

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Génie de l'environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

DEFLUORURATION DES EAUX DU SUD ALGERIEN PAR
ELECTROLYSE EN UTILISANT UN ELECTROLYSEUR A
ELECTRODES BIPOLAIRES COMBINE A UN DECANTEUR

Proposé par : *N. MAMERI* Etudié par : *T. SADAT* Dirigé par : *N. MAMERI*

PROMOTION

1998

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

DEFLUORURATION DES EAUX DU SUD ALGERIEN PAR
ELECTROLYSE EN UTILISANT UN ELECTROLYSEUR A
ELECTRODES BIPOLAIRES COMBINE A UN DECANTEUR

Proposé par : *N. MAMERI* Etudié par : *T. SADAT* Dirigé par : *N. MAMERI*

PROMOTION

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

- *A ma très chère mère*
- *A mes deux frères Mohamed et Lahcen.*
- *A toutes mes soeurs*
- *A tous mes amis*
- *A toute ma famille et tous ceux qui me sont chers.*

REMERCIEMENTS

-Que Monsieur N. MAMERI trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir aidé sincèrement dans l'élaboration de ce projet.

De même, je remercie Monsieur A. MEZIGHI pour sa précieuse aide et ses encouragements.

Je remercie également Melle CHERIDE pour son aide.

Que Monsieur M. DEROUICHE reçoit mes remerciements pour son aide et ses encouragements.

Je remercie aussi Monsieur A. NAMANE d'avoir accepté la présidence du Jury;

Et j'exprime mes vifs remerciements à tous les membres de Jury qui ont accepté de juger ce travail.

Enfin, je ne peux manquer de remercier sincèrement Monsieur NOUAR et Mahfoud pour leur aide et sympathie.

Abreviations

$[F]_0$: Concentration initiale du fluor (moles/l)

$[F]$: Concentration du fluor

t : Temps de traitement (min)

t_s : Temps de traitement nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l (min)

U : Tension appliquée entre les électrodes extrêmes (volts)

V : Volume traité (m^3)

T : Température (°C)

S : Surface totale des électrodes (m^2)

Q : Débit d'eau (l/h)

d : Distance inter-électrodes (cm)

i : Densité du courant (A/m^2)

I_{im} : Intensité du courant imposé (A)

I : Intensité du courant effectivement utilisé pour l'électrolyse (A)

R_c : Rendement chimique

R_f : Rendement faradique

K : Constante de migration

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE I : | |
| Généralités sur le fluor | |
| 1-1- Le fluor dans la nature..... | 3 |
| 1-2- Effets biologiques des fluorures..... | 4 |
| 1-3- Limites recommandées d'ions fluorures dans l'eau de boisson..... | 5 |
| CHAPITRE II : | |
| Problème de l'excès en fluor dans les eaux du sud Algérien. | |
| II-1-La fluorose en Algérie..... | 6 |
| II-2-Ressources en eau du sahara septentrional..... | 6 |
| II-3-Exploitation des eaux..... | 8 |
| II-4-Caractéristiques chimiques et physico-chimique des eaux du sahara septentrional..... | 9 |
| II-5-L'origine de fluor des eaux du sud Algérien..... | 10 |
| CHAPITRE III : | |
| Méthodes de defluoruration des eaux | |
| III-1-Elimination par précipitation..... | 14 |
| -Précipitation avec le calcium. | |
| -Coagulation à l'alun. | |
| -Coagulation-Floculation au sulfate d'alumine et sel de fer . | |
| III-2-Elimination du fluorure par échange d'ions..... | 16 |
| -Phosphates tricalciques. | |
| -Alumine activée. | |
| -Résine synthétique. | |
| -Charbon actif. | |

| | |
|---|-----|
| III-3-Autres procédés de traitements..... | 183 |
| -Défluoruration par osmose inverse. | |
| -Défluoruration par électrodialyse | |
| -Défluoruration par électrolyse. | |

CHAPITRE IV :

Généralités sur l'électrolyse

| | |
|--|----|
| IV-1-Définition d'une électrode bipolaire..... | 19 |
| IV-2-Rendement d'électrolyse | 20 |
| IV-3-Courbe intensité-potentiel | 21 |

CHAPITRE V :

Partie expérimentale .

| | |
|---|----|
| -Introduction..... | 24 |
| V-1-Réactions chimiques accompagnant l'électrolyse d'une eau fluorée en utilisant..... | 25 |
| les électrodes en aluminium pur..... | |
| V-2-Dosage du fluor..... | 27 |
| V-3-Défluoruration en discontinue..... | 32 |
| V-3-1-Techniques expérimentales..... | 32 |
| V-3-2 Résultats expérimentaux et interprétations..... | 36 |
| V-3-2-1-Influence de la densité du courant..... | 37 |
| V-3-2-2-Influence du rapport S/V | 49 |
| V-3-2-3-Influence de la température..... | 53 |
| V-3-2-4-Evolution du PH..... | 54 |
| V-4-Défluoruration en continue..... | 57 |
| V-4-1-Techniques expérimentales..... | 57 |
| V-4-2-Résultats expérimentaux et interprétations | 58 |
| V-4-3-Bilan économique..... | 63 |

| | |
|--------------------------|----|
| CONCLUSION GENERALE..... | 65 |
|--------------------------|----|

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

Sur le plan mondial, la demande en eau potable de bonne qualité est de plus en plus forte. En effet, la population augmente rapidement et les besoins en eau de l'industrie et de l'agriculture sont de plus en plus élevés.

Pour satisfaire cette demande on doit disposer d'eaux d'origine diverses :

Pluies, eau superficielle et les eaux souterraines. Cependant, la qualité chimique des eaux est en relation directe avec la constitution géologique et les caractéristiques physico chimiques des sols avec lesquels elles sont en contact.

Par conséquent, leur qualités sanitaires sont fonction des substances minérales ou organiques qu'elles véhiculent à l'organisme.

De nombreuses substances minérales sont indispensables au maintien de la vie et de la santé : calcium, phosphate, magnésium, sodium, fluor, ...

Cependant, l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux sont dominés par la fluorose qui concerne toute la région du Sahara septentrional. En effet, de très nombreux cas de fluorose ont été décelés parmi les habitants de cette région. Pour cela, plusieurs études de traitements des eaux ont été entamées ces dernières années vers ce problème crucial, et cela dans le but de rechercher le procédé de défluoruration le plus économique et le plus efficace pour ces eaux, vu que l'efficacité de chaque méthode de défluoruration dépend des caractéristiques chimiques et physiques des eaux traitées.

Par ailleurs, au cours de ce travail nous avons opté pour la défluoruration électrolytique en utilisant un électrolyseur lamellaire à électrodes bipolaires.

Nous avons consacré les quatre premiers chapitres à l'étude

bibliographique dans laquelle on a développé : les effets biologiques du fluor, les qualités des eaux du Sud algérien, les différentes méthodes de défluoruration, et enfin, un petit chapitre sur certaines notions d'électrolyse dont on a défini le principe de fonctionnement de l'électrolyseur à électrodes bipolaires.

La partie expérimentale a été réalisée en deux étapes, au cours de la première étape, nous avons étudié en mode discontinu l'effet de certains paramètres, telles la densité de courant, la température, la surface des électrodes, affectant ce procédé de traitement.

Au cours de la deuxième étape, nous avons mis en oeuvre une défluoruration en continu en appliquant les valeurs optimales déterminées en mode discontinu.

ANNEXE TECHNIQUE

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I GENERALITE SUR LE FLUOR

I- 1- Le fluor dans la nature :

Le fluor est le dix-septième élément le plus abondant de la lithosphère, il se trouve naturellement à l'état de trace dans l'environnement de l'homme et participe pour 0,08 % à la constitution de la croûte terrestre solide. Du fait de sa très grande électronégativité, le fluor n'existe pratiquement jamais à l'état libre dans la nature mais sous forme de fluorures. On le rencontre surtout sous forme de fluorine (Ca F_2), de cryolithe naturelle ($\text{Na}_3 \text{AlF}_6$) et d'apatite de fluor $\left[(\text{PO}_4)_3 \text{Ca}_5 (\text{F}, \text{Cl}) \right]^3$ qui se trouve dans les énormes dépôts de phosphates minéraux au phospharites. Parmi les minéraux plus rares de fluor, on trouve quelques silicates telque le topaze $\text{Al}_2 \text{SiO}_5 (\text{F}, \text{OH})_2$, la lépidolite et d'autres.

Les caractéristiques physico chimiques de certains sols favorisent la dissolution des minéraux qui contiennent du fluor. Dans ces sols, on retrouve ainsi des concentrations d'ions fluorures élevées.

Il est fréquent aussi de trouver les ions fluorures dans les sources d'approvisionnement en eau. Le tableau suivant montre la teneur en fluor de certains minéraux fluorés :

| Mineraux | % de fluor en poids |
|------------|---------------------|
| Fluorine | 48 |
| Topaze | 13-20 |
| Apatite | 3-4 |
| Titanite | 0,1-0,5 |
| Tourmaline | 0,05-1,3 |
| Biomaline | 0,05-0,3 |

I -2- Effets biologiques des fluorures

C'est après une longue période de recherche que CHARCHILL Smith en 1931, puis DEAN en 1935 (11), étaient amenés à constater que l'affection dentaire appelée "Email tachetée." Se manifestait chez les populations s'alimentant avec des eaux à forte teneur en fluorures, les aliments constituent également une source importante de fluor, c'est le cas, par exemple, des dattes, de thé, des fruits et légumes...etc.

En effet, la consommation continue des fluorures peut être soit bénéfique, soit nuisible en fonction de la dose absorbée quotidiennement. Les fluorures transportés par les vaisseaux sanguins sont très rapidement captés par les tissus calcifiés dont principalement l'os et l'email dentaire.

I- 2-1- Effets bénéfiques des fluorures :

De nombreuses enquêtes épidémiologiques réalisées sur l'homme ont montré que la consommation d'une eau dont la concentration est environ 1 mg/l, contribue à renforcer l'email des dents. Les ions fluorures se déposent dans l'email et forment de nouveaux composés chimiques qui résistent bien aux attaques des bactéries responsables de la carie dentaire (8).

I- 2-2- Fluorose dentaire :

L'eau dont la concentration d'ions fluorures est supérieure à 1,5 mg/l favorise la fluorose dentaire, les ions fluorures attaquent la structure de l'email au cours de sa formation et entraînent l'apparition d'une hypoplasie endémique connue sous le nom d'email tacheté. "ou DARMOUS en Algérie". Une eau dont la concentration est supérieure à 5 mg/l peut provoquer des piqures de l'email des dents, et même entraîner la perte de ces dernières (8).

I-2-3- Fluorose osseuse :

La fluorose osseuse se manifeste au bout d'un certain nombre d'années chez des personnes ayant ingéré quotidiennement des doses de fluorures supérieures ou égales à 4-6 mg/l.

La fluorose osseuse est caractérisée par :

- Une hypercalcification des os, des tendons et des articulations,
- Une augmentation de la densité des os décelables par radiographie,
- La structure des os tend à s'épaissir réduisant ainsi le volume de la moelle et affectant la production des cellules rouges du sang,
- Et des troubles métaboliques divers (4).

I-3- Les concentrations limites recommandées d'ions fluorures pour l'eau de boissons .

La consommation d'eau de boisson est fonction de la température ambiante. La consommation est en moyenne de 2 à 3 l/j, mais dans les régions chaudes et sèches selon les saisons et le type d'activité, elle peut s'élever à 7 et 8 l/j, les limites recommandées sont, par conséquent, variables.

Le tableau N°=1 présente les concentrations limites en fonction des moyennes annuelles des températures maximales quotidiennes.

| Moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes | Limite inférieure | limite supérieur |
|--|-------------------|------------------|
| | | |
| 10.0-12.0 | 0,9 | 1,7 |
| 12.1-14.6 | 0,8 | 1,5 |
| 14.7-17.6 | 0,8 | 1,3 |
| 17.7-21.4 | 0,7 | 1,2 |
| 21.5-26.2 | 0,7 | 1,0 |
| 26.3-32.6 | 0,6 | 0,8 |

Tableau n°1

Source : O. M. S (13)

Les concentrations limites en fonction des moyennes annuelles des températures maximale quotidiennes.

II- Problèmes de l'excès en fluor dans les eaux du sud Algérien

II- La fluorose en Algérie :

La fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara septentrional, elle a été signalée par Vincent de l'Institut Pasteur en 1936 (5). Depuis, quelques études ont été entreprises et leurs statistiques bien que raes et incomplètes donnent cependant une idée éloquente de l'endemie dans le Sud d'Algérien. D'après une enquête de l'Institut de stomatologie et de chirurgie dentaire d'Alger (1966) : 75 % de la population d'El oued est porteuse de Darmous et 98 % des villageois du souf en sont atteints.

Par ailleurs, une enquête de l'E N S P (Institut National de Santé Publique) en 1980 a donné les résultats suivant

| Ville | Taux d'atteinte de la population par la fluorose |
|------------|--|
| Ourgla | 44 % |
| El-Meghair | 45 % |
| Djemaa | 36 % |
| El-Oued | 20 % |
| Tougourt | 18 % |
| Ghardaia | 1,3 % |
| El-Golea | 2,5 % |
| Laghouat | 3,2 % |

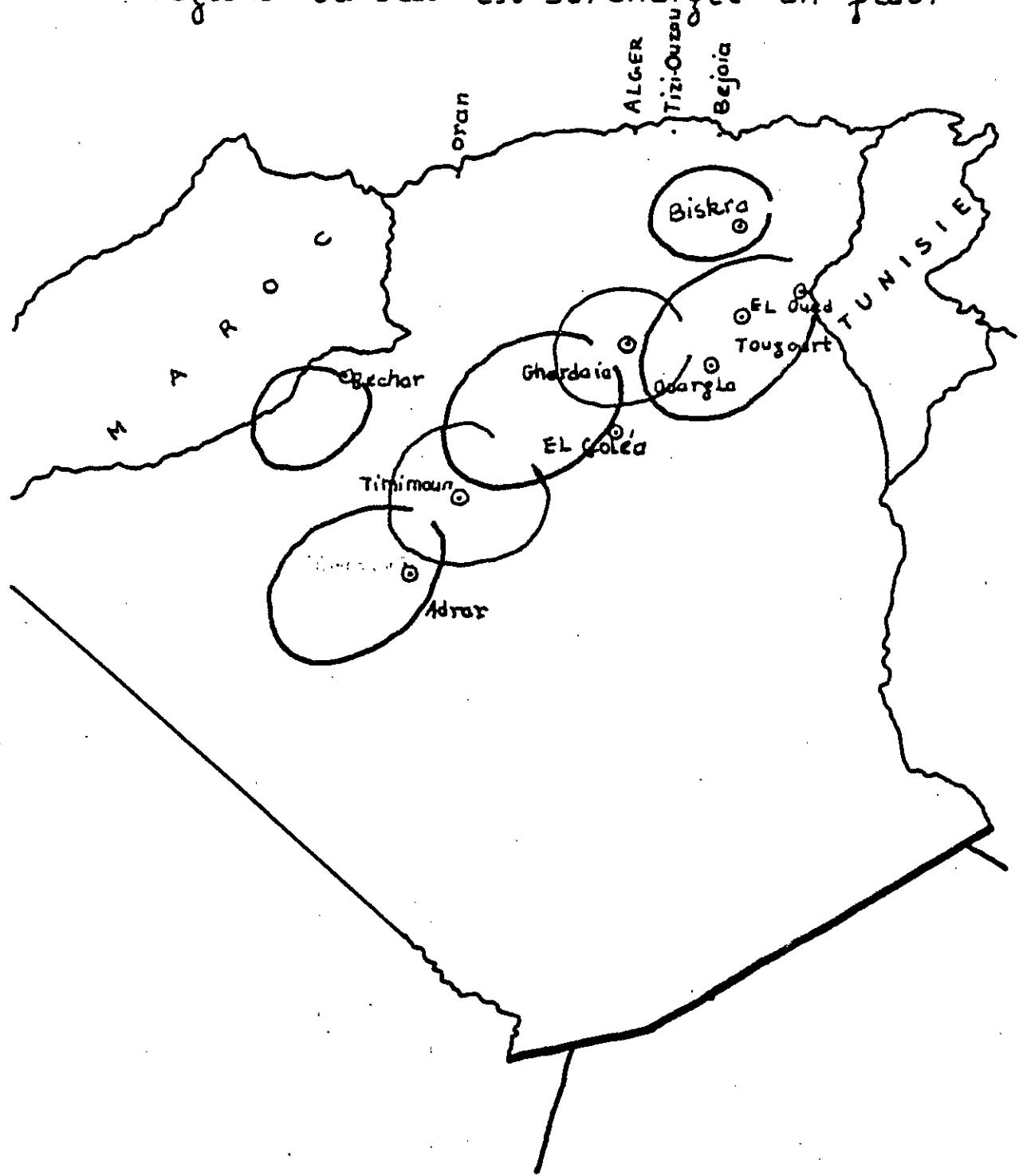
I-2- Ressources en eau du Sahara septentrional :

Le Sahara septentrional possède d'abondantes ressources en eaux souterraines, les plus importantes sont constituées principalement par la nappe continentale intercalaire (C.I) et la nappe du complexe terminale (C.T).

II-2-1- Nappe continentale intercalaire : (C.I) :

Cette formation contient le plus important aquifère du Sahara,

Les régions où l'eau est surchargée en fluor



Source : A. Aroua (4).

elle couvre la majorité du territoire saharien septentrional 600.000 Km², 250 à 1000 m d'épaisseur. La quantité d'eau mobilisable par an est 300 millions de m³. La nappe C.I constitue ainsi la ressource aquifère essentielle de la région accidentale et de la zone orientale, elle est de plus en plus exploitée par des très profonds forages jaillissants dans la régions de Tougourt et Ouargla. La température de l'eau à la sortie des forages est de 50° à 60° C, il est donc nécessaire de refroidir les eaux.

II-2-2- Complexe terminale (C.T) :

Elle couvre également la majeure partie du sahara septentrional. La quantité d'eau mobilisable par an est de 240 millions de m³. Dans le bassin occidental, cette nappe est en liaison étroite avec la nappe sous-jacente du C.I. Et elle ne présente un intérêt comme formation aquifère indépendante que dans le bassin oriental.

On peut distinguer trois types d'aquifères :

- La nappe phreatique : utilisée depuis longtemps pour la boisson et pour l'irrigation des nombreuses oasis.
- La nappe des sables : Très utilisée pour le besoin de l'alimentation en eau potable.
- La nappe de calcaires dont l'utilisation tend à augmenter ces dernières années.

II-3- Exploitation des eaux :

Le tableau N°2 donne un aperçu sur les besoins en eau du sahara septentrional, il illustre d'une part la répartition des prélèvements entre le C.T et le C.I et d'une autre part la quantité importante d'eau destinée à l'agriculture.

L'exploitation se fait par trois types de forages :

- Les "peu profonds" (0 à 300 m) : captent la nappe du C.T au Sud de l'Oued Rhir à Ourgla et la nappe du C.I sur sa bordure dans la région d'El Golea et d'In Salah.
- Les "profonds" (600 à 1500 m) captent la nappe du C.I dans le bas Sahara.
- Les "moyennement profonds" (300 à 600 m) captent la nappe du C.T au Nord de l'Oued Rhir et la nappe du C.I dans le M'zab.

II- 4- Caracteristiques chimiques et physico-chimiques des eaux du Sahara septentrional :

La nature chimique des eaux varie suivant les nappes et les régions. Mais elles sont toutes de type sulfato-chlorurées. En plus des teneurs élevées en fluorures supérieures dans la plus part des cas à la concentration maximale admissible, un autre problème important est celui de la minéralisation excessive.

II-4-1- Fluor :

A travers les tableaux N°=3 et 4 nous pouvons constater que les eaux du Sud présentent des taux en fluor dépassant dans la plus part des cas la concentration maximale admissible, qui pour ces régions, se situerait entre 0,8 et 1 mg/l selon les normes de l' O M S (tableau N°=1).

Les taux les plus élevés s'observent pour la région de Tamellaht (Touggourt).

On constate aussi que les eaux du C.I sont de meilleure qualité que celles des nappes superficielles (nappes phréatique et nappes sables) et montrent des teneurs en fluor peu élevées et même parfois conformes aux normes.

II-4-2- Minéralisation totale :

L'analyse de l'eau (tableau N°3 et 4) dans les mêmes régions concernés par le fluor montre aussi une surcharge par d'autres sels notamment le calcium et le magnésium. La même remarque est à faire que dans le cas de fluor en ce qui concerne la minéralisation totale, les eaux de C.I ont une minéralisation plus faible que celle de complexe terminale.

II-4-3- Dureté :

La dureté exprime globalement la concentration en sels de calcium et de magnésium. Les valeurs du T.H (titre hydrométrique) de la plus part des régions figurées dans les tableaux N°3 et 4 sont supérieures ou avoisinantes de 100°F (degré Français) .
Donc l'eau du Sud est entartrante et corrosive.

II-4-4- PH - CO₂ libre :

Le PH des eaux du Sud varie en moyenne entre 7 et 8. Ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre.

Le dégagement de CO₂ après détente à l'air libre provoque un déséquilibre carbonique aboutissant à la précipitation de carbonate de calcium du fait que le calcium se trouve en forte teneur dans ces eaux.

II-4-5- Les températures : D'après le tableau N°=3 on constate que les températures de C.T sont en général inférieures à 30°. Par contre les températures des eaux de C.I atteignent 51°C. De ce fait elle nécessite un refroidissement.

II-5- L'origine de fluor des eaux du Sahara septentrional :

Les résultats du tableau N°=4 montrent que le taux en fluor évoluent dans l'ensemble, dans le même sens que ceux de la minéralisation totale. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que les mêmes phénomènes pourraient intervenir pour enrichir les eaux de cette région aussi bien du point de vu de la minéralisation totale que du fluor. Ainsi, les phénomènes de dissolution, de précipitation ou d'attaque chimique qui expliquent la présence de la plus part des sels pourraient également expliquer celle du fluor. Les phosphates naturels peuvent renfermer plus de 3 % en fluor. Mais les teneurs faibles en phosphore de la région du Sud ne permettent pas d'attribuer la présence de fluor en excès à celle des phosphates.

$PO_4^{3-} < 0,3$ mg/l dans la région de Tougourt

(6)

$PO_4^{3-} < 1$ mg/l dans la région de souf

Des teneurs élevées en fluor peuvent être rencontrées parmi les roches sédimentaires dans le cas des roches détritiques (sables, argiles, grés) or, dans le sahara oriental, les terrains

principalement rencontrées sont de ce type dans la nappe des sables et cela pourrait impliquer une dissolution du fluor contenu dans les roches détritiques. La présence d'ions sodium augmente considérablement la solubilité de $Ca F_2$, et, d'après Schoeller, les

eaux ayant une concentration en sodium supérieur à $\sqrt{[Ca] / 30}$ peuvent renfermer plus de 1 mg/l de fluor ce qui, si l'on se réfère aux tableaux N°3 et 4 serait le cas de beaucoup d'eaux du sahara septentrional : l'enrichissement des eaux du Sud en fluor peut s'expliquer aussi par l'hypothèse de présence de substance échangeuse d'anions dans les intercalations argileuses.

Tableau N°=2

- Besoins en eau de la région du sahara septentrional. (1970)

| | Débit totaux prélevés pour tous usages (l/s). | | | Débits prélevés pour l'agriculture (L/S) |
|----------|---|------|-------|--|
| | CT | CI | Total | |
| El oued | 260 | - | 260 | 214 |
| Tougourt | 7486 | 752 | 8238 | 8117 |
| Quargla | 755 | 681 | 1436 | 1031 |
| Chardaia | - | 637 | 637 | 606 |
| El goléa | - | 400 | 400 | 313 |
| In salah | - | 1123 | 1123 | 1095 |
| Gourara | - | 887 | 887 | - |
| Touat | - | 2085 | 2085 | - |

Source : projet E.R.E.S.S - UNESCO - 1972

Tableau n° 3 : analyse de quelques échantillons d'eau. [16]

| Localités | Nature de la nappe | Température (°C) | pH | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | T.H. | Na ⁺ | F ⁻ | Minéralisation (mg/l) |
|------------------|--------------------|------------------|------|------------------|------------------|------|-----------------|----------------|-----------------------|
| | | | | (mg/l) | (mg/l) | (°F) | (mg/l) | (mg/l) | |
| OUARGLA | | | | | | | | | |
| Mekhadma* | nappe des sables | 23 | 7.2 | 302 | 131 | 129 | 644 | 1.82 | 3638 |
| Béni-Brahim | | 22 | 7.8 | 322 | 74 | 111 | 584 | 2.1 | 3370 |
| Quargla-village* | | 22 | 7.5 | 204 | 77 | 83 | 430 | 1.48 | 1988 |
| El Habeb | albienne | 51 | 7.3 | 180 | 86 | 81 | 214 | 0.58 | 1531 |
| Quargla 3 pions | albienne | 49 | 7.3 | 172 | 78 | 76 | 262 | 0.62 | 1583 |
| TOUGGOURT | | | | | | | | | |
| El Goug * | nappe des sables | 23 | 7.7 | 296 | 214 | 163 | 603 | 3.08 | 3162 |
| Blidet Amor * | | 22 | 7.2 | 320 | 228 | 175 | 595 | 2.76 | 3138 |
| Sidi Mahdi * | albienne | 48 | 7.3 | 178 | 133 | 100 | 446 | 1.32 | 2294 |
| Ain Sahara | albienne | 51 | 7.2 | 184 | 120 | 96 | 426 | 1.10 | 1984 |
| Moggar * | albienne | 43 | 7.0 | 164 | 130 | 95 | 333 | 0.95 | 1778 |
| SOUF | | | | | | | | | |
| Behima | nappe phréatique | 19 | 7.2 | 652 | 68 | 191 | 598 | 2.92 | 3116 |
| Bagade | | 21 | 7.2 | 484 | 79 | 154 | 575 | 2.85 | 3058 |
| Tiksebt | | 31 | 7.8 | 267 | 113 | 114 | 529 | 1.91 | 2812 |
| El Qued * | nappe des sables | 29 | 7.6 | 276 | 125 | 121 | 558 | 1.92 | 2932 |
| El Qued ** | | | 10.7 | | | 73 | | 0.63 | 2792 |

Source : Mme Samia ACHOUR : la qualité des eaux du Sahara Septentrional.

* : Alimentation en eau potable.

** : Après traitement à la chaux.

Tableau n° 4 : Analyse chimique des eaux de la région de Touggourt. [9]

| Point d'eau | Na ⁺ (meq/l) | K ⁺ (meq/l) | Ca ²⁺ (meq/l) | Mg ²⁺ (meq/l) | Cl ⁻ (meq/l) | (SO ₄) ²⁻ (meq/l) | HCO ₃ ⁻ (meq/l) | NO ₃ ⁻ (meq/l) | F ⁻ (mg/l) | Minéralisat- ion (mg/l) | pH | T.H. |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---|--|---|--------------------------|----------------------------|-----|------|
| Tamellaht A.E.P. | 18.17 | 0.92 | 16.5 | 18.33 | 18.16 | 31.77 | 2.2 | 0.22 | 5.28 | 3286 | 7.3 | 174 |
| El Goug A.E.P. | 17.30 | 1.23 | 14.8 | 17.83 | 28.16 | 20.62 | 2.3 | 0.21 | 3.08 | 3224 | 7.7 | 163 |
| Forage albien | 13.82 | 1.08 | 9.8 | 10.0 | 18.73 | 13.81 | 2.6 | 0.06 | 2.96 | 3162 | 7.0 | 99 |
| Blidet Amor A.E.P. | 15.75 | 0.02 | 16 | 19.0 | 25.01 | 24.27 | 2.0 | 0.21 | 2.76 | 3106 | 7.2 | 175 |
| Sidi Mahdi (albien) | 16.60 | 1.08 | 8.7 | 10.33 | 20.84 | 13.70 | 2.2 | 0.11 | 1.76 | 2294 | 7.3 | 95 |
| Sidi Mahdi II (albien) | 19.17 | 1.05 | 8.9 | 10.91 | 24.30 | 13.54 | 2.4 | 0.09 | 1.32 | 2170 | 7.3 | 99 |
| Aïn Sahara (albien) | 11.3 | 0.97 | 8.7 | 10.50 | 14.36 | 14.85 | 2.5 | 0.08 | 1.04 | 1798 | 7.2 | 96 |
| Hoggar A.E.P. | 9.35 | 0.97 | 8.2 | 10.83 | 13.38 | 13.18 | 2.83 | 0.08 | 0.95 | 1798 | 7.0 | 95 |

Source : laboratoire de chimie des eaux (D.E.M.R.H.), Janvier 1982.

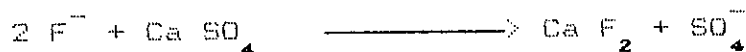
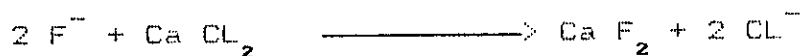
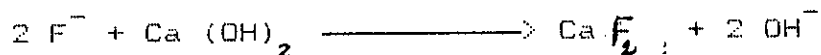
Les eaux destinées à la consommation, dont la concentration en ions fluorures est élevée doivent subir une defluoruration partielle pour respecter les normes de potabilité et éviter les effets néfastes sur la santé.

Pour ce faire de nombreuses techniques sont développées et d'autres sont en cours d'étude. Les méthodes connues jusqu'à nos jours se subdivisent en trois grands groupes : Méthodes de précipitation, méthodes d'adsorption et autres méthodes telles : l'électrolyse, l'électrodialyse et l'osmose inverse.

III-1- Elimination par précipitation :

III-1- Précipitation avec le calcium :

On peut faire précipiter le fluor sous forme de fluorure de calcium en ajoutant des sels de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCl_2



Théoriquement la quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de CaF_2 . La source de calcium habituellement employée est la chaux, l'ajustement du pH par addition simultanée d'acide augmente le rendement d'élimination. Benefield et al (1982) ont développé la relation donnant la concentration résiduelle d'ions fluorures en fonction de pH et de la concentration résiduelle d'ions calcium (Ca^{2+}).

$$[\text{F}^-] = \left[\frac{10^{-10,4}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} \left\{ 1 + 10 [\text{Ca}^{2+}] + 1500 [\text{H}^+] + 5850 \left[\frac{10^{-10,4}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} * [\text{H}^+] \right\}$$

Toutes les concentrations sont exprimées en mg/l.

BORUFF a montré en 1934 qu'un adoucissement par précipitation à la chaux d'une eau contenant des concentrations élevées de magnésium s'accompagnait d'une élimination simultanée des ions fluorures. Ceux-ci sont en effet adsorbés sur l'hydroxyde de magnésium ($\text{mg}(\text{OH})_2$) lors de la précipitation du magnésium.

Culp et STOL TENBERG (1958) ont précisé que la réduction des fluorures est fonction de la quantité de magnésium ajoutée. (8)

$$[\text{F}^-]_{\text{in}} - [\text{F}^-]_{\text{res}} = 0,0346 [\text{F}^-]_{\text{in}} \sqrt{\text{mg}^{2+}}$$

$[\text{F}^-]_{\text{in}}$: Concentration initiale d'ions fluorures.

$[\text{F}^-]_{\text{res}}$: Concentration résultante d'ions fluorures.

$[\text{mg}^{2+}]$: Concentration initiale de magnésium nécessaire (mg/l de Ca CO_3).

III-1-2- La coagulation à l'alun :

L'alun est l'un des premiers produits chimiques qui a été utilisé dans le domaine de défluoruration des eaux.

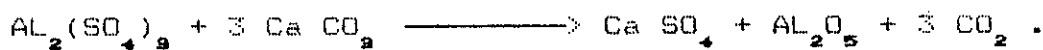
Une fois ajouté à l'eau, l'alun réagit avec l'alcalinité pour produire un précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{AL}(\text{OH})_3$ (8).



D'après ROBOSKI et MILLER les fluorures sont adsorbées sur l'hydroxyde d'aluminium précipité. (12).

III-1-3- Sulfaté d'Alumine - sel de fer

La coagulation-floculation au sulfate d'alumine permet de réduire la teneur en fluor dans les eaux. En effet, l'action de sulfate d'alumine sur les sels calcaires de l'eau provoque la réduction notable des matières organiques, les matières en suspension et aussi les fluorures.



Selon Degremont, l'emploi de sulfate d'alumine est efficace à condition d'utiliser une dose très élevée, de 150 à 300 g/m³ selon les cas.

Les sels ferreux ou ferriques sont aussi utilisés dans certains cas comme coagulants.

II-2- Elimination des fluorures par échangeurs d'ions et adsorbants :

II-2-1- Phosphates tricalciques :

Il a été remarqué depuis longtemps que le fluor avait une certaine affinité pour les phosphates tricalciques. On retrouve en effet toujours des concentrations notables de fluor dans les phosphates naturels comme les apatites et les phosphorites, aussi bien que dans les os.

Les produits utilisés comme colonne échangeuse d'ions sont les centres d'os et les phosphates tricalciques synthétiques.

Lors de passage de l'eau fluorée à travers la colonne de traitement il se produit un échange entre l'ions carbonate de l'apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca CO}_3$) et les fluorures pour produire le fluorapatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca F}_2$ insoluble dans l'eau.

La régénération des adsorbants se fait par la soude caustique et l'acide chlorhydrique ou phosphorique.

II-2-2- Alumine activée :

BORUFF, puis Fink et Lindsay, ont été les premiers à étudier au début des années 1930 les propriétés défluorurantes de l'alumine activée (16). Depuis, de nombreuses publications ont mis en évidence les avantages de l'alumine activée sur les autres procédés de défluorurations quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluor. L'alumine activée est constituée à 92% de AL_2O_3 . Ce produit très apprécié pour ses propriétés dessicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire

très poreux.

L'alumine activée a l'affinité de fixer les ions fluorures par adsorption, sa capacité d'adsorption est influencée par les paramètres suivants :

* Granulométrie du matériau filtrant.

* La capacité de fixation des fluorures sur l'alumine augmente quand la granulométrie du matériau utilisé diminue.

* Concentration initiale en fluor :

La capacité de fixation augmente quand la teneur initiale en fluorure de l'eau à traiter est élevée.

* Alcalinité de l'eau brute :

La capacité de fixation diminue lorsque le TAC de l'eau à traiter augmente car les bicarbonates entrent en compétition avec les fluorures sur les sites d'adsorption de l'alumine.

* PH de traitement :

La rétention des fluorures est plus grande à PH acide, l'optimum se situant à PH = 5,5 cette propriété s'explique par une compétition des ions OH^- et des HCO_3^- avec les ions F^- sur les sites d'adsorption.

La régénération de l'alumine peut se faire par la soude, sulfate d'alumine ou par l'aluminate de soude.

III-2-3- Résines synthétiques :

Les résines anioniques fortes disponibles sur le marché ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis de l'ions fluorure par rapport à la salinité initiale de l'eau à traiter. Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de résines selectives à l'ion fluorure. (18).

III-2-4- Charbon actif :

L'élimination des fluorures par adsorption sur la charbon actif ne donne de bon résultats qu'à PH très acide (PH ~ 5), (11).

III-3- Autres procédés de traitement :

III-3-1- Défluoruration par osmose inverse :

L'osmose inverse est une opération consistant en un transfert

de solvant à travers une membrane semi-perméable, sous l'action d'une pression extérieure supérieure à la pression osmotique de la solution à concentrer.

Les membranes dites osmotiques sont perméables à l'eau pure mais constituent des barrières infranchissables pour les corps dissouts à l'état moléculaire ou les particules colloïdales. Si l'ion fluorure doit être éliminé en même temps qu'une minéralisation excessive de l'eau, l'osmose inverse peut représenter un solution spécifique de ce problème particulier. Pour éviter le colmatage des membranes osmotiques, il faut envisager des traitement préliminaires visant à éliminer les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} susceptibles de former des précipités sur les membranes de l'osmoseur. C'est le cas des eaux du Sud algérien caractérisées par une forte minéralisation.(18)

III-3-2- Défluoruration par électrodialyse :

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissouts d'une eau saline par migration à travers des membranes selectives sous l'action d'un champs électrique.

Les membranes intercalées entres les électrodés sont imperméables à l'eau et perméables respectivement aux anions et aux cations. Les pourcentages de dessalement et de défluorurations peuvent être important pour un temps de dessalement prolongé et le potentiel de polarisation stable.

III-3-3- Défluoruration par électrolyse :

La réduction de la teneur en fluor par électrolyse en utilisant les électrodes. En aluminium a été mise au point pour la première fois par LIN MING et ses collaborateurs (19).

Le principe de cette méthode est basé sur la précipitation des fluorures sous forme de complexe AlF_6Na_3 .

Nous sommes intéressés par cette technique et avons proposé d'améliorer cette dernière en utilisant un électrolyseur lamellaire à électrode bipolaire combiné à un décanteur. Nous présentons plus en détail ce processus dans la partie suivante.

CHAPITRE IV

IV- Généralités sur l'électrolyse

IV-1. Définition d'une électrode bipolaire :

Quand une plaque conductrice est intercalée entre deux électrodes de charges opposées, sous l'action du champ électrique, chacune des deux faces de cette plaque va porter des charges opposées à celles de l'électrode d'en face (schéma n°1).

Lors de l'électrolyse cette plaque chargée positivement sur une face et négativement sur une autre va fonctionner comme cathode et anode en même temps, cette électrode est appelée électrode bipolaire .

L'électrolyseur à électrodes bipolaires est réalisé en empilant plusieurs plaques parallèlement l'une à l'autre . Seul le branchement électrique des électrodes extrêmes est alors nécessaire, les électrodes centrales fonctionnent alors en électrodes bipolaires (voir schéma n°2).

Le but de l'utilisation de ce type d'électrolyseur est d'augmenter les rendements d'électrolyse en augmentant la surface totale des électrodes et en opérant avec un dispositif compact.

IV-2. Rendements d'électrolyse :

a) Rendement faradique :

La loi Faraday permet de définir le rendement de courant qui est le rapport de quantité d'électrolyte de composé, ou d'ions déchargés, à la quantité prévue par la loi de Faraday. (23)

Faraday : quantité d'électricité nécessaire pour obtenir un équivalent.

La masse théorique décomposée est :

$$M_{th} = \frac{M}{n} \frac{I_{im} t}{F}$$

M : masse molaire de l'électrolyte

n : valence de l'ion déchargé

Si l'on désigne par I_{im} l'intensité imposée, par I le courant effectivement utilisé pour l'électrolyse, le rendement de courant est :

$$\frac{I}{I_{im}} \quad (\text{en admettant un courant constant})$$

d'une façon générale on a :

$$i = K.C$$

i : densité de courant utilisée pour l'électrolyse

$$i = \frac{I}{S} = K \frac{m}{V}$$

m : quantité de produit électrolysable dans l'électrolyseur.

Le courant I utilisé pour l'électrolyse d'une quantité de produit m est alors :

$$I = K \frac{S}{V} \cdot m$$

Pour que I soit maximum, il faut donc que le produit $K \frac{S}{V}$ soit élevé la valeur de K est fonction de la température et de tous les paramètres physiques augmentant la convection au voisinage de l'électrode. Pour que le rapport $\frac{S}{V}$ soit important l'utilisation d'électrolyseur à électrodes poreuses ou d'électrolyseur lamellaire dont les lamelles sont utilisées comme électrodes bipolaires s'est avérée nécessaire.

b) Rendement chimique :

Le rendement chimique R_c est égal à la quantité de matière électrolysée m sur la quantité totale initiale de matière à électrolyser m_0 . Si le temps d'électrolyse est suffisamment long, on peut obtenir de bons rendements chimiques mais souvent au détriment du rendement faradique.

$$R_c = \frac{m}{m_0}$$

c) Rendement énergétique :

Le rendement énergétique représente le taux de transformation de l'énergie en travail chimique. C'est par conséquent, le rapport de l'énergie théorique W_{th} à l'énergie réelle W , W_{th} étant l'énergie qui serait nécessaire pour effectuer la réaction utilisée si les deux processus d'électrodes étaient rapides et en l'absence de chute ohmique et des réactions

parasites.

Pour un renouvellement faradique donné, le rendement énergétique dépendra de la différence de potentiel appliquée. Cette différence de potentiel est due essentiellement à trois composantes :

- la différence de potentiel E_0 thermodynamique nécessaire à la réaction.
- les surtensions d'électrodes E_s qui dépendent de la nature des produits à électrolyser et de celle des électrodes.
- la chute ohmique RI qui dépend essentiellement de la distance inter-électrodes et de la conductivité de la solution. C'est cette dernière composante qui donne de loin les plus grandes chutes de rendement énergétique. L'énergie perdue est alors dissipée sous forme de chaleur.

$$E_{\text{total}} = E_0 + E_s + RI$$

le rendement énergétique sera égal à

$$R_e = R_f \frac{E_0}{E_{\text{total}}}$$

Pour augmenter le rendement énergétique il faut donc réduire E_{total} en réduisant la distance inter-électrodes.

IV-3. Courbe intensité - potentiel :

La figure n°3 montre la variation de l'intensité du courant en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Si on établit entre deux électrodes A et B une différence de potentiel variable. On constate que l'intensité du courant reste constante et très faible (pratiquement nulle), tant que la différence de potentiel appliquée est inférieure à une certaine valeur E_0 désignée par la différence de potentiel minimale d'électrolyse.

A partir de E_0 l'intensité croît suivant l'équation :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_2 - I}{I}$$

Si on continue à augmenter la différence de potentiel la courbe s'incurve et atteint un palier, l'intensité reste alors constante. Quelque soit l'accroissement de la différence de potentiel appliquée, cet effet est dû au phénomène de diffusion ionique au niveau des électrodes qui se traduit par l'obtention d'un courant limite I_L .

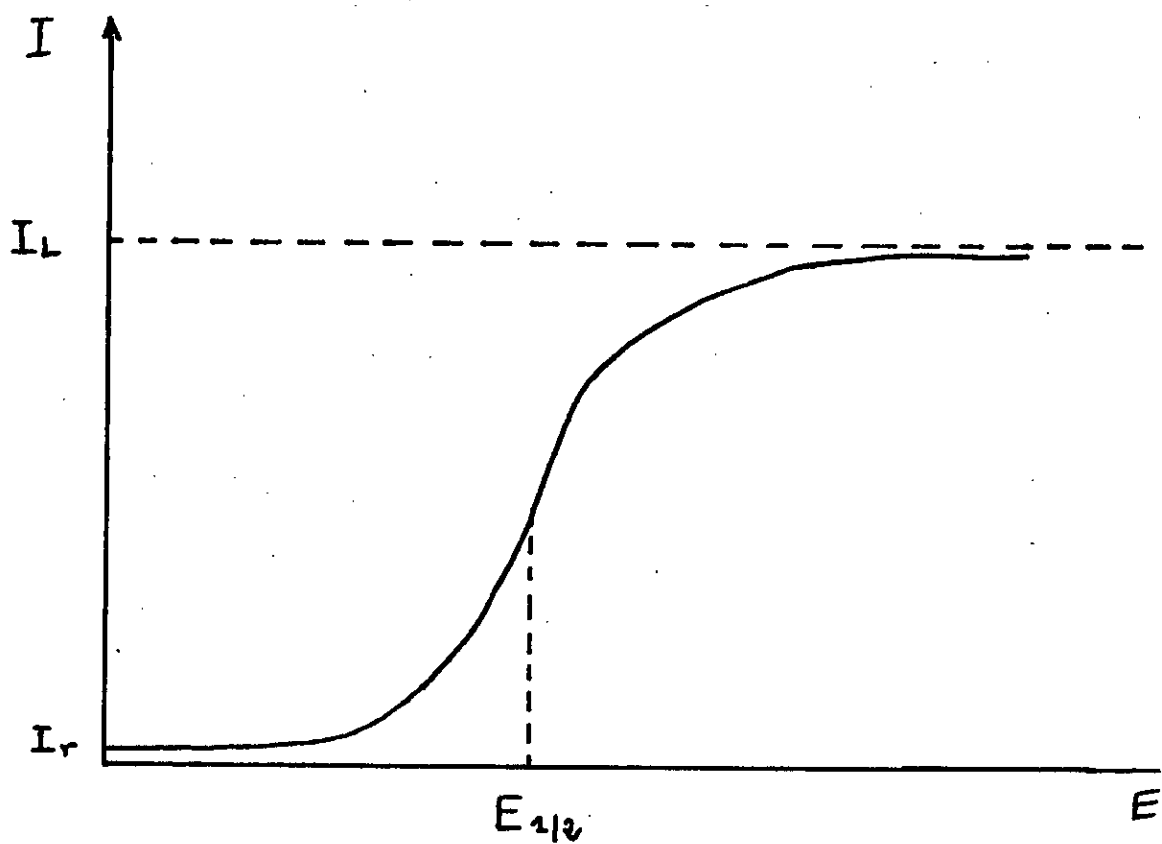
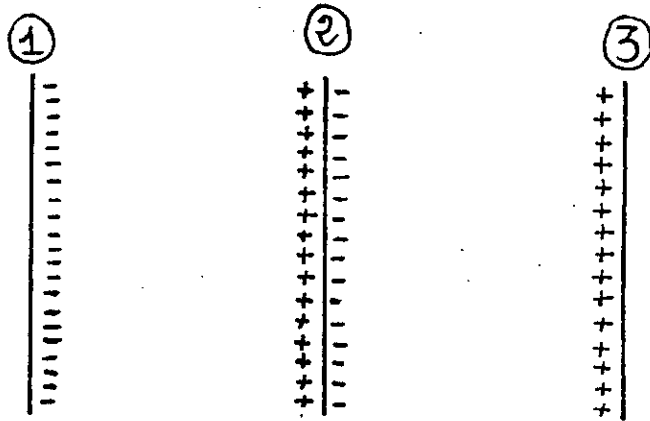


Fig n° 3 : Courbe intensité . potentiel .

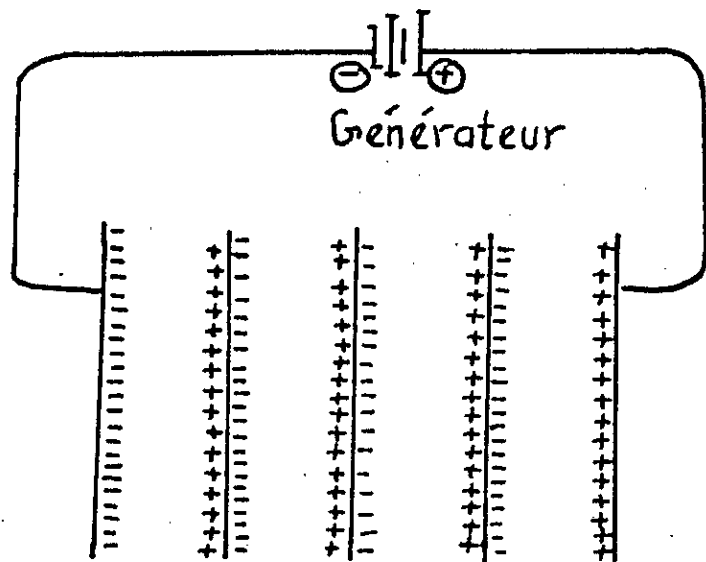
I_r : courant résiduel .

$E_{1/2}$: potentiel de demi vague .



Schema n° 1

- ① : Cathode
- ② : Electrode bipolaire.
- ③ : Anode.



Schema n° 2 : Représentation schématique d'un électrolyseur à électrodes bipolaires

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION :

LE DEVELOPPEMENT DE L'ELECTRICITE

Comme nouvelle source d'énergie, *l'aspect non* polluant qu'elle apporte a permis d'introduire ces dernières années des techniques électrolytiques dans le domaine de traitement des eaux.

Les effets de l'énergie électrique sur les impuretés peuvent être directs ou indirects.

Les effets directs ne sont en général sensibles que sur les impuretés de faibles dimensions : ions ou petites molécules (24).

Par effet indirect, c'est à dire par génération électrolytique d'un produit traitant, il est possible d'agir sur d'autres particules : grosses molécules, matières en suspension, bactéries (24).

Par ailleurs, au cours de cette partie on se propose d'effectuer des essais de défluoruration d'une eau synthétique par électrolyse en utilisant un électrolyseur lamellaire à électrodes bipolaires.

L'eau synthétique traitée est similaire à celle de la région de tamelaht (Touggourt) présentant une forte teneur en fluor (voir annexe).

Afin d'optimiser ce procédé de traitement nous allons effectuer les essais de défluoruration en deux étapes.

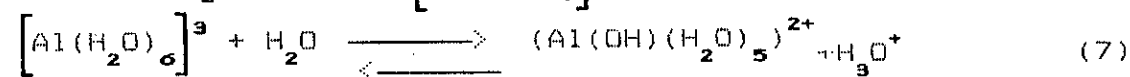
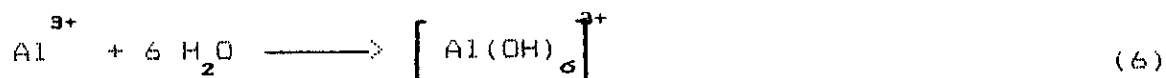
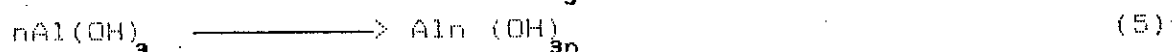
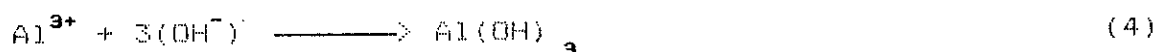
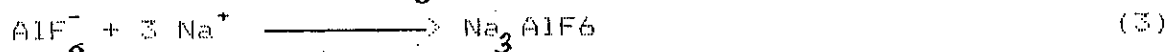
au cours de la première étape nous optenons pour la défluoruration en discontinu et cela pour étudier l'effet de certains paramètres qui affectent ce procédé, à savoir, la densité du courant, la température et la surface des électrodes.

Après optimisation de ces paramètres, c'est la défluoruration en continue qui sera mise en oeuvre dans une deuxième étape.

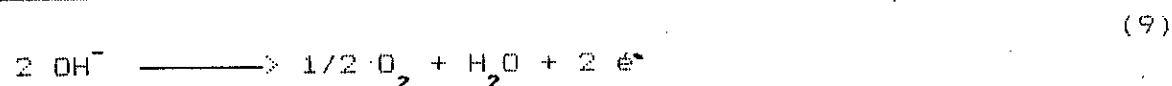
I Réactions chimiques accompagnant l'électrolyse d'une eau fluorée en utilisant des électrodes en aluminium pur:

l'utilisation de plaques pures en aluminium comme électrodes dans l'électrolyse d'une eau fluorée donné naissance, suivant certains auteurs (19,22) aux réactions électrochimiques suivantes :

1/ Réactions à l'anode :

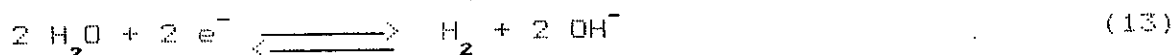
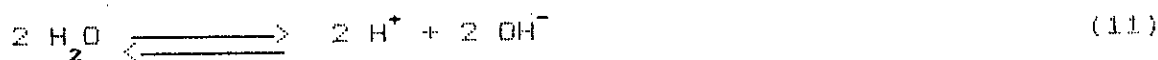


Réactions secondaires :



2/ Réactions à la cathode :

Au niveau de la cathode il ya dégagement d'hydrogène suivant la réaction :



Certaines réactions au niveau des cathodes peuvent conduire à l'entartrage de ces dernières par dépôt de CaCO_3 et de MgCO_3 :



↓

Dans ce cas, les chutes ohmiques augmentent et le rendement énergétique par contre diminue.

Les inversions du sens du courant permettent d'éviter ce problème.

3/ Processus d'élimination du fluor :

Les ions fluorures sont éliminés lors de l'électrolyse par deux processus : (22)

a/ Par la formation du complexe Na_3AlF_6 :

La cryotithe (Na_3AlF_6) formée suivant la réaction (3) est peu soluble dans l'eau et décante facilement. Cependant la formation de ce complexe est conditionnée par le PH de la solution. (19)

Il en résulte qu'en milieu basique les ions F^- sont concurrenciés par les ions OH^- pour former un complexe avec l'aluminium c'est les réactions (4) et (5) qui sont favorisées. (19).

En milieu très acide ($\text{PH} < 4$) l'aluminium prend la forme de Al^{3+} sans aucune précipitation. (19).

La formation de Na_3AlF_6 est favorisée à $\text{PH } 5,5 - 7,0$. (19).

b/ Par adsorption sur les hydroxydes d'aluminium :

Les hydroxydes d'aluminium formés lors de l'électrolyse s'agglomèrent et tendent à former de longues chaînes suivant la réaction (5) et (8)

Réaction décantables les ions fluorures par adsorption physique et chimique et ils seront soutirés du fond du décanteur sous forme de boue.

II- DOSAGE DU FLUOR

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son caractère fortement électronégatif.

La méthode la plus utilisée est le dosage par électrode ionique spécifique. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas d'étape préliminaire de séparation de fluor des autres éléments (les chlorures, le fer, les phosphates, les sulfates etc...) Susceptibles de conduire à des interférences.

Méthode ionique spécifique :

1- Principe de la méthode :

La mesure de l'activité ionique du fluor dans des conditions expérimentales bien définies de concentration en ions, de PH et de complexant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'eau.

Toute électrode spécifique est constituée par une membrane sensible à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique concernant sélectivement l'ion à mesurer.

L'électrode spécifique de l'ion fluorure est à membrane cristalline constituée d'un cristal de fluorure de lanthane LaF_3 . Le principe du dosage est de déterminer le potentiel de membrane qui exprime la différence de potentiel existant entre la face interne de la membrane, celle-ci étant en contact avec une solution de référence d'activité constante, et la face externe de la membrane qui est en contact avec la solution à analyser.

Cette différence de potentiel est mesurée par deux électrodes : une électrode de référence et une électrode spécifique.

L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de NERST :

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln a_F^-$$

$$E = E_0 - 2,3 (RT/nF) \log a_F^-$$

E : Potentiel mesuré à l'électrode

E_0 : Potentiel standard de l'électrode, qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de

remplissage et de l'électrode de référence à la quelle elle est associée

Concentration = $\frac{\text{activité}}{Y}$, ou Y est le coefficient d'activité ionique

$$E = E_0 - 2,3 (RT/NF) \log [F^-]$$

Le potentiel E est donc fonction de la concentration des ions fluorures.

2/ Caractéristiques de l'électrode spécifique :

- La limite de sensibilité est de l'ordre de 0,001 mg/l
- Le temps de réponse est de 1 à 2 minutes pour les concentrations relativement élevées (>0,1 mg/l) mais peut atteindre 10 à 15 minutes dans le domaine de concentration correspondant à la limite de sensibilité de l'électrode.
- Son vieillissement provoque une modification de la valeur de E_0 ce qui nécessite d'opérer des réétalonnages réguliers de l'électrode.

3/ Conditions opératoires pour les mesures :

* La température :

Du fait de son existence dans l'équation NERST est prépondérante. Le potentiel mesuré est donc fonction de la température de la solution dosée.

Les dosages des échantillons et des solutions étalons doivent donc se faire à la même température :

* **PH :** Les ions OH^- présents dans la solution répondent de la même manière que les ions F^- , donc pour le $PH > 8$ il ya interférence entre F^- et OH^- .

- Pour les $PH < 4,5$, les ions H^+ complexent les ions fluorures sous forme de HF ou HF_2^- ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions F^- dans la solution.

Pour des PH compris entre 4,5 et 8, le potentiel ne varie que très

faiblement avec le PH, il est donc recommandé de travailler dans cet intervalle de PH en milieu tamponné.

* Ions métalliques :

En raison de sa réactivité, le fluor peut être complexé par plusieurs éléments (Al^{3+} , Ca^{2+} , BO_3^{3-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , La^{3+} ,.....)

qui sont susceptibles de fausser les résultats de dosage. Pour lever la gêne de ces ions on les complexe à l'aide de mélange tampons dit TISAB.

Courbe d'étalonnage :

A partir de la loi de NERST, en mesurant les potentiels d'activité des différentes solutions dont les concentrations en ions fluor sont connues, on peut construire une courbe d'étalonnage semi-logarithmique

$$E = f(\log [F^-]).$$

Cette courbe nous permettra de déduire la concentration de fluor dans la solution à analyser en mesurant son potentiel d'activité ionique.

Sous réserve que la coefficient d'activité demeure inchangé pour toute les concentrations. La courbe est une droite de pente $-2,3 \frac{RT}{F}$. Le potentiel mesuré est fonction la température de la solution, il est donc nécessaire de construire une courbe d'étalonnage pour chaque température. Les tableaux n°=5 et 6 nous donnent les valeurs des courbes d'étalonnages représentées par les figures 3 et 4

Tableau N°5

T°= 20°C

| [F] (mg/l) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Log[F] mole/l | -5,28 | -4,57 | -4,28 | -3,98 | -3,57 | -3,27 | -2,88 | -2,57 | -2,40 | -2,27 |
| E (mv) | +23 | +8 | -5 | -10 | -42 | -54 | -77 | -97 | -100 | -111 |

Tableau N°6

T° = 55°C

| | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [F ⁻] (mg/l) | 10 | 5 | 2 | 1 | 0,5 | 0,1 |
| Log[F ⁻] (mole/l) | -3,27 | -3,57 | -3,98 | -4,28 | -4,57 | -5,28 |
| E(mv) | -80 | -60 | -39 | -20 | +3 | +26 |

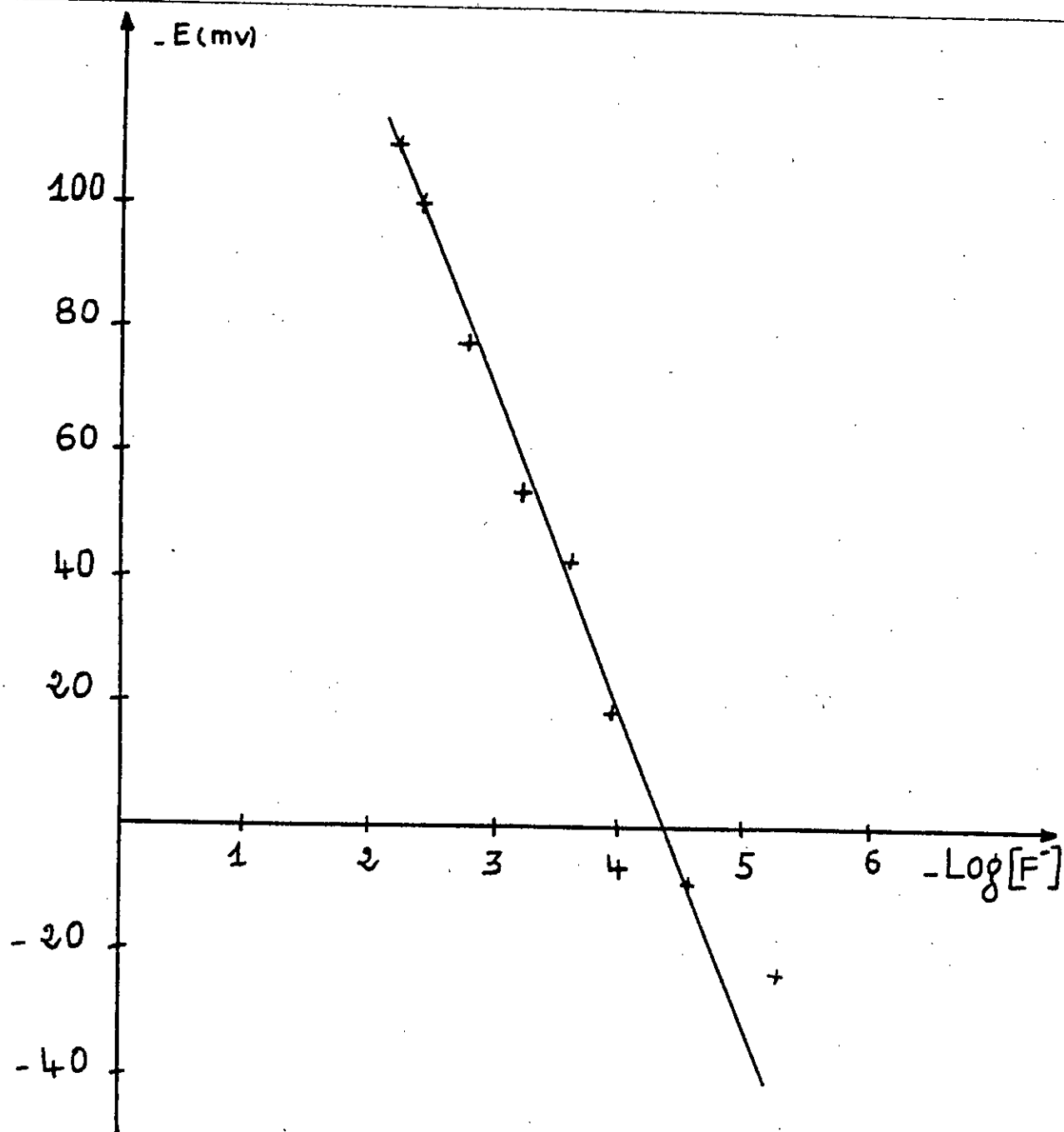


Fig n°3 : Courbe d'étalonnage à une température de 20°C

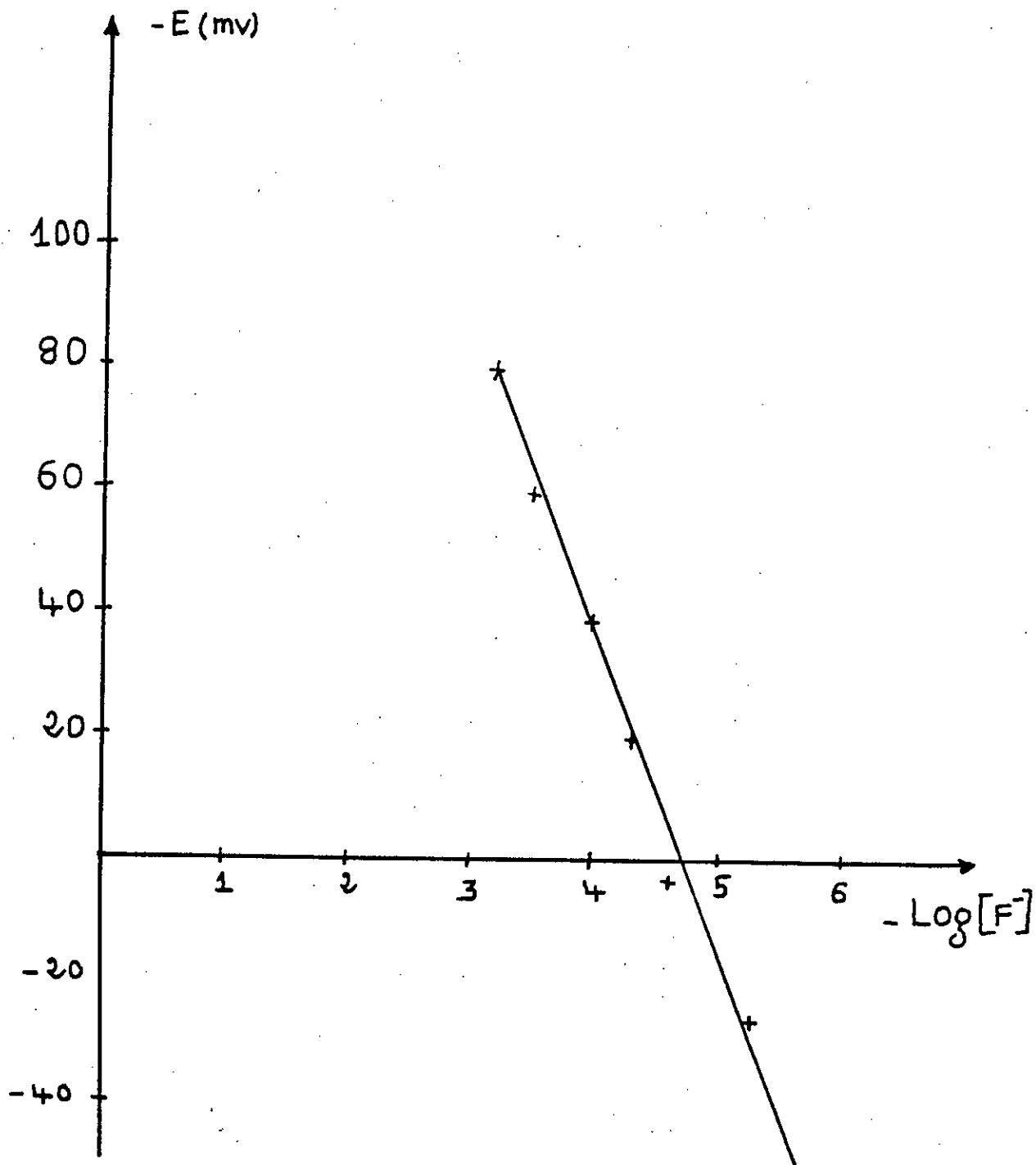


Fig n° 4 :

Courbe d'étalonnage à une température de 55°C

V-3- DEFLUORURATION EN DISCONTINUE

V-3-1- Téchniques expérimentales :

Afin d'étudier l'effet de la densité du courant, de la surface totale des électrodes et de la température sur la défluoruration des eaux du Sud Algérien par électrolyse, nous avons réalisé le dispositif opératoire représenté par le schéma n°3. Ce dispositif nous a permis de faire des essais de défluoruration en discontinu pour différentes valeurs des paramètres précis.

a) Caractéristiques et dimensions de chaque élément du dispositif :

Décanteur : Nous avons utilisé un bac en plexiglas de forme rectangulaire, de 40 cm de longueur, de 30 cm de largeur et de capacité 18 litres. Sa base est formée de deux plaques inclinées afin de favoriser la décantation des boues formées (voir schéma n°3).

Plaques : Se sont des plaques en Aluminium de pureté 99,5 %, de 20 cm de longueur et de 16 cm de largeur elles sont fixées à l'intérieur du déconteur par un support en plexiglas. La distance entre chaque deux électrodes est de 1 cm.

Potentiel : C'est un potentiostat Tacussel type PRT 20 - 2 X. Il débite une intensité maximale de 2 ampères et une tension de 20 volts. Il est relié aux deux plaques extrêmes de l'électrolyseur. Permettant ainsi aux électrodes intermédiaires de fonctionner en mode bipolaire.

Remarque : Pour accéder à une valeur du potentiel de 24 volts, nous avons eu recours à un chargeur de batterie.

Pompe et débit mètre :

La pompe est utilisée pour la recirculation de l'eau afin d'assurer une agitation.

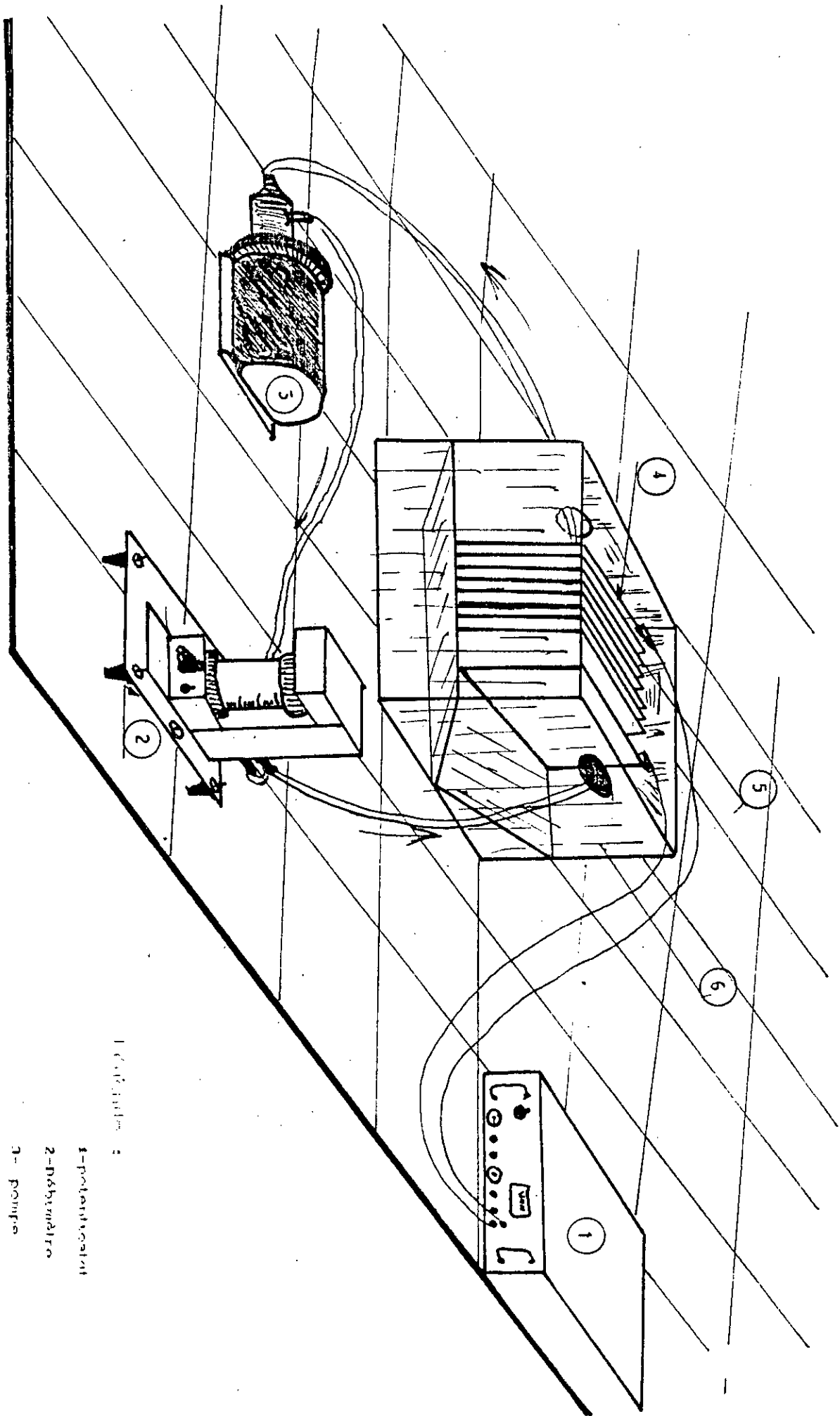
b) Mode opératoire :

Four mettre en oeuvre une opération de défluoruration on procède, d'une manière générale, comme il suit :

- Placer en série les plaques d'Aluminium
- Brancher la pompe et le débit mètre
- Remplir le bac avec de l'eau synthétique
- Brancher les deux électrodes extrêmes sur les deux bornes adéquates du potentiostat.
- Mesurer la concentration du fluor et le PH avant le démarrage de l'opération (t=0).
- Mettre en marche la pompe de recirculation sur la l'intensité

choisie.

- Suivre l'évolution de la concentration du fluor et du PH en fonction du temps.
- Rincer les plaques à la fin de la manipulation pour éliminer les dépôts sur les cathodes.



1-Схематический

1-потенциометр

2-Добавитель

3- помпа

4-Электрода

эквивалент

5-Электрода

используя

6-Масштаб

SCHEMA: 3

V-3-2 Resultats experimentaux et Interpretations

- Observations lors de la manipulation :

c) Observations lors de

- formation d'une boue blanche sous forme de floes.
- Dégagement important de gaz au niveau de l'anode.
- Sur les plaques Intermédiaires on observe à la fin de l'expérience un dépôt blanc sur une face et des piqurations sur l'autre face.
- Dépôt sur les deux faces de la plaque extrême fonctionnant comme cathode.
- Piqurations sur les deux faces de l'électrode extrême fonctionnant comme anode.

V-3-2-1- INFLUENCE DE LA DENSITE DU COURANT

La densité du courant est l'une des plus importantes variables affectant la vitesse d'une réaction électrochimique. L'étude de l'influence de cette variable sur la défluoruration par électrolyse est donc de grande importance.

Pour faire cette étude nous avons procédé de la manière suivante : La surface de l'électrode, la température et le volume de traitement sont maintenus constants le long de l'expérience.

La variation de la valeur de la densité du courant est réalisée en faisant varier l'intensité du courant imposé.

Pour chaque valeur de la densité du courant, nous avons suivi l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux n°7 à 12.

De ces résultats, nous avons tracé les courbes représentées sur les figures 5 à 8 nous avons ensuite déterminé sur chaque une de ces courbes le temps nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l.

Nous avons trouvé que pour chaque valeur de la densité du courant, il correspond un temps de traitement t_s , les résultats sont représentés dans le tableau n°13.

Nous avons ensuite tracé la courbe représentée sur la figure n°9 qui illustre l'effet de la densité du courant sur le temps de traitement nécessaire pour réduire la concentration en fluor à 1 mg/l.

Enfin pour déterminer la densité du courant optimale nous avons déterminé l'évolution de la consommation en énergie en fonction de la densité du courant. Pour chaque valeur de la densité du courant, nous avons calculé l'énergie nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l suivant la formule :

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t_s}{V}$$

U : Tension appliquée entre les deux électrodes extrêmes.

I : Intensité appliquée.

ts : Temps de traitement pour réduire la concentration à 1 mg/l

V : Volume traité

Les résultats sont donnés dans le tableau n°14 et représentés par la figure n°10.

INTERPRETATIONS DES RESULTATS :

a) Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps

La figure 5 et 8 donnant l'évolution de la concentration du fluor au cours du temps pour différentes densités du courant, montrent que, quelque soit la densité du courant utilisée la concentration en fluor diminue rapidement au début du traitement, puis, décroît de plus en plus lentement. Ce qui s'explique par l'effet de la concentration du fluor sur la vitesse de formation du complexe fluor-aluminium.

En effet, plus la concentration des ions fluorures diminue dans la solution, plus la vitesse de formation du complexe se trouve ralentie.

A première approche nous constatons qu'au fur et à mesure que la densité du courant croît, le temps de traitement nécessaire pour avoir une concentration résiduelle en ions fluorures de 1 mg/l est plus rapidement atteint.

b) Effet de la densité du courant sur le temps de traitement :

Nous avons déduit des graphes précédents les temps nécessaires pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l pour chaque densité du courant, ces résultats sont portés sur la figure n°9.

On constate que l'augmentation de la densité du courant exerce un effet favorable sur la vitesse d'élimination du fluor, puis à partir d'une certaine valeur de la densité du courant le temps de traitement varie très faiblement. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante :

Quand la densité du courant augmente la vitesse de décomposition de l'aluminium au niveau de l'anode augmente et la vitesse de formation du complexe fluor-Aluminium augmente aussi, ce qui favorise la formation des complexes fluor-Aluminium, donc le temps de traitement nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l diminue quand la densité du courant augmente.

Pendant l'électrolyse, le courant total I est la somme des contributions de chaque espèce, c'est à dire :

$$I = \sum_j I_j \quad (21)$$

A partir d'une certaine valeur de la tension appliquée, le courant conduit par les ions fluorures atteint sa valeur limite suivant la courbe intensité-potentiel (CHAPITRE IV). Dans ce cas la vitesse de migration du fluor vers l'anode atteint sa valeur maximale, ce qui limite la vitesse de formation de complexe fluor-Aluminium et par conséquent n'arrive plus à réduire le temps de traitement et cela malgré l'augmentation de la densité du courant. De même nous devons tenir compte de la réaction au niveau de la cathode qui peut s'avérer l'étape partielle de type diffusional ayant ainsi un courant limite cathodique.

Les faibles variations de temps de traitement dans ce cas sont probablement dues au processus d'adsorption sur les hydroxydes d'Aluminium formés.

c) Densité du courant optimale :

Sur la figure n°10 donnant la variation de la consommation en énergie en fonction de la densité du courant on constate qu'il existe une valeur de la densité du courant pour la quelle la consommation en énergie est minimale. Cette valeur est appelée densité du courant optimale.

L'apparition de ce point optimal peut s'expliquer à travers la figure n°9 donnant l'évolution du temps de traitement en fonction de la densité du courant qui montre que pour de faibles densités du courant le temps de traitement est élevé donc l'énergie

consommée est importante.

En augmentant la densité du courant le temps de traitement diminue rapidement donc l'énergie devient faible.

A partir du point optimum ($i = i_{optimum}$), le temps de traitement varie faiblement pour des variations importantes de la tension appliquée et du courant imposé ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie consommée.

pour avoir de bon rendement énergétique lors de la défluoruration, il est donc nécessaire de manipuler à $i = i_{opti}$.

De même le temps nécessaire optimal sera considéré comme le temps de séjour optimal, nous permettant ainsi de déduire le débit d'alimentation optimal, lors de la défluoruration en continue que nous présenterons ultérieurement.

Tableau N° 7

$i=13,73 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=8 \text{ Volts}$

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T(min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 250 |
| E(mv) | -43 | -38 | -33 | -28 | -23 | -17 | -12 | -5 | 0 | +6 | +12 | +16 |
| PH | 7,7 | 7,6 | 7,3 | 7,2 | 7 | 6,8 | 6,6 | 6,5 | 6,4 | 6,3 | 6 | 5,8 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 4,77 | 3,79 | 3,22 | 2,50 | 1,94 | 1,58 | 1,19 | 0,95 | 0,75 | 0,60 | 0,47 |

Tableau N° 8

$i=27,46 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=11 \text{ Volts}$

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T(min) | 0 | 10 | 20 | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 85 | 100 | 115 |
| E(mv) | -43 | -31 | -21 | -6 | +1 | +8 | -13 | +17 | +21 | +26 | +31 |
| PH | 7,7 | 7,5 | 7,4 | 7,2 | 7,1 | 7,0 | 6,8 | 6,6 | 6,4 | 6,1 | 5,8 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 3,79 | 2,39 | 1,19 | 0,95 | 0,67 | 0,53 | 1,47 | 0,37 | 0,30 | 0,24 |

Tableau N° 9

$i=35,71 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,46 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=12 \text{ Volts}$

| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| T(min) | 0 | 5 | 15 | 25 | 35 | 45 |
| E(mv) | -43 | -26 | -7 | +3 | +14 | +24 |
| PH | 7,8 | 7,5 | 7,4 | 6,6 | 6,2 | 6 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 3,01 | 1,25 | 0,95 | 0,53 | 0,36 |

Tableau N° 10

$i=41,20 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=14 \text{ Volts}$

| | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| T(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| E(mv) | -43 | -10 | -1 | +11 | +22 | +32 | +36 |
| PH | 7,5 | 7 | 6,7 | 6,4 | 6,2 | 5,9 | 5,8 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 1,50 | 1,06 | 0,62 | 0,37 | 0,23 | 0,16 |

Tableau N° 11

$i=54,94 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=18 \text{ Volts}$

| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| T(min) | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| E(mv) | -41 | -22 | -13 | +6 | +17 | +29 |
| PH | 7,8 | 7,4 | 7,1 | 6,8 | 6,5 | 6,2 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 2,86 | 1,60 | 0,63 | 0,46 | 0,26 |

Tableau N° 12

$i=71,72 \text{ A/m}^2$, $\frac{-S}{V} = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $d=1 \text{ cm}$, $U=24 \text{ Volts}$

| | | | | | | |
|-----------------------|------|-----|-----|------|-------|-------|
| T(min) | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| E(mv) | -41 | -19 | -9 | +8 | +30 | +35 |
| PH | 7,7 | 7,3 | 7 | 6,8 | 6,5 | 6,2 |
| [F ⁻]mg/l | 6,00 | 2 | 1,4 | 0,50 | 0,233 | 0,166 |

Tableau N° 13

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $i(\text{A/m}^2)$ | 13,73 | 27,46 | 35,71 | 41,20 | 54,94 | 71,72 |
| TS(min) | 144 | 41 | 21,2 | 10,8 | 7,66 | 6,33 |

Tableau N° 14

| | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $i(\text{A/m}^2)$ | 13,73 | 27,46 | 35,71 | 41,20 | 54,94 | 71,72 |
| E(KW.h/m ³) | 0,46 | 0,36 | 0,27 | 0,18 | 0,21 | 0,31 |

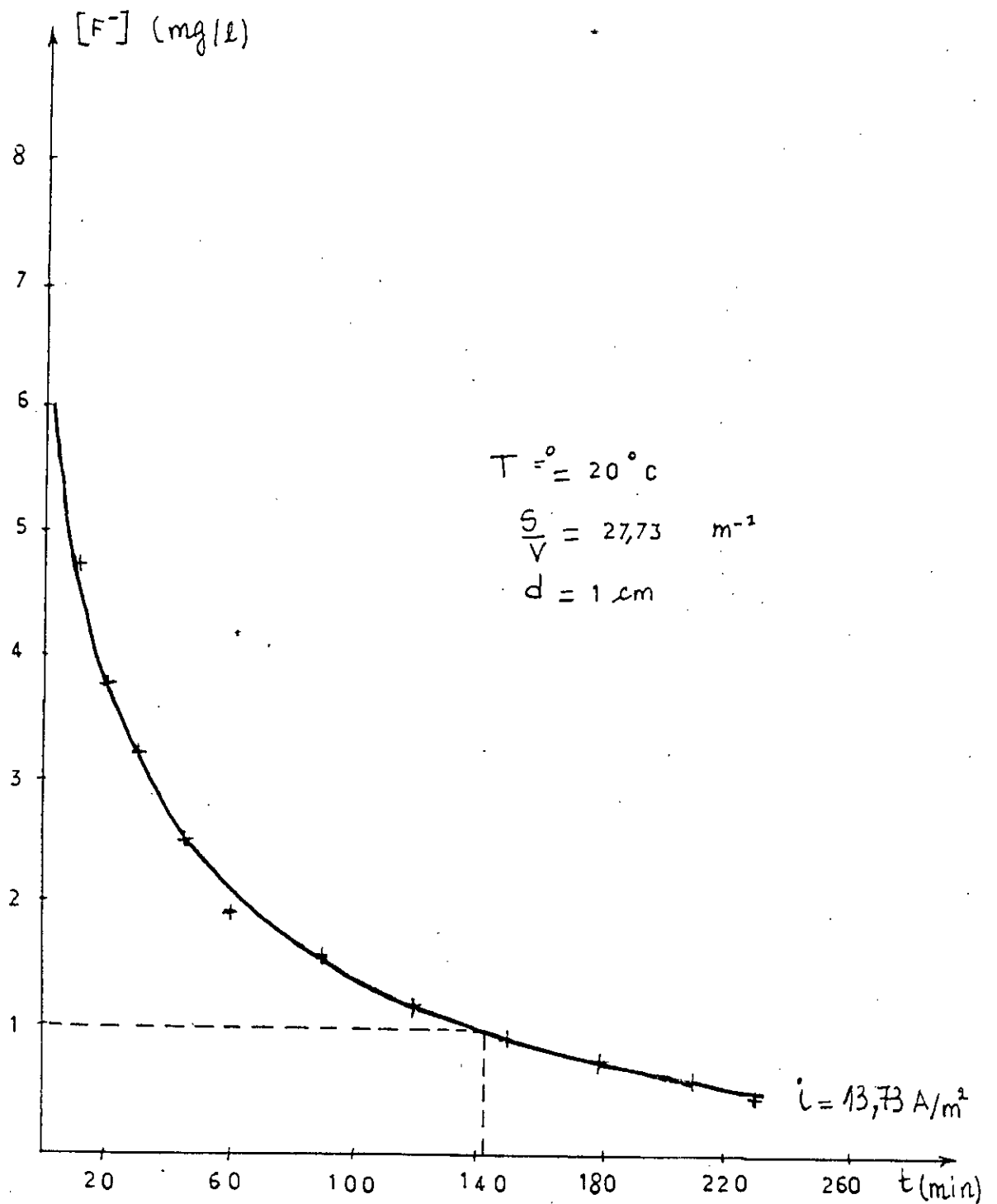


FIGURE N° 5

Evolution de la concentration
 du fluor en fonction du temps
 Influence de la densité du courant

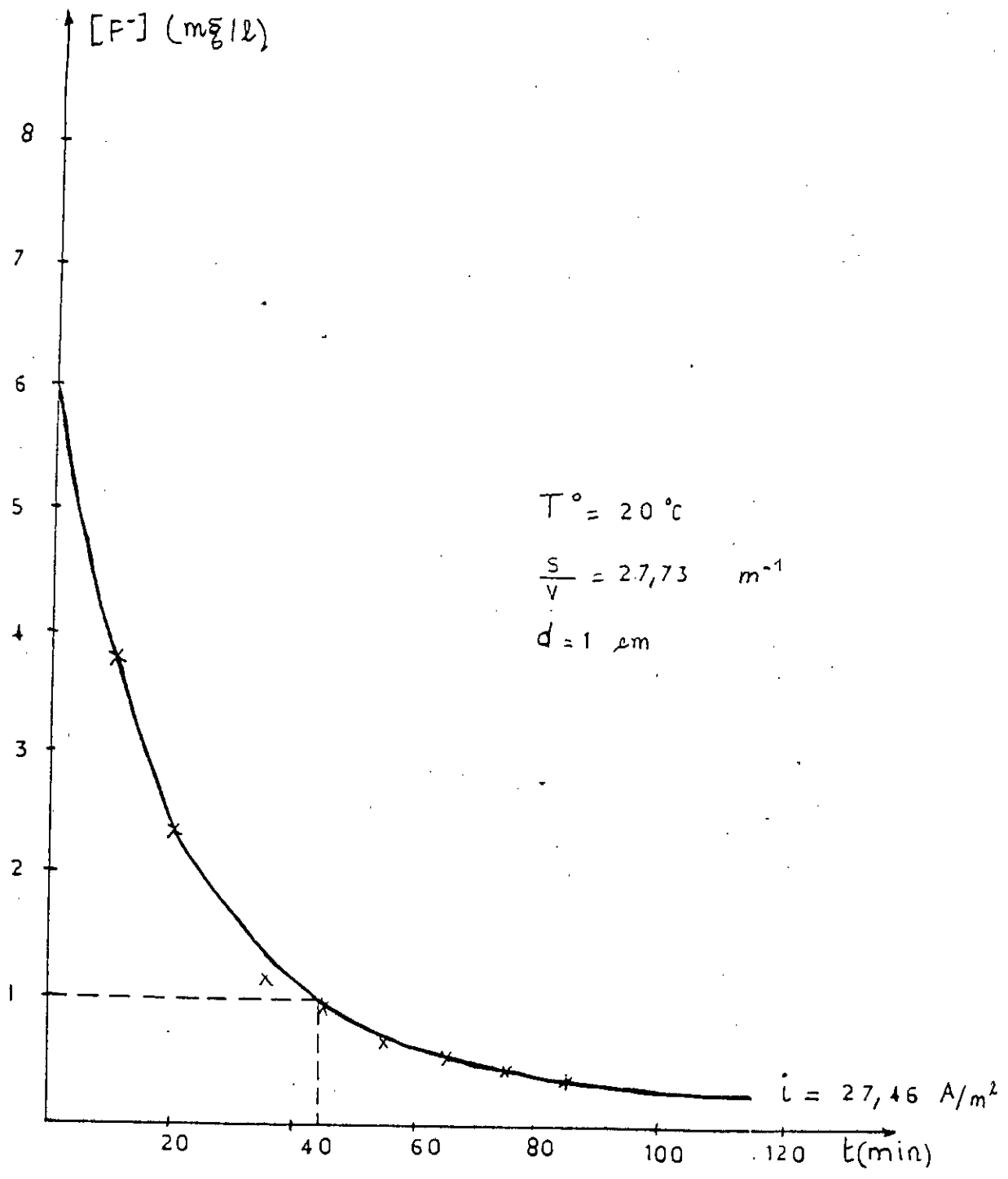


FIGURE N°6

Evolution de la concentration du fluor
 en fonction du temps.

Influence de la densité du courant

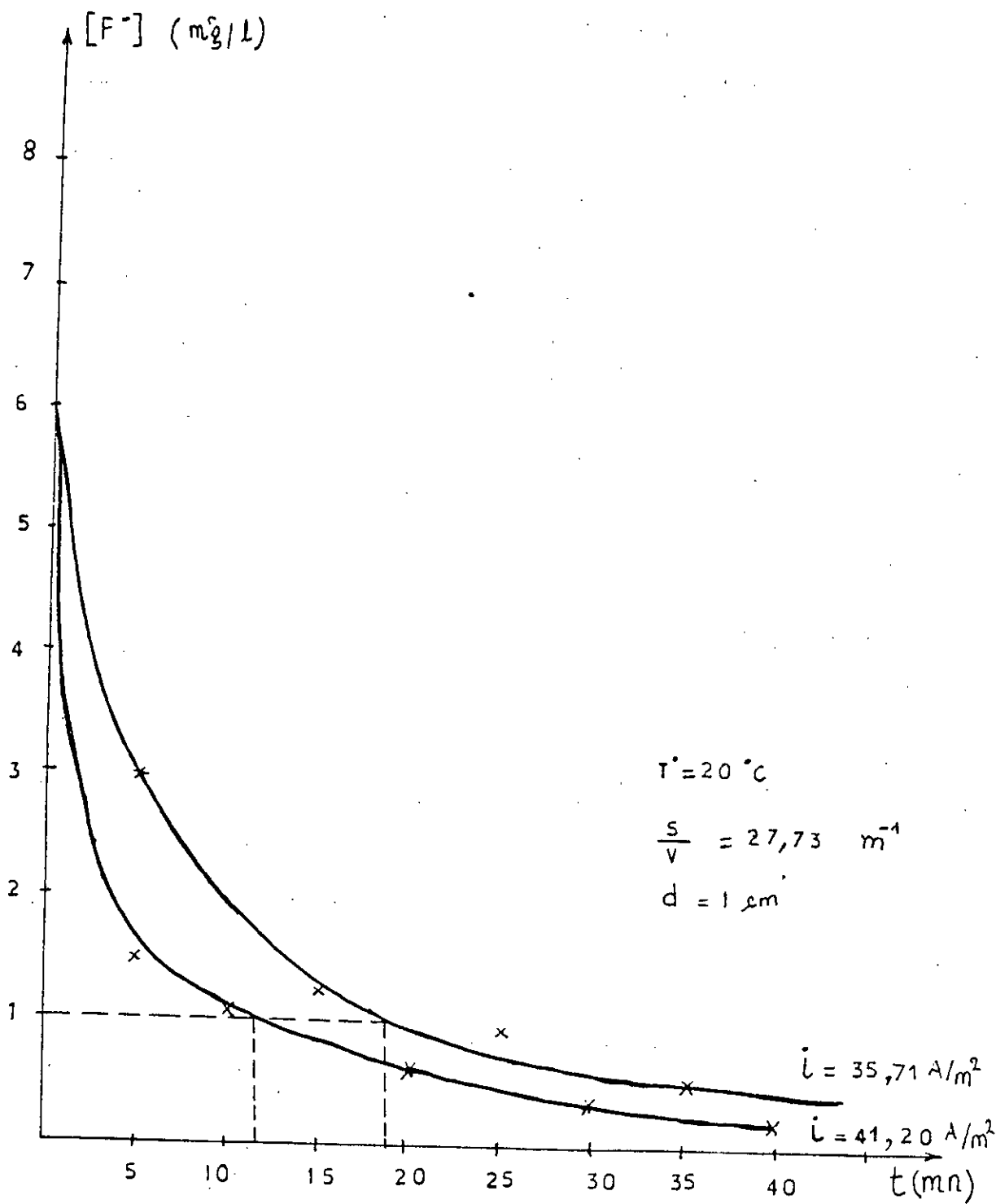


FIGURE N°7

Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps.

Influence de la densité du courant

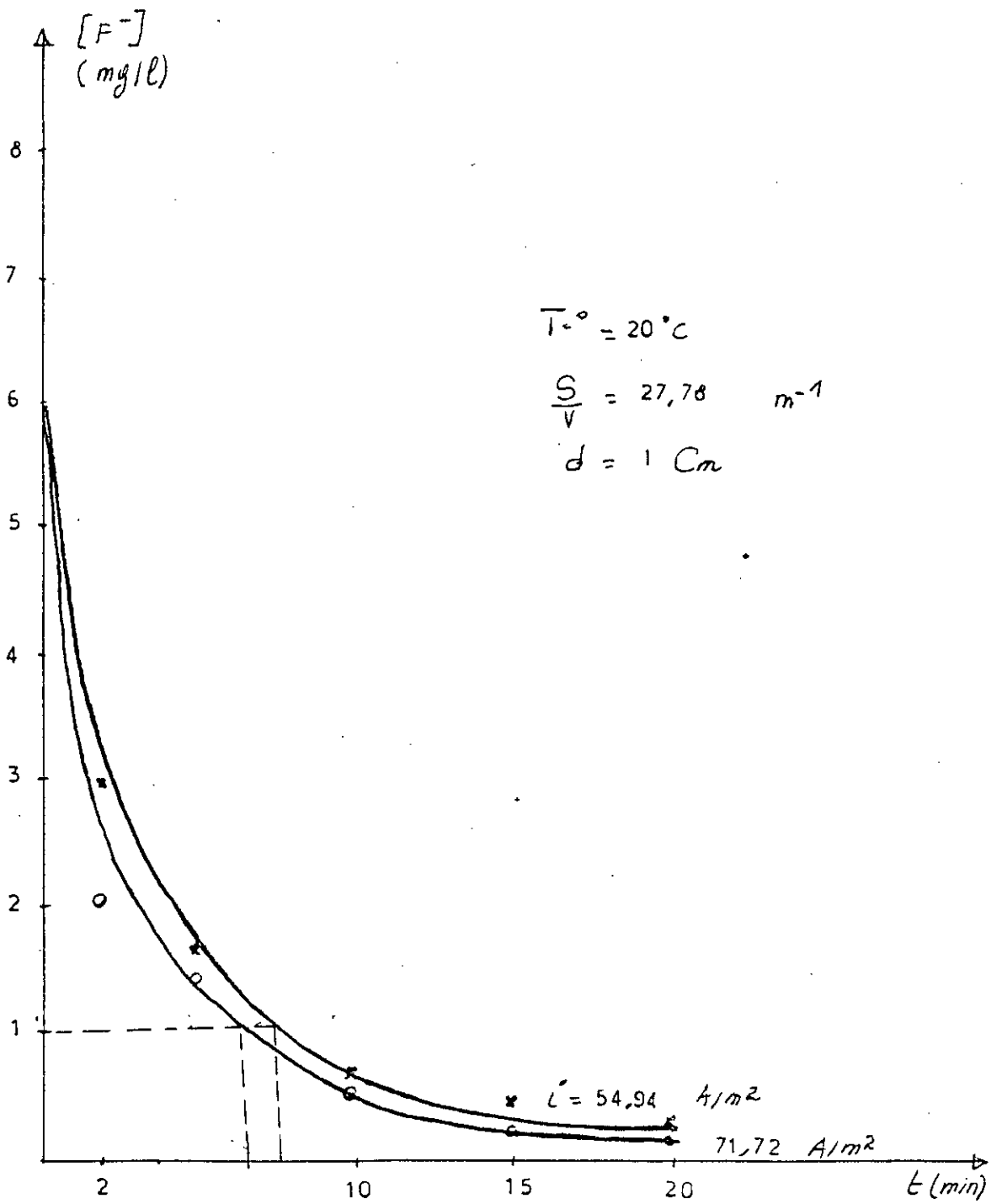


FIGURE N°8

Evolution de la concentration du fluor
 en fonction du temps
 Influence de la densité du courant

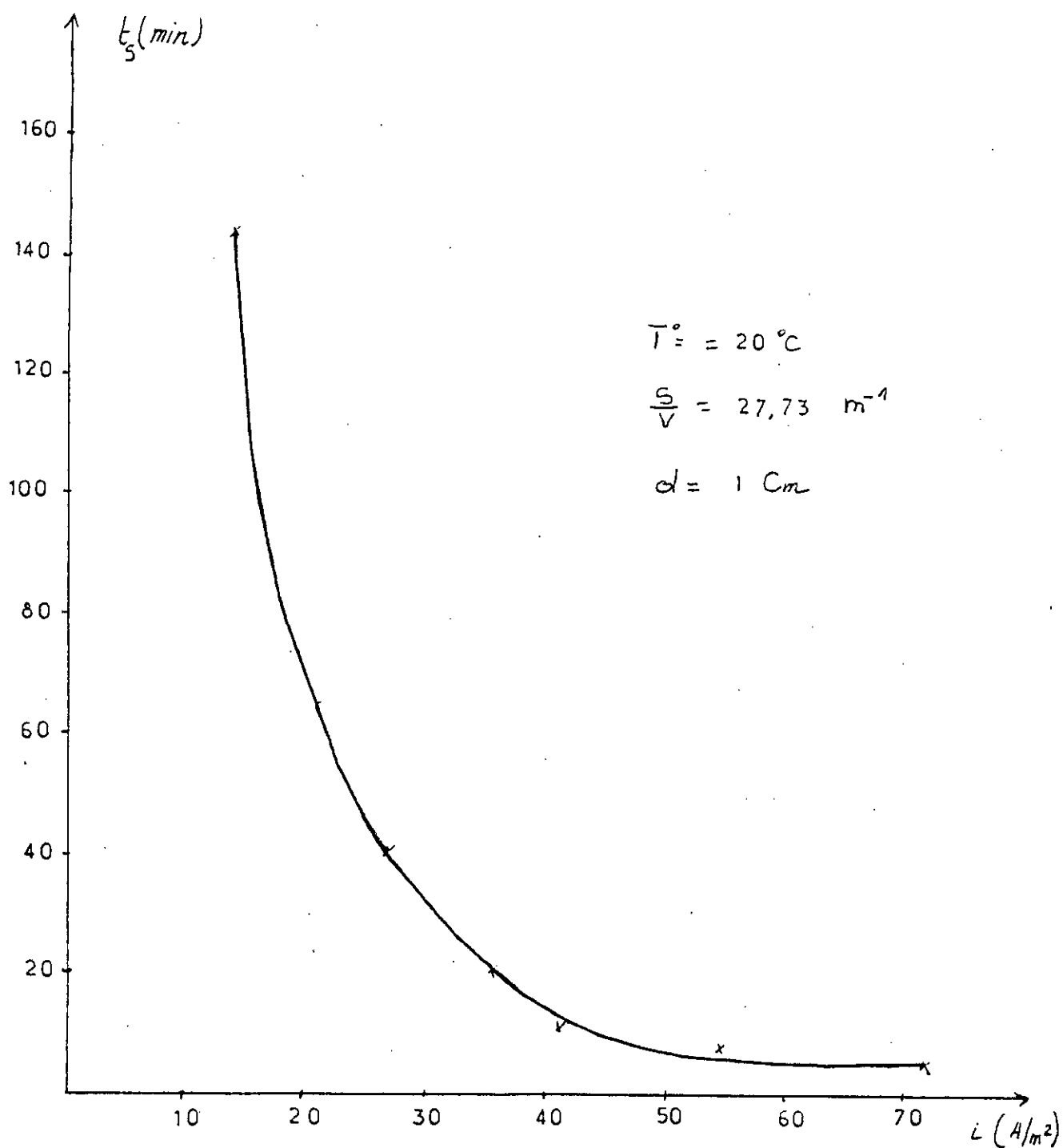


FIGURE N° 9

Evolution du temps traitement en fonction de la densité du courant.

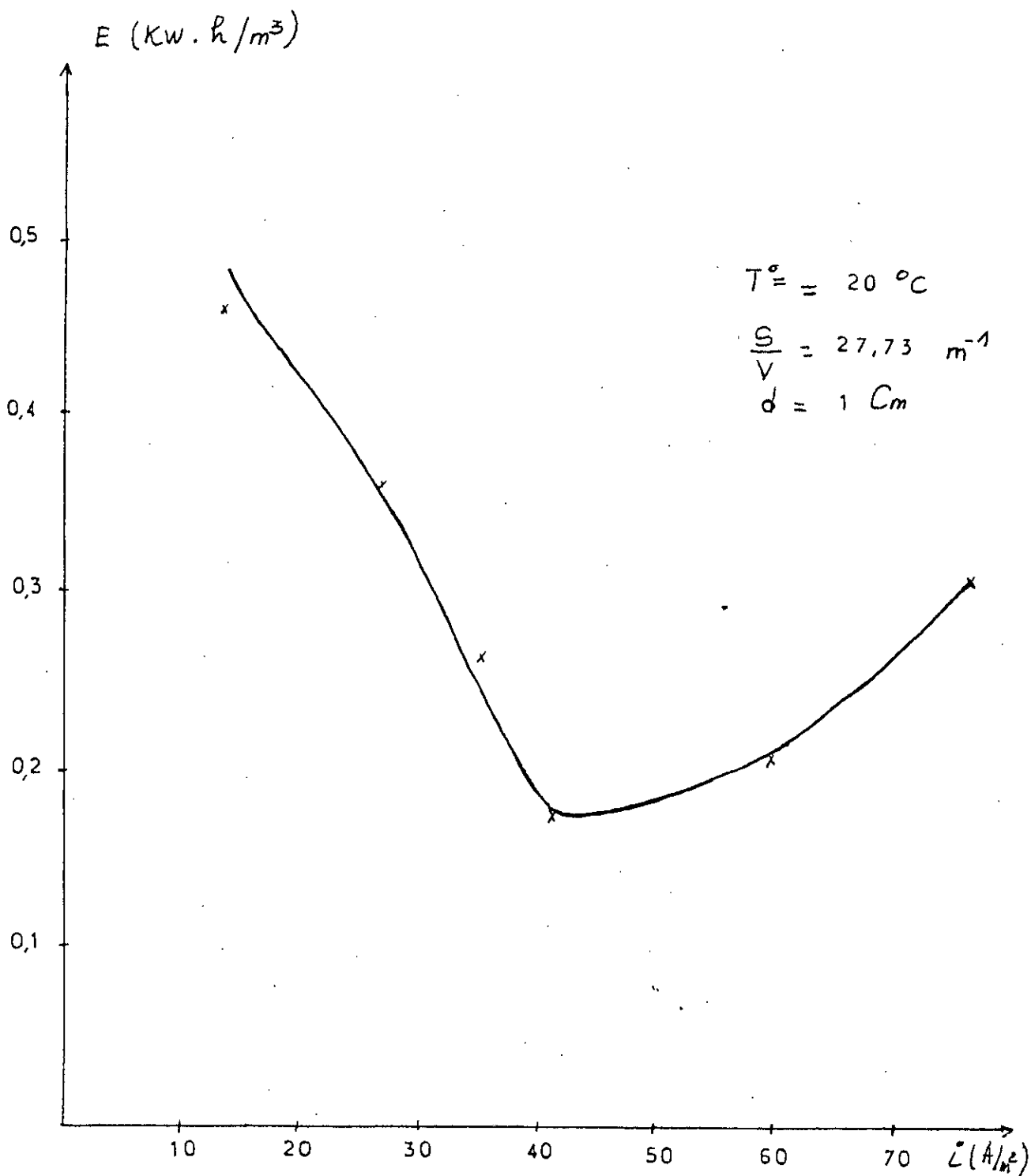


FIGURE N°10

Evolution de l'énergie consommée pour réduire la $[F^-]$ à 1 mg/l en fonction de la densité du courant.

a) Evolution de temps de traitement en fonction de S/V :

D'après le tableau N° 17 qui donne la variation du temps de traitement en fonction de S/V on constate que lorsque S/V augmente le temps de traitement diminue. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du palier de diffusion et du rendement faradique. En effet, pour de surfaces d'électrolyse élevées l'intensité du palier de diffusion est importante et la quantité de l'aluminium décomposé augmente ce qui favorise la formation des complexes fluor-aluminium donc l'obtention des temps de traitement faibles. Ce qui se traduit par une capacité d'augmenter le débit

Interprétation des résultats

résultats sont données dans le tableau N° 18.

concentration du fluor à 1mg/l pour chaque valeur de S/V. Les nous avons ensuite calculé l'énergie nécessaire pour réduire la mg/l et cela pour chaque valeur de paramètre S/V utilisée.

traitement nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 du fluor en fonction du temps, nous avons déterminé le temps de A partir de chaque courbe donnant l'évolution de la concentration données dans les tableaux n°15 et 16 et reportés sur la figure n°11 concentration du fluor en fonction du temps. Les résultats sont Pour chaque valeur de S/V on suivait l'évolution de la l'électrolyseur.

augmentant le nombre de plaques mises en série dans la variation de la surface des électrodes est réalisée en maintenus constants tout le long de l'expérience.

la densité du courant, la température et la volume traité sont Pour ce faire, nous avons procédé de la façon suivante :

traitée considérée comme but final de notre travail.

directe entre la surface des électrodes et la quantité de l'eau de traitement car, c'est un paramètre qui nous donne une relation de fluoruration est fondamentale pour l'optimisation de ce procédé de l'étude de l'effet du rapport S/V sur le rendement

volume de l'eau traité.

V-3-2 Influence du rapport surface totale des électrodes sur le

d'alimentation de l'installation c'est à dire de croître la capacité de défloruration.

b) Evolution de l'énergie consommée en fonction de S/V :

On remarque sur le tableau n°18 que l'énergie consommée augmente quand S/V augmente. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la surface des électrodes nécessite une distance plus grande entre les deux électrodes extrêmes donc la résistance entre ces dernières augmente, c'est pourquoi il est important de réduire au maximum la distance inter-électrodes.

Et aussi quand le nombre d'électrodes augmente les surtensions augmentent donc la tension appliquée doit être plus élevée.

TABLEAU n°15

$$i = 41,20 \text{ A/m}^2, \quad S/V = 13,86 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$T^\circ = 20^\circ\text{C}, \quad V = 7 \text{ Volts}$$

| | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| E(mv) | -43 | -27 | -11 | -5 | +7 | +16 | +25 | +31 |
| pH | 7,8 | 7,6 | 7,1 | 6,9 | 6,8 | 6,8 | 6,7 | 6,6 |
| F ⁻ | 6,00 | 3,15 | 1,69 | 1,19 | 0,67 | 0,47 | 0,33 | 0,23 |

tableau n° 16 $i = 41,20 \text{ Alm}^2$, $S/V = 34,66 \text{ m}^2/\text{m}^3$
 $T^\circ = 20^\circ \text{ C}$, $V = 24 \text{ Volts}$, $d = 1 \text{ cm}$

| | | | | | | |
|----------------|-----|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| E(mv) | -40 | -23 | 0 | +15 | +27 | +36 |
| pH | 7,7 | 7,6 | 7,4 | 7,2 | 7,1 | 7 |
| F ⁻ | 6 | 1,58 | 0,79 | 0,50 | 0,30 | 0,19 |

Tableau n° 17

| | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| S/V (m^2/m^3) | 13,86 | 27,73 | 34,66 |
| t_s (min) | 22,6 | 10,8 | 8,2 |

tableau n°18

| | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| S/V (m^2/m^3) | 13,86 | 27,73 | 34,66 |
| E (Kw h/ m^3) | 0,12 | 0,18 | 0,23 |

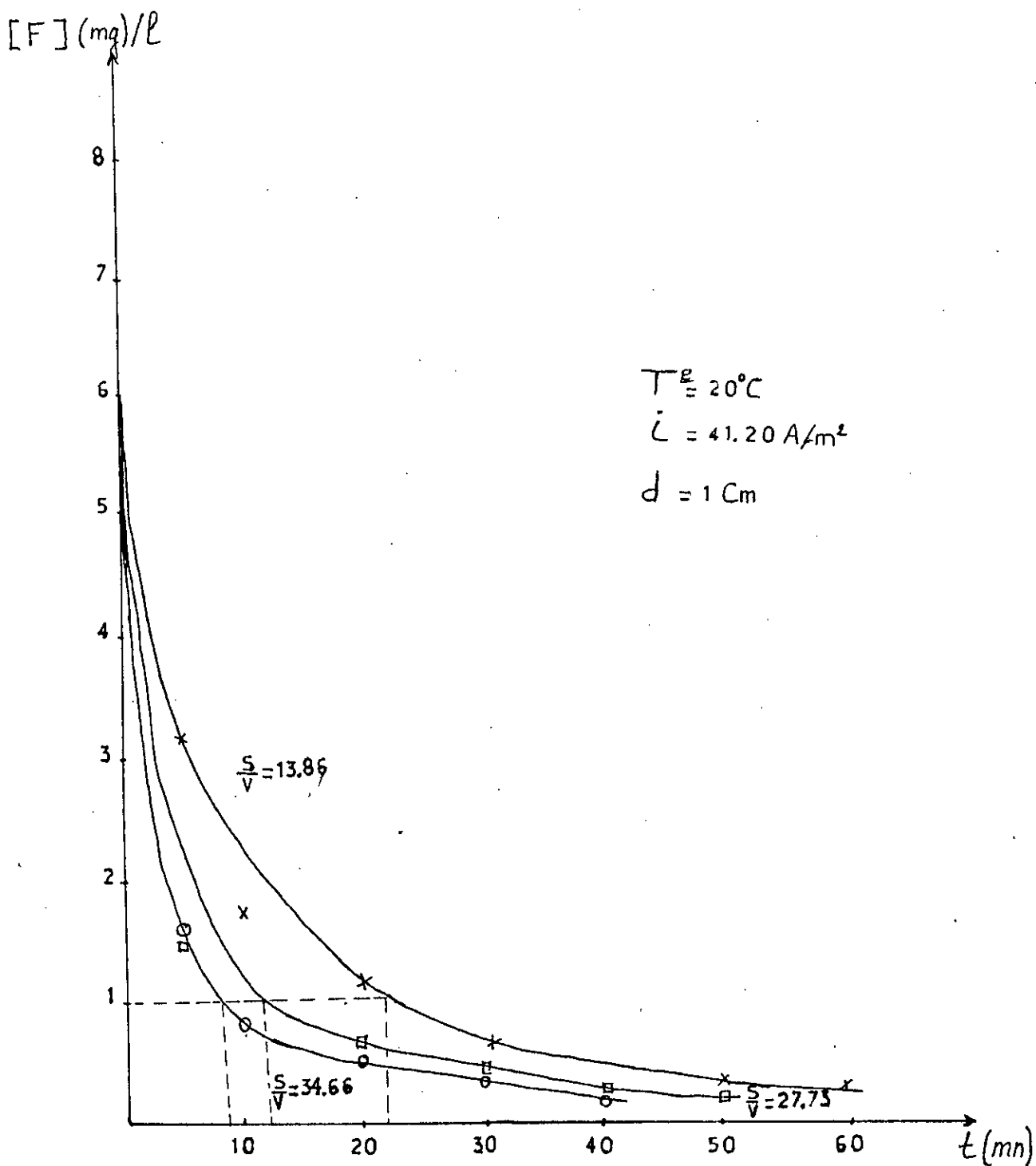


FIGURE N° 11

Evolution de la concentration du fluor
 en fonction du temps, influence du
 rapport S/V .

V-3-2-3 Influence de la température

Vu que la température est l'un des plus importants paramètres affectant tout procédé électrochimique et en raison de la température relativement élevée des eaux du Sud algérien, l'étude de l'effet de ce paramètre sur la défluoruration par électrolyse s'est avérée nécessaire. Pour cela nous avons réalisé deux essais à deux températures différentes un essai à 20°C et un autre à 55°C.

Pour réaliser l'essai à température T° 55°C nous avons procédé de la manière suivante :

- Tracer la courbe d'étalonnage à T° 55 C (figure n°4) pour l'électrode spécifique aux ions fluorures.
- Maintenir la densité du courant et le rapport S/V constants tout le long de la manipulation.
- Introduire dans le bain une résistance et un thermostat réglable pour chauffer l'eau à 55°C.
- Suivre l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau n° 19. Ces résultats sont représentés sur la figure n°12.

Le tableau n° 20 montre l'effet de la température sur le temps de la défluoruration t_s et sur l'énergie électrique consommée au cours de ce procédé.

Interprétation des résultats :

L'influence de la température est complexe, elle provoque, en effet, des effets contraires.

D'une part, elle accroît la vitesse de diffusion des ions vers les électrodes, elle constitue donc un facteur favorable pour la diffusion des ions fluorures vers l'anode.

D'une autre part, on constate que le temps de traitement t_s nécessaire pour réduire la concentration du fluor à 1 mg/l augmente quand la température est élevée.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet qu'exerce la température sur les complexes fluor-aluminium.

En effet, les températures élevées augmentent en général la solubilité des complexes dans l'eau. Il est donc probable que ces températures favorisent la dissolution des complexes fluor-aluminium.

D'autre part, d'après Paul PASCAL (25), la vitesse d'attaque de l'aluminium par NaOH pour former $Al(OH)_3$ augmente avec la température. Il est probable donc que les températures élevées favorisent la formation d'hydroxyde d'aluminium sur la formation des complexes fluor-aluminium.

Les températures élevées empêchent aussi l'élimination du fluor par le processus d'adsorption car elles favorisent la désorption. Le refroidissement des eaux du Sud algérien avant le traitement par ce procédé est donc nécessaire pour augmenter le rendement énergétique et réduire ainsi le temps de traitement.

V-2-4 Evolution du pH de l'eau traitée

L'électrolyse de l'eau accompagnant la défluoruration suivant la réaction (11) conduit à la variation du pH de l'eau traitée. Cependant le sens d'évolution de ce pH dépend de la vitesse du dégagement de H_2 au niveau de la cathode et de la vitesse de consommation des ions OH^- lors de la défluoruration. Les résultats donnant l'évolution de pH de l'eau traitée en fonction du temps montrent que cette eau s'acidifie de plus en plus. Ceci peut s'expliquer par la consommation rapide des ions OH^- , d'une part pour former les hydroxydes d'aluminium et d'autre part pour former l' O_2 suivant la réaction (9) et CO_3^{2-} suivant la réaction (14) (V-1).

Tableau n° 19 $i = 41,20 \text{ A/m}^2$, $T^\circ = 55^\circ \text{ C}$, $U = 12 \text{ Volts}$
 $S/V = 27,73 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $d = 10 \text{ m}$, $V = 21 \text{ l}$

| | | | | | | | | |
|---------------------|-----|------|------|-----|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 75 |
| E(mv) | -64 | -53 | -44 | -35 | -26 | -10 | -7 | -1 |
| pH | 6,8 | 6,6 | 6,4 | 6,5 | 5,6 | 5 | 4,5 | 4 |
| F ⁻ mg/l | 6 | 3,79 | 2,50 | 1,9 | 1,19 | 0,60 | 0,57 | 0,43 |

Tableau n°20

| T°= 20°C | | T°= 55°C | |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| ts(min) | E (Kw.h/m ³) | ts(min) | E (Kw.h/m ³) |
| 9,8 | 0,16 | 34 | 0,48 |

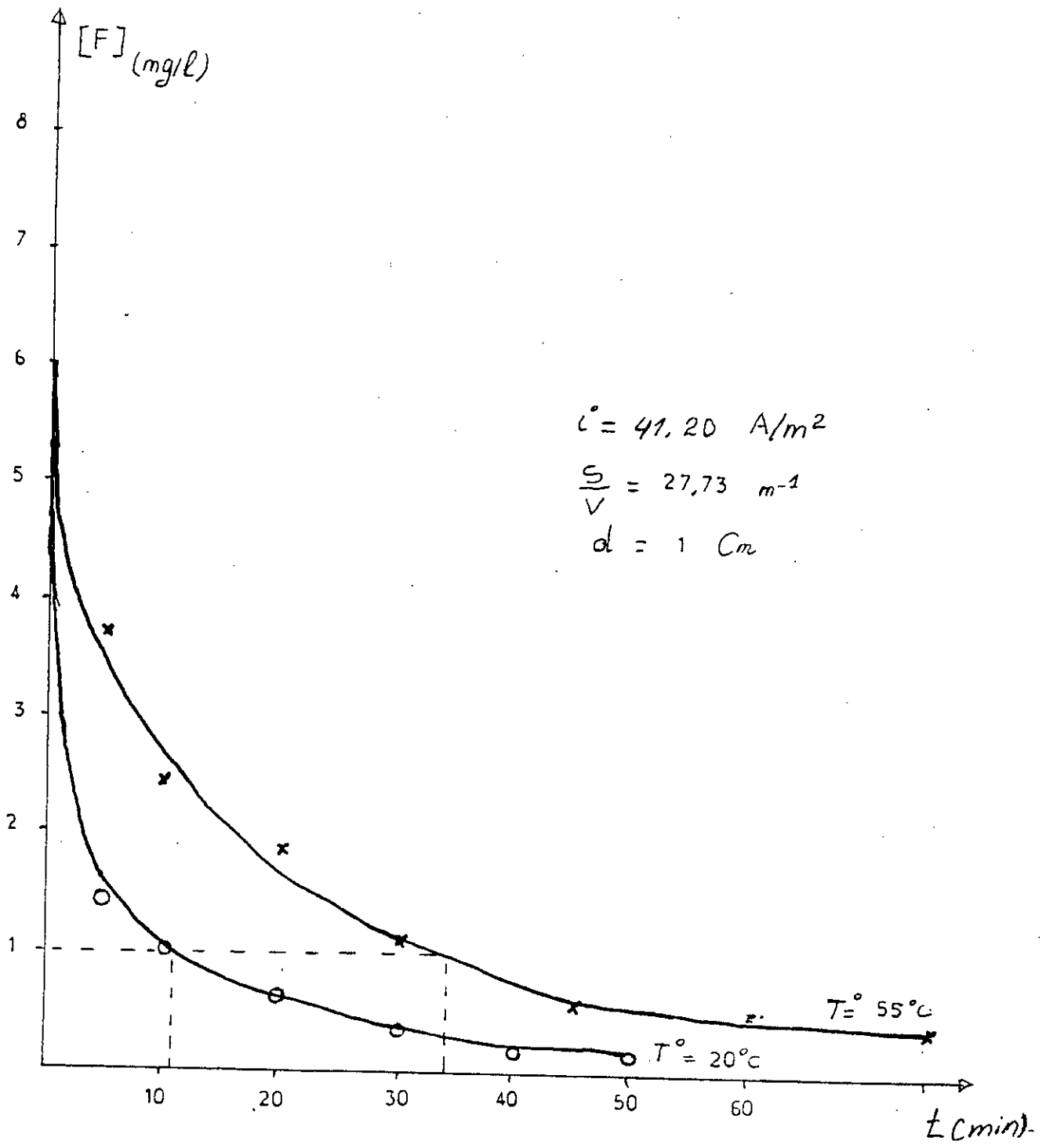


FIGURE N° 12

Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps Influence de la température.

V-4 Défluoruration en continue.

V-4.1 Technique expérimentales:

Après avoir étudié en discontinue l'effet de certains paramètres sur la défluoruration par électrolyse, nous avons réalisé un essai en continue en utilisant le dispositif représenté sur le schéma N°4.

a) Dispositif expérimental:

Nous avons utilisé le même dispositif utilisé en discontinue mais dans ce cas la pompe est utilisée pour aspirer l'eau synthétique dans un fût et la verser dans le réacteur (voir schéma n°4), c'est à dire nous avons opéré à circuit ouvert.

b) Mode opératoire :

Pour mettre en oeuvre une défluoruration en continue, nous avons procédé de la façon suivante :

- Préparer 80l de l'eau synthétique.
- Placer en série les électrodes avec $S = 0,54 \text{ m}^2$.
- Remplir le décanteur avec de l'eau synthétique.
- Brancher les électrodes extrêmes.
- Mesurer la concentration du fluor, la conductivité la dureté et le pH à l'entrée du décanteur (dans le fût) avant le début de l'opération ($t=0$).
- Mettre en marche la pompe en réglant le débitmètre sur un débit de 115 l/h.
- Suivre l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps à la sortie du décanteur.
- Mesurer la conductivité, la dureté et le pH à la sortie du décanteur à la fin de l'expérience.

V-4.2 Les résultats expérimentaux et interprétation.

a) Concentration du fluor

Les résultats de l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps à la sortie de décanteur sont donnés par le tableau suivant et représentés par la figure n°13.

| | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 32 |
| E(mv) | -40 | -28 | -17 | -13 | -9 | -6 | -5 | -6 |
| F ⁻ mg/l | 5,87 | 3,37 | 2,08 | 1,77 | 1,50 | 1,19 | 1,19 | 1,19 |

Interpretation

Sur la figure n°13 on remarque que la concentration du fluor a la sortie de décanteur diminue au cours du temps pour atteindre une valeur qui reste constante dans le temps cette valeur est considéré comme le résultat de traitement pour un régime permanent.

Nous constatons qu'au bout de 20 à 25 minutes nous atteignons le régime permanent.

On remarque que le resultat obtenu en continue pour l'abattement de la concentration du fluor (1,19 mg/l) est différent de celui obtenu en discontinue (1 mg/l) et cela malgré l'application des mêmes valeurs des parametres étudiés. Cela peut s'expliquer par l'effet de la recirculation de l'eau appliquée en discontinue. Cette recirculation assure une bonne agitation du milieu.

b) Décantation :

La faible décantation des boues formées est apparue comme un problème important lors de la défluoruration par électrolyse.

Cette décantation est perturbée surtout par le dégagement des gaz au niveau des électrodes notamment l'hydrogène au niveau de la cathode.

En effet, les gaz dégagés sous forme de microbulles favorisent la dispersion et la flottation des floccs formés.

Pour cela nous avons essayé de favoriser la décantation de ces derniers en séparant le décanteur en deux compartiments par une plaque qui forme une chicane (shéma 4) et pour déterminer l'efficacité de cette dernière nous avons mesuré la turbidité de l'eau traité dans les deux compartiments de décanteur nous avons alors trouvé les résultats suivants:

- Avant la chikane (compartiment d'électrolyse):

turbidité = 55 NTU

- Après la chikane (sortie de décanteur)

turbidité = 30 NTU

On remarque donc qu'il y a eu une réduction importante de turbidité mais insuffisante car l'eau à la sortie de décanteur est trop turbide, il faut donc envisagé d'autres techniques pour améliorer la décantation.

Le dégazage par agitation à la sortie de décanteur suivi d'un décanteur secondaire dans lequel on place une série de chikanes pourrait être efficace. Toute fois, vue la quantité de boue formée, nous pouvons aussi envisager d'utiliser un séparateur centrifuge pour séparer ces complexes fluor-aluminium.

Nous n'avons pas pu tester ces propositions en raison de temps imparti et que notre installation doit subir des modifications:

c) Evolution de la dureté:

Le dosage de la dureté à l'aide d'EDTA à l'entrée et à la sortie de décanteur a donné les résultats suivants:

- à l'entrée de décanteur : 33,2 mg/l

- à la sortie de décanteur: 30 mg/l

Nous constatons une nette réduction de la dureté. Cette réduction peut s'expliquer par le dépôt de carbonates de magnésium ($MgCO_3$) et de carbonates de calcium ($CaCO_3$) sur la cathode. Les dépôts posent des problèmes importants à l'opération d'électrolyse puisque la cathode est recouverte de carbonates de calcium et de magnésium qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyse.

d) Evolution de la conductivité:

- A l'entrée de décanteur : 1,4 ms/cm

- A la sortie de décanteur: 1 ms/cm

La diminution de la conductivité est due à la diminution de la concentration de certains ions comme F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- et surtout de OH^- .

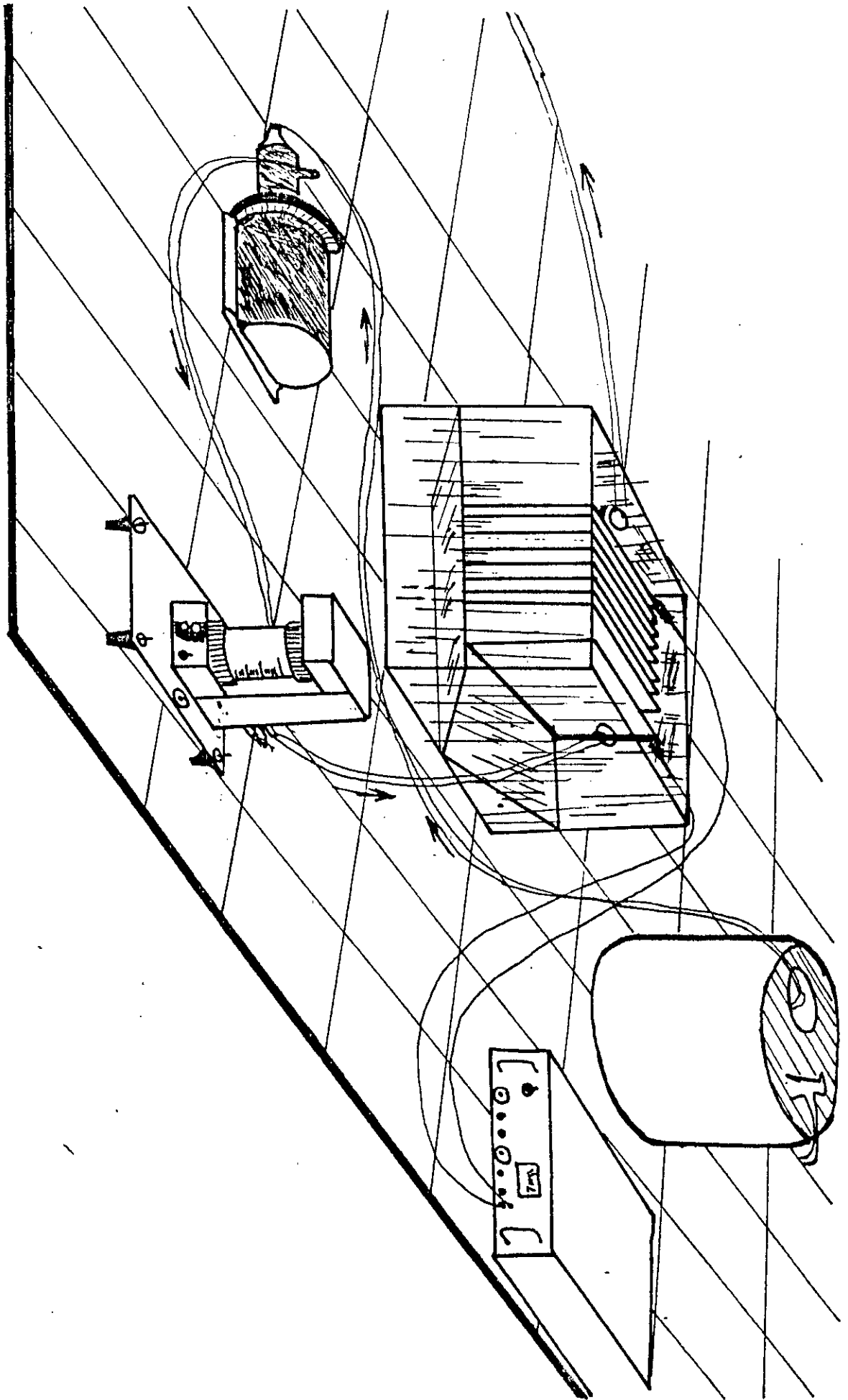
e) Evolution de pH:

- A l'entrée de décanteur : 7,90

- A la sortie de décanteur: 6,53

Nous confirmons les résultats obtenus en discontinue, il y a acidification de l'eau

SCHEMA: 4



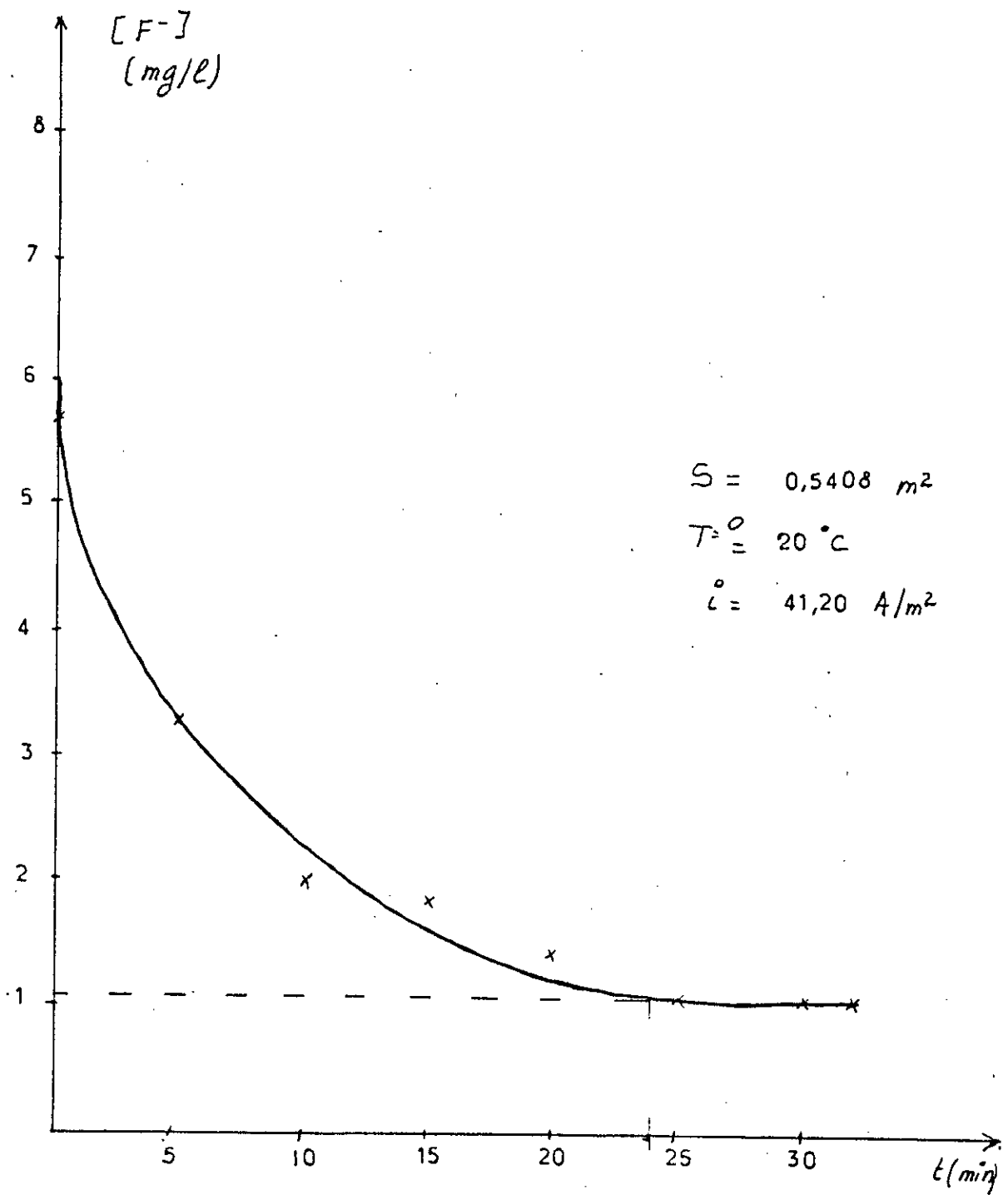


FIGURE N° 13

Evolution de la Concentration du fluor en fonction du temps à la sortie de décanteur en mode continu.

V-3. Bilan économique

Le coût de la défluoration par électrolyse est déterminé à partir des différents investissements nécessaires pour mettre en oeuvre ce procédé tels : la consommation en énergie électrique la consommation en Aluminium et l'évaluation de la boue formée.

1) Consommation en Aluminium :

Pour déterminer la quantité d'aluminium nécessaire pour traiter un certain volume d'eau fluorée, nous avons pesé les électrodes avant et après traitement. Pour un volume de 60 litres, la masse d'aluminium consommée est $m_1 = 0,9160$ g .

La masse d'aluminium nécessaire pour réduire la concentration du fluor de 5,87 à 1,19 mg/l pour 1 m^3 d'eau est donc :

$$m_2 = \frac{0,9160 \cdot 10^3}{60} = 15,2783 \text{ g/m}^3$$

Selon la Société Nationale de Sidérurgie (S.N.S)

Le prix du kg d'aluminium est $KA = 20$ DA/kg

On évaluera donc la masse d'Aluminium consommé par m^3 d'eau traitée à : $P_1 = 0,305$ DA/ m^3

2) Consommation en énergie électrique :

L'énergie électrique nécessaire pour l'électrolyse est donnée par :

$$W_1 = \frac{I \cdot U}{Q}$$

I : intensité du courant

U : tension

Q : débit traité

$$W_1 = \frac{1,5 \cdot 14}{115} = 0,182 \text{ KW.h/m}^3$$

Selon la Société Nationale d'Électricité est de GAZ (SONELGAZ), le prix du KWh est de 0,49 DA.

Le coût d'électrolyse est donc :

$$P_2 = 0,49 \cdot 0,182 = 0,0896 \text{ DA/m}^3$$

3) Evacuation de la boue :

En fonction de la quantité d'aluminium consommée et de la réduction de la dureté, la quantité de boue formée est estimée à 400 g/m^3 .

Le coût d'évacuation de la boue est estimé à $0,68 \text{ DA/Kg}$ (2B)

Le coût d'évacuation de la boue formée est donc :

$$P_3 = 0,68 \cdot 0,4 = 0,272 \text{ DA/ m}^3$$

3) Coût global :

Le coût de la défluoruration par électrolyse est la somme de tous les investissements :

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

$$P = 0,66 \text{ DA/ m}^3$$

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif de cette étude était de développer le procédé de défluoruration des eaux du Sud Algérien par électrolyse. Cependant, il ressort des résultats obtenus que l'efficacité de cette méthode est fonction de plusieurs variables :

- * Densité du courant
- * Surface d'électrolyse
- * Température
- * Distance inter-électrodes.

L'amélioration de l'efficacité de ce procédé réside donc dans l'optimisation de ces paramètres.

Cette étude nous a permis aussi de déterminer les avantages et les inconvénients de l'application de cette méthode pour les eaux de Sud algérien.

Parmi les avantages, nous pouvons citer :

- En raison de la forte minéralisation de ces eaux, leur conductivité électrique est élevée ce qui réduit la dissipation de l'énergie lors de l'électrolyse.
- Elle ne nécessite pas l'ajout de réactifs chimiques augmentant le volume final de la boue ou la salinité de l'eau.
- La défluoruration est accompagnée d'une certaine réduction de la dureté.
- Le système est compact et facile à mettre en oeuvre.

Parmi les inconvénients, on cite :

- il faut refroidir les eaux avant le traitement suite à l'influence de la température élevée des eaux du Sud algérien.
- Il faut prévoir le traitement secondaire pour améliorer la décantation. Telle une séparation par clarificateur centrifuge.

En raison du temps qui nous a été imparti, ce travail est loin d'être achevé.

Des études complémentaires vont être entamées pour l'optimisation de la décantation des boues formées.

ANNEXE.

ANNEXE :

PREPARATION DE L'EAU SYNTHETIQUE

Pour préparer l'eau synthétique similaire à celle de Tamlaht nous avons utilisé les produits donnés dans le tableau suivant :

| Produit | Masse molaire (g) | Quantité nécessaire pour préparer 1 l (g) |
|--------------------------------------|----------------------|---|
| NaF | 42 | 0,0117 |
| Kcl | 74,55 | 0,0680 |
| Mg SO ₄ 7H ₂ O | 246,48 | 2,2588 |
| CaCl ₂ 2H ₂ O | 147,02 | 1,2129 |
| Na H CO ₃ | 84,1 | 0,1850 |
| Na SO ₄ | 142 | 0,9540 |
| Nacl | 58,5 | 0,0451 |
| Na NO ₃ | 84,89 | 0,0187 |

DOSAGE DE FLUOR PAR METHODE IONOMETRIQUE :

- Matériel :

- Un PH mètre type PHYWE , muni d'un voltmètre pour l'évaluation du potentiel des solutions.
- Une électrode de référence au Colomel saturé (E.C.S) du fabricant Tacussel.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures type pF4 - L du fabricant Tacussel.

- Réactifs :

Solution TISAB

- Acide acétique glacial ...57 ml
- Chlorure de sodium58 g
- Citrate de sodium0,3 g
- Eau distillée500 ml

Ajuster la solution à pH 5 - 5,5, avec une solution NaOH 5 M.

Refroidir la solution à la température ambiante.

Placer la solution dans une fiole de 1 l et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS A ANALYSER :

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, préparer une série de dilutions allant de 0,1 mg/l à 100 mg/l.

Introduire dans un becher 25 ml de chaque dilution et ajouter 25 ml de solution TISAB.

Effectuer les mesures au bout de trois minutes pour les solutions les plus diluées pour éviter l'effet de mémoire.

ANALYSE DES ECHANTILLONS :

Dans un becher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 25 ml de l'échantillon prélevé pour l'analyse, puis on ajoute de la solution TISAB.

Immerger les électrodes.

Faire la mesure au bout de trois minutes et prendre la valeur après stabilisation.

Se reporter à la courbe d'étalonnage.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Association Française d'Etude des Eaux
les micropolluants minéraux des eaux continentales
Rapport n° 5, 1978

- 2- B - AZOUT
Contributions à la recherche des causes de fluorose d'origine
alimentaire dans la région d'El oued
I.N.A. 1972

- 3- Journal of the Institution of Engineering (INDIA)
Environement Engineering Division
Vol 60, pt EN 1, Octobre 1979

- 4- A- ARDUA
" problème de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines
eaux en Algérie "
Séminaire O.M.S sur la technologie appropriés à la
déminéralisation de l'eau potable, Novembre 1981 -Alger

- 5- S. ACHOUR
La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie.
Tribune de l'eau, 42 (542), 53 -57, Mars 1990

- 6- MEZGHRANI. S
Défluoruration d'une eau de consommation par adoucissement
à la chaux
Projet de fin d'études, E N P. 1982

- 7- BOUSSAID. F
"Etude de la défluoruration de l'eau Albienne de la région de
Touggourt ".
Projet de fin d'études, E N P 1983

8- DESJARDIN .

"traitement des eaux"

- 1988 -

9- T - K - Tjook

"coopérative technique en matière de défluoruration"

Séminaire O.M.S sur la technologie appropriée à la déminéralisation de l'eau potable; Novembre 1981 -Alger.

10- DEGREMONT .

memento technique de l'eau

Huitième édition, 1978

11- N-MENNAD

"Défluoruration des eaux potables par procédé électro-chimique"
projet de fin d'études, E N P 1991

12- RABOSKY, J.G and MILLER, J.P.

"Fluoride Removal by Lime precipitation and Alum and poly
électrolyte coagulation "

proc. Twenty-ninth Purdue Industrial Waste Conference,
pp 669 - 676 (1974)

13- O. M. S

Normes Internationales pour l'eau de boisson

Troisième édition, Genève 1972

14- SCHOELLER . H

" Géochimie des eaux souterraines"

Société des éditions, 1956

15- J.M . ROVEL

" principaux traitement spécifiques relatifs à certains
composés minéraux indésirables "

Séminaire de l'O.M.S sur la technologie appropriée à la déminéralisation de l'eau potable, Novembre 1981 -Alger.

16- J.P . BELLE

"Elimination des fluorures par adsorption. échange sur alumine activée "

T. S. M, Février 1984

17- W YEUN

"Activated alumina removes fluoride ions from water "

125 (6), 76-78 et 80-82 , juin 1978

18- MAMERI et MAZIGHI

" méthode de défluoruration des eaux du Sud algérien "

Conférence internationale sur l'écologie urbaine - Ecole polytechnique d'Architecture.

27 - 28 Mai 1992 - Alger

19- L- MING

" Elimination of excess fluoride in potable water with conservation by electrolysis using an aluminium anode"

Fluoride. 20(2), 54-63 . 1987

20 - JEAN BESSON et JACQUES GUITTON

"manipulation d'électrochimie

introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique

Ed. MASSON & Cie, PARIS 1972.

21- ALLEN J BARD Larry R. FAULKER

Electrochimie principes, méthodes et applications

Ed- masson & Cie 1983

22- Sun Li - Cheng

Electro - chemical method to remove

Fluorine from Drinking Water

Wat supply. Vol 3, Berlin 'B', pp 177 - 186

1985

23- R- AUDUBERT

Electrolyse

Presse universitaire de France. Paris 1953

24- F- PERSIN et M- RUMEAU

Le traitement électrochimique des eaux et effluents

CEBEDEAU n° 3 pp 45-55- 1989

25- PAUL PASCAL

Nouveau traité de chimie minérale

Tome VI

Ed- MASSON & Cie PARIS 1963

27- J . RODIER

Analyse de l'eau

Ed. Dund septième édition, 1984

28- Lounici. H

Thèse magister

Conditionnement et valorisation des boues.

E N F 1992.