3.6 \cdot 10^3 M\varphi \quad (9)$$

4. Conclusion

Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater containing fluoride in small bipolar batch reactor was investigated. This work has uncovered some aspects of electrocoagulation that provide promise for improved wastewater treatment. Cations and anions can affect the removal process. Anions give a negative effect on fluoride removal. This may be due to the competitive adsorption between fluoride ion and other anions. Moreover, this process, which consumes 0.976 g of iron for 1 L of treated wastewater.

Treatment of real wastewater indicate that some cations and anions interfere with fluoride removal.

Cost calculations show that, in the case of iron electrode, operating cost is approximately 0.059 US\$ per liter of wastewater treated.

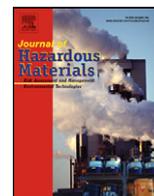
Acknowledgement

The authors wish to thank Dr. Souami Nassim for his valuable help in analysis and data evaluation.

References

- [1] W.E. Brown, J.M. Gregry and L.C. Chow, Effects of fluoride on enamel solubility and cariostratification, *Caries Res.*, 11 (1977) 118–141.
- [2] C.F. Lynch, Relationship of fluoride in drinking waters to other drinking waters parameters, *Arch. Environ. Health*, 42 (1987) 5–13.
- [3] J.A. Nell and G. Livanos, Effects of fluoride concentration in seawater on growth and fluoride accumulation by Sydney rock oyster (*Saccostrea commercialis*) and flat oyster (*Ostrea angasi*) spat, *Water Res.*, 22 (1988) 749–753.
- [4] C.Y. Hua, S.L. Lo, W.H. Kuan and Y.D. Lee, Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation–flotation, *Water Res.*, 39 (2005) 895–901.
- [5] A.R. Mansson and G.M. Withford, Environmental and physiological factors affecting dental fluorides, *J. Dent. Res.*, 69 (1990) 706–713.
- [6] T.C. Chuang, C.J. Huang and J.C. Liu, Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation, *J. Environ. Eng.*, 128 (2002) 974–980.
- [7] T.M. Suzuki, C. Chida, M. Kanetsato and T. Yokoyama, Removal of fluoride ion by a porous spherical resin loaded with hydrous zirconium oxide, *Chem. Lett.*, 7 (1989) 1155–1158.
- [8] Q. Zhang and H. Liang, Aluminium phosphate for the defluorination of potable water, *Environ. Int.*, 18 (1992) 307–310.
- [9] W.G. Nawlakhe and R. Paramasivam, De fluorination of potable water by Nalgonda technique, *Curr. Sci.*, 65 (10) (1993) 743–748.
- [10] S. Malhotra, D.N. Kulkarni and P. Pande, Effectiveness of poly aluminum chloride (PAC) vis-a-vis alum in the removal of fluorides and heavy metals, *J. Environ. Sci. Health A*, 32 (9–10) (1997) 2563–2574.
- [11] M.G. Sujana, R.S. Thakur and S.B. Rao, Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, *J. Coll. Inter. Sci.*, 206 (1998) 94–101.
- [12] E.I. Reardon and Y.X. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 3247–3253.
- [13] L.S. Cheng, Electrochemical method to remove fluoride from drinking water, *Water Supply*, 3 (1985) 177–186.
- [14] A. Toyoda and T. Taira, A new method for treating fluoride wastewater to reduce sludge and running costs, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 13 (3) (2000) 305–309.
- [15] C.J. Huang and J.C. Liu, Precipitation flotation of fluoride containing wastewater from semiconductor manufacture, *Water Res.*, 33 (1999) 3403–3412.
- [16] J. Buffle, N. Parthasarathy and W. Haerdi, Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from wastewater, *Water Res.*, 19 (1985) 7–23.
- [17] N. Parthasarathy, J. Buffle and W. Haerdi, Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluorination of waste waters, *Water Res.*, 20 (1986) 443–448.
- [18] A.K. Chaturvedi, K.P. Yadava, K.C. Pathak and V.N. Singh, Defluorination of water by adsorption on fly ash, *Water Air Soil Pollut.*, 49 (1990) 41–69.
- [19] N. Azbar and A. Turkman, De fluorination in drinking waters, *Water Sci. Technol.*, 42 (1–2) (2000) 403–407.
- [20] F. Shen, X. Chen, P. Gao and G. Chen, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 987–993.
- [21] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib and B. Bariou, Defluorination of septentrional Sahara water of North Africa by electro-coagulation process using bipolar aluminium electrode, *Water Res.*, 32 (1998) 604–612.
- [22] M. Lui, R.Y. Sun, J.H. Zhang, Y. Bina, L. Wei, P. Lui and F. Keichero, Elimination of excess fluoride in potable water with coagulation by electrolysis using aluminum anode, *Fluoride*, 20 (1983) 54–63.
- [23] G.H. Chen, X.M. Chen and P.L. Yue, Electrocoagulation and electro flotation of restaurant wastewater, *J. Environ. Eng.*, 126 (9) (2000a) 858–863.

- [24] X.M. Chen, G.H. Chen and P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 19 (2000b) 65–76.
- [25] A.E. Greenberg, L.S. Clesceri and A.D. Eaton, *Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater*, 18th edn., APHA, Washington DC, 1992.
- [26] D. Pletcher and F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd edn. Chapman and Hall, London, UK, 1990.
- [27] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga and D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater. B*, 114 (2004) 199–210.
- [28] P.N. Johnson and A. Amirtharajah, Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *J. AWWA*, 75 (5) (1983) 232–239.
- [29] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze and N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.*, 129 (2005) 116–122.
- [30] E. Vorobiev, O. Larue, C. Vu and B. Durand, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Sep. Purif. Technol.*, 31 (2003) 177–192.
- [31] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd edn., Pergamon Press, Houston, 1974.



Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products

N. Drouiche^{a,c,*}, S. Aoudj^{a,1}, M. Hecini^{a,1}, N. Ghaffour^b, H. Lounici^c, N. Mameri^c

^a Silicon Technology Development Unit (UDTS), 2, Bd Frantz Fanon BP140, Alger-7-merveilles, 16200, Algeria

^b Middle East Desalination Research Center, P.O. Box 21, P.C.133, Muscat, Oman

^c Laboratory of Environmental Biotechnologies, Ecole Polytechnique d'Alger - 10, Avenue Pasteur El-Harrach, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2008

Received in revised form 31 January 2009

Accepted 17 March 2009

Available online 25 March 2009

Keywords:

Photovoltaic wastewater

Fluoride

Electrocoagulation

ABSTRACT

In this work, treatment of synthetic fluoride-containing solutions by electrocoagulation method using aluminium electrodes has been studied. Electrocoagulation was investigated for applied potential (10–30 V), electrolysis time and supporting electrolyte (NaCl) concentration (0–100 mg/L). The results showed that with increasing applied potential and electrolysis time, the Al³⁺ dosage increases, and thereby favouring the fluoride ions removal. It was also observed that defluoridation is dependant on the concentration of supporting electrolyte. Finally, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy of X-rays and Fourier transform infrared spectroscopy were used to characterize the solid products formed by aluminium electrodes during the EC process.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

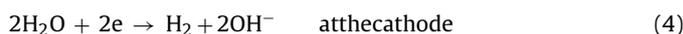
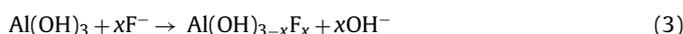
1. Introduction

Photovoltaic (PV) energy conversion is increasingly regarded as a technology which may contribute to the world energy supply in a way that is compatible with the concept of sustainable development. However, to ensure that PV energy can indeed fulfil this expectation, a careful consideration of potential environmental risks of PV energy conversion is necessary [1].

PV manufacturing process, which requires extremely high precision, generates both conventional and hazardous wastes. The management of waste has become an important issue in the industry as a result of stringent environmental regulation and possible liability. Among varieties of pollutants, hydrofluoric acid (HF) is a major concern. It is used extensively in PV manufacturing for wafer etching and quartz cleaning operations [2]. Fluoride concentrations of 500–2000 mg/L are found in typical wastewater of local PV industry [3]. Fluoride contamination in certain aquatic systems worldwide has caused health concern. Due to its high toxicity, industrial wastewater containing fluoride is strictly regulated. In Algeria, the discharge standard is of 15 mg/L from wastewater treatment plant [4].

Various treatment technologies, based on the principle of precipitation, ion exchange, membrane and adsorption process have been proposed and are tested for removal efficiency of excess of fluoride from drinking water as well as industrial effluents [5].

In recent years, there is growing interest in electrocoagulation (EC). This technique can be used to treat effectively restaurant wastewater [6], textile wastewater [7], electroplating wastewater [8], and fluoride-containing wastewater [9,10]. It has also proven its good efficiency for drinking water defluoridation [11–13]. EC technique uses a direct current source between metal electrodes immersed in polluted water. The electrical current causes the dissolution of metal electrodes commonly iron or aluminium into wastewater. The metal ions, at an appropriate pH, can form wide ranges of coagulated species and metal hydroxides that destabilize and aggregate the suspended particles or precipitate and adsorb dissolved contaminants [14]. EC is attractive in that no contaminants are introduced and beneficial contents present in raw water can be remained during defluoridation. In the case of aluminium electrodes, the main reactions involved are as follows:



Defluoridation is achieved by forming Al(OH)_{3-x}F_x. The fine hydrogen gas bubbles generated at the cathode can enhance F⁻ mass transfer and float the Al(OH)_{3-x}F_x flocs to the top of the

* Corresponding author at: Silicon Technology Development Unit, Department of Environmental Engineering, 2, Bd Frantz Fanon BP 140, Algiers-7-merveilles, Algiers 16000, Algeria. Tel.: +213 21 279880x172; fax: +213 21 433511.

E-mail address: nadjibdrouiche@yahoo.fr (N. Drouiche).

¹ Fax: +213 21433511.

EC unit. Since fluoride in the water is transferred to $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$, the latter must be separated effectively from the water in order to achieve effective defluoridation [13].

This study mainly focused on the effects of cell voltage, electrolysis time and supporting electrolyte on EC performance for the removal of fluoride from synthetic solutions. The characterization of the EC by-products using powder X-ray diffraction (PXR), scanning electron microscopy (SEM)/energy dispersive analysis of X-rays (EDAX), and Fourier transform infrared (FT-IR) were also done.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The EC experimental apparatus is shown in Fig. 1. The electrolytic cell was a 1 L parallelepipedic plexiglas reactor which was equipped with an external water jacket for temperature control. A steady temperature of 293 K was maintained for all test runs. Aluminium (Al) plates (114 mm $L \times$ 140 mm W) were used as anode/cathode pair. The aluminium electrodes were installed vertically, and connected in a bipolar mode. The electrodes were dipped in the PV synthetic wastewater to a depth of 10 cm and were situated 1 cm apart. The effective area of the electrode pair was 80 cm². The DC power supply was a P. Fontaine MC 3030C generator. Cell potential was controlled by a voltmeter. The studied solution is injected into the electrochemical reactor cell by means of the centrifugal Fontaine M7 feed pump, which allows flow rates of up to 460 L h⁻¹ and maintains well mixing of the solution during EC run.

Furthermore, the previous results showed that the defluoridation process is more efficient when pH is kept constant between 6 and 8 during experiments. So, the pH was kept constant in this range for each run.

Wastewater samples were taken every 10 min for water quality measurements. Remaining volume of the treated PV synthetic solutions was put in the sludge settling column. A sludge settling test run lasted up to 3 h.

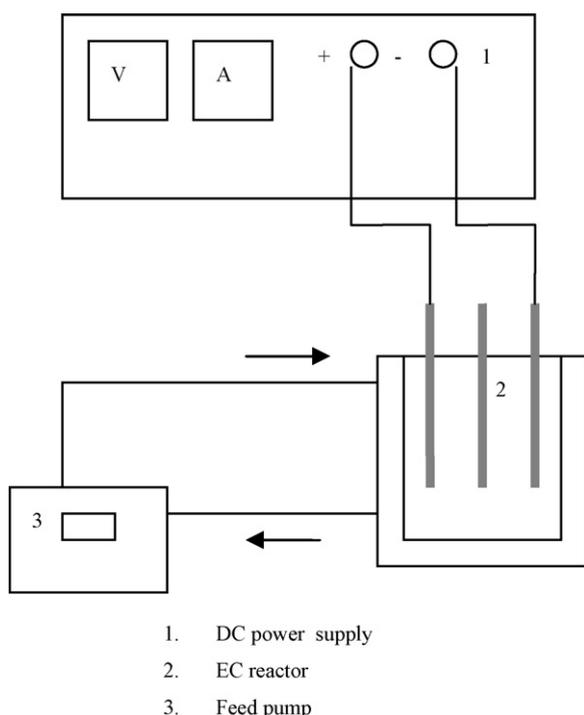


Fig. 1. Diagram of the experimental setup.

2.2. Chemicals

The testing water solution was prepared artificially by dissolving a proper amount of NaF and supporting electrolyte NaCl, into deionized water to simulate the photovoltaic wastewater.

2.3. Chemical analysis

A selective ion sensor electrode [PF4L from Tacussel (Lyon, France)] was used to determine the fluoride concentration, according to the standard method given by American Public Health Association [15]. To prevent the interference from other ions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} and Ca^{2+}), TISAB II buffer solution containing CDTA (cyclohexylenediaminetetraacetic acid, Orion Research Inc.) was added to the samples.

Environmental SEM Philips (type ESEM XL30 FEG) combined with EDAX are used to characterize the sludge. SEM pictures were taken at 10 kV at various magnifications.

The PXR analysis of the EC by-products was carried out with a Bruker AXS D4 Endeavor diffractometer operating with a Cu K_{α} radiation source and filtered with a graphic monochromator ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Infrared analysis was carried out with Perkin Elmer paragon 1000 spectrum RX and the results were obtained with OMNIC software.

3. Results and discussion

3.1. Effect of applied potential

It is known that in EC, applied cell potential determines the coagulant amount and also adjusts the rate and size of the bubble production and hence affects the growth of flocs. To investigate the effect of applied potential on the efficiency of fluoride removal, electrocoagulation process was carried out using various voltages (10, 20, and 30 V). The effect of voltage on the fluoride removal is shown in Fig. 2. With increase in voltage from 10 to 30 V the percentage amount of fluoride removed also increased. For instance after 80 min of treatment, residual fluoride concentration is 9.5 mg/L for applied voltage of 30 V, whereas for 20 and 10 V it is 10.3 and 14.2 mg/L respectively. This is mainly due to insufficient amount of electric power at lower voltages to produce $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$ species and gas bubbles responsible for defluoridation.

3.2. Effect of electrolysis time

Electrolysis time influences the treatment efficiency in the electrochemical process. Reaction time determines the rate of production of Al^{3+} ions from aluminium electrodes. The pollutant

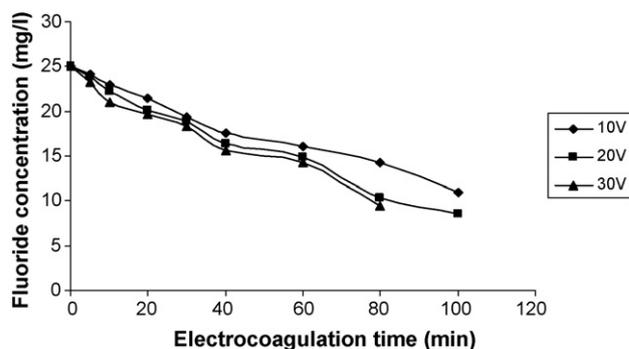


Fig. 2. Fluoride residual concentration as a function of applied potential. Initial fluoride concentration, 25 mg/L; T , 20 °C; supporting electrolyte concentration, 0 mg/L.

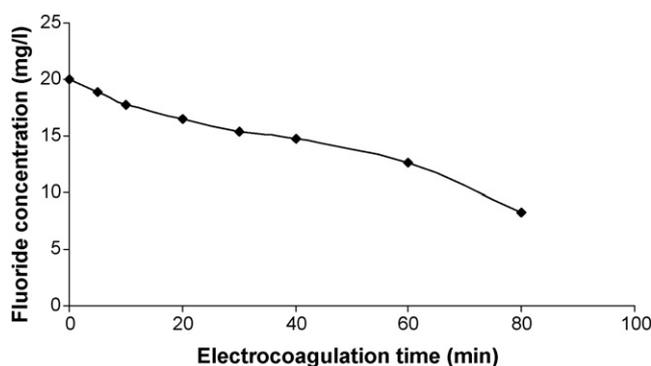


Fig. 3. Fluoride residual concentration as a function of electrolysis time. Initial fluoride concentration, 20 mg/L; T , 20 °C; supporting electrolyte concentration, 100 mg/L; applied potential, 20 V.

removal efficiency depends directly on the concentration of metal ions and hydroxyl produced on the electrodes [16]. During electrolysis, the positive electrode undergoes anodic reactions. The released ions neutralize the pollutant particle charges and thereby initiate coagulation. When the electrolysis period increases, the concentration of ions and their hydroxide flocs increases [17]. Accordingly, it can be seen from Fig. 3 that with increasing electrolysis time, the fluoride removal efficiency increased. In fact, an increase in the time of electrolysis from 5 to 80 min yields to a decrease in the fluoride concentration from 18.9 to 8.3 mg/L. It should be noted that, under these conditions, synthetic fluorinated solution reached the concentration recommended by the discharge standards.

3.3. Effect of supporting electrolyte

It is known that, in electrochemical process, the presence of supporting salt in the solution affects the current efficiency, cell voltage and consumption of electrical energy [16]. The supporting electrolyte effect is studied by using NaCl. Three concentrations were used: 0, 50 and 100 mg/L. Fig. 4 illustrates fluoride concentration dependence on the supporting electrolyte dose. It can be said that the addition of NaCl clearly enhances the ion removal. The results show that when the salinity of the effluent is increased from 0 to 100 mg/L, the amount of fluoride decreased from 13.08 to 10.8 mg/L.

Similar results were reported by Modirshahla et al. [18] and Daneshvar et al. [19]. They found that an increase in

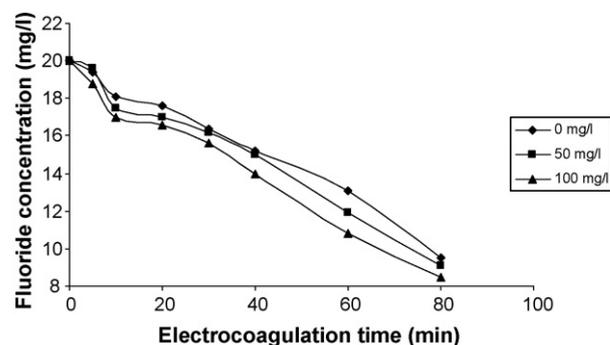


Fig. 4. Fluoride residual concentration as a function of supporting electrolyte concentration. Initial fluoride concentration, 20 mg/L; T , 20 °C; applied potential, 30 V.

NaCl concentration leads to an increase in pollutant removal efficiency.

In our conditions, this increase in the defluoridation efficiency is probably attributed to the “pitting corrosion” phenomenon at the EC electrode due to the presence of chloride ions. The “pitting corrosion” can produce more aluminium hydroxide flocs, as shown in reactions (5) and (6). This leads to an improvement in the fluoride removal process [11].



In addition, the other benefit of increasing the salt concentration is the raising of the electrical conductivity of the water which causes more current passing through the circuit under the same applied potential.

3.4. Sludge characterization

Knowing the sludge composition and material crystalline structures would provide valuable information regarding EC fluoride removal fundamental mechanisms. In this study, powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive analysis of X-rays (EDAX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to characterize the solid products formed at aluminium electrodes during the EC process.

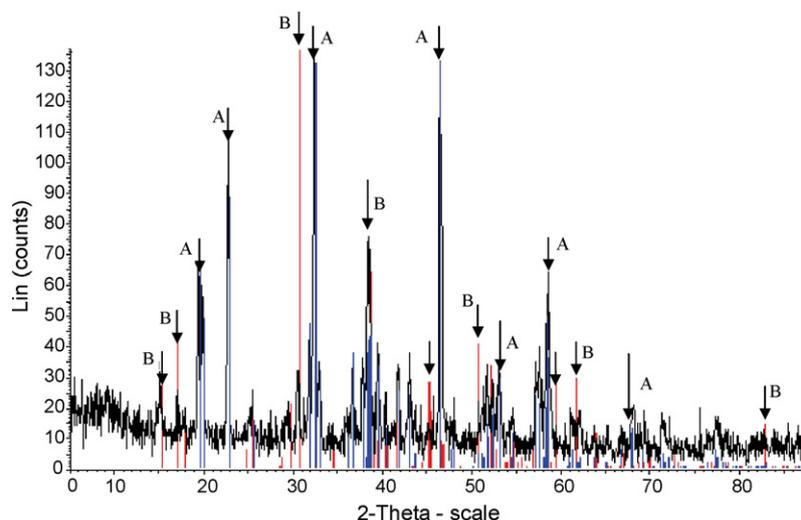


Fig. 5. XRD diagram for aluminium sludge produced in the electrochemical process (cryolite: A, sodium aluminium fluoride: B).

3.4.1. XRD characterization of electrode by-products

The XRD analysis was carried out to identify the morphological structure and the extent of crystallinity of the aluminium sludge. Fig. 5 shows a diffractogram of the electrode by-product after defluoridation. It showed very broad and shallow diffraction peaks demonstrating most likely amorphous/poorly crystalline phases for aluminium hydroxide/oxyhydroxides.

From FT-IR analysis of the Al electrode by-product, it can be concluded that the chemical speciation of this amorphous phase can be aluminium hydroxide and/or aluminium oxyhydroxide (see Fig. 8).

Analogous results were found by Gomes et al. [20]. According to their research, Bragg reflections possessing very broad humps and low intensity indicate that the analyzed phase possesses a short-range order, i.e., amorphous or very poorly crystalline in nature. Because crystallization of aluminium hydroxides/oxyhydroxides is a very slow process, most aluminium hydroxides and oxyhydroxides found to be either amorphous or very poorly crystalline. Because of their short-range order, these hydroxides/oxyhydroxides gave broad and diffuse XRD peaks, making them very difficult to identify. The above authors also identified phases in EC aluminium product via XRD, and their most likely nature are aluminium hydroxide bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and aluminium oxyhydroxide diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$).

Further, the XRD analysis shows several peaks which were identified to be cryolite $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ (blue line) and sodium aluminium fluoride $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (red line).

3.4.2. Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray analysis

To evaluate the structural features of the sludge generated by the electrochemical process, scanning electron microscopy

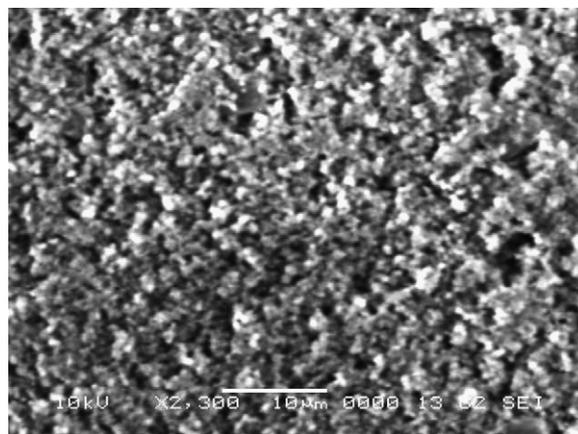


Fig. 6. SEM image of the sludge produced in the electrochemical process.

experiments were performed. As shown in Fig. 6, the SEM image indicates the presence on the surface of mostly amorphous or ultrafine particular structure at micrometer size.

Energy dispersive analysis of X-rays was used to analyse the elemental constituents of the defluoridation sludge. Fig. 7 confirmed the presence of removed fluoride F^- in the settled sludge. The other peaks indicate that oxygen, aluminium, and sodium are present in the sludge.

This information confirms that once the colloidal matter is destabilized, it can be separated from the wastewater and that the aluminium generated by the electrolysis forms complexes with the fluoride in the sludge. The detected elements in the product come from the adsorption of the conducting electrolyte.

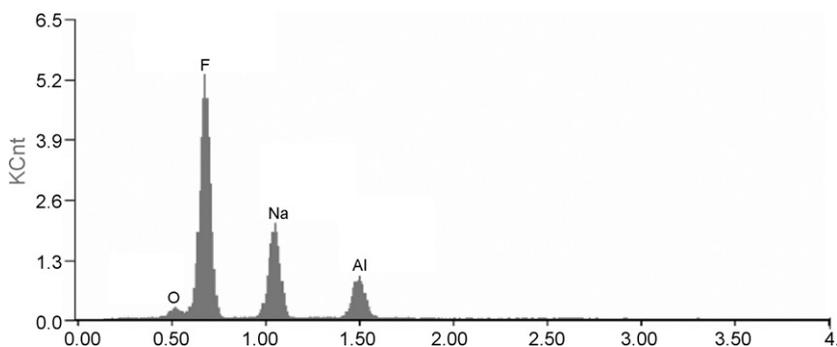


Fig. 7. Energy dispersion spectrum of the sludge produced in the electrochemical process.

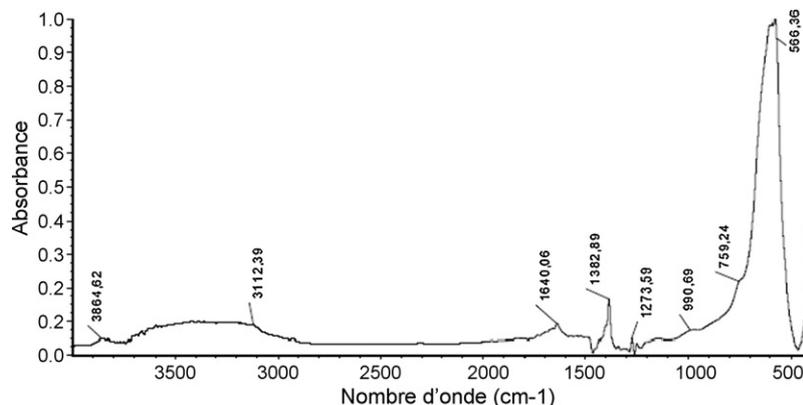


Fig. 8. FT-IR spectrum of the sludge produced in the electrochemical process.

3.4.3. Fourier transform infrared spectroscopy

According to Fig. 8, infrared analysis of aluminium electrode by-product showed two bands at 3864 and 3112 cm^{-1} which correspond most likely to O–H stretching vibrations, that at 1640 cm^{-1} to hydroxyl bending and $\gamma'(\text{OH})$ water bending vibration or overtones of hydroxyl bending. Al–O–H bending is represented by the band at 990 cm^{-1} , that at 1382 cm^{-1} to Al–H stretching, and 1273 cm^{-1} represents the characteristic stretching bands of Al=O. The band at 566 cm^{-1} may be ascribed to the stretching of Al–OH.

4. Conclusion

The EC method was successfully used in treating solutions containing fluoride. This electrochemical technique has been applied to produce Al^{3+} with an aluminium anode.

The experimental results showed that the quality of EC treated solution depends on the amount of coagulant produced which is closely dependant on applied potential and electrolysis time.

The addition of supporting electrolyte has a positive effect on fluoride removal. It can also cause the raising of the electrical conductivity of the water leading to less passing current through the circuit.

XRD pattern shows several peaks which were attributed to aluminium fluoride complexes.

From XRD, and FT-IR analysis of the Al electrode sludge, it is concluded that the chemical speciation of the by-products can be mostly aluminium hydroxide and/or aluminium oxyhydroxides.

XRD spectrum and SEM photographs demonstrated amorphous phase and very fine structure for aluminium hydroxide/oxyhydroxides.

The existence of the fluoride on the produced sludge was proved experimentally with the help of EDAX, indicating that the aluminium generated by the electrolysis forms complexes with the fluoride ions.

References

- [1] G.E. McGuire, Semiconductor Materials Process Technology Handbook, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1988.
- [2] C. Jane Huang, J.C. Liu, Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Water Res.* 33 (1999) 3403–3412.
- [3] T.C. Chuang, C.J. Huang, J.C. Liu, Treatment of semiconductor wastewater by dissolved air flotation, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 974–980.
- [4] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, H. Mahmoudi, Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride–sludge characteristics–operating cost, *Desalination* 223 (2008) 134–142.
- [5] M. Islam, R.K. Patel, Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 303–310.
- [6] X.M. Chen, G.H. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 19 (2000) 65–76.
- [7] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117–125.
- [8] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 207–213.
- [9] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes, *Water Res.* 37 (2003) 4513–4523.
- [10] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 472–476.
- [11] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrode, *Water Res.* 32 (1998) 1604–1612.
- [12] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat, Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 113–119.
- [13] Q. Zuo, X. Chen, W. Li, G. Chen, Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 452–457.
- [14] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater. B* 114 (2004) 199–210.
- [15] A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton, Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., APHA, Washington, DC, 1992.
- [16] N. Daneshvar, A.R. Khataee, N. Djafarzadeh, The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolorization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1788–1795.
- [17] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard, 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 (2007) 566–572.
- [18] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, S. Kooshaiian, Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes Pigments* 74 (2007) 249–257.
- [19] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 153–162.
- [20] J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 220–231.