

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



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire Bioengineering et du Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Sciences

Option : Génie de l'Environnement

**Traitement des Eaux Rejetées des Industries
Photovoltaïques par Procédés Membranaires-
Elimination des Ions Fluorures et Nitrates par
Adsorption et Electro-Activation**

M^{me} Fadila DJOUADI épouse BELKADA

Magister en Génie de l'Environnement de l'Université d'Osaka, Japon.

Sous la direction de Professeur Nabil MAMERI
et la codirection de Professeur Nadia ABDI

Présentée et soutenue publiquement le 23/01/2019

Composition du Jury:

Président:	Madani DROUCHE	Professeur	ENP- Alger
Directeurs de Thèse:	Nabil MAMERI	Professeur	ENP- Alger
	Nadia ABDI	Professeur	ENP- Alger
Examineurs:	Djamel ABDESMED	Professeur	USTHB - Alger
	Abdellah KHELIFA	Professeur	USD - Blida
	Rabah BOUARAB	Professeur	ENP - Alger
	Khaldoun BACHARI	Dir./Rech.	CRAPC-Tipaza
Invités :	Ouiza KITOUS	MCB	ENP - Alger
	Nadjib DROUCHE	Dir./Rech.	CRTSE - Alger

ENP 2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَقْرَأْ بِاسْمِ الَّذِي () الْإِنْسَانَ مِنْ () .

(القرآن الكريم 96, 1-2)

In the name of Allah, the Beneficent, the Merciful

Read In the name of your Lord Who created(1), Created man from a clinging substance(2).

(The Holly Quran 96, 1-2)

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Lis, au nom de ton Seigneur qui a créé (1), qui a créé l'Homme d'une adhérence (2).

(Le saint Coran 96, 1-2).

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



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire Bioengineering et du Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Sciences

Option : Génie de l'Environnement

**Traitement des Eaux Rejetées des Industries
Photovoltaïques par Procédés Membranaires-
Elimination des Ions Fluorures et Nitrates par
Adsorption et Electro-Activation**

M^{me} Fadila DJOUADI épouse BELKADA

Magister en Génie de l'Environnement de l'Université d'Osaka, Japon.

Sous la direction de Professeur Nabil MAMERI
et la codirection de Professeur Nadia ABDI

Présentée et soutenue publiquement le 23/01/2019

Composition du Jury:

Président:	Madani DROUCHE	Professeur	ENP- Alger
Directeurs de Thèse:	Nabil MAMERI	Professeur	ENP- Alger
	Nadia ABDI	Professeur	ENP- Alger
Examineurs:	Djamel ABDESMED	Professeur	USTHB - Alger
	Abdellah KHELIFA	Professeur	USD - Blida
	Rabah BOUARAB	Professeur	ENP - Alger
	Khaldoun BACHARI	Dir./Rech.	CRAPC-Tipaza
Invités :	Ouiza KITOUS	MCB	ENP - Alger
	Nadjib DROUCHE	Dir./Rech.	CRTSE - Alger

ENP 2019

خلال العقود الأخيرة، أصبحت تكنولوجيا تحويل الطاقة الكهروضوئية من التكنولوجيات الناشئة و الأكثر استعمالاً، خصوصاً في الجزائر حيث لدينا مناخ ملائم لهذا النوع من الطاقة. الطلب المتزايد على تكنولوجيا تحويل الطاقة الكهروضوئية جعلها تعدّ تكنولوجيا بديلة تساهم في إمدادات الطاقة العالمية. للاستجابة لشروط السوق، فالبحت و التطوير أمر ضروري للتنمية المستقبلية لتكنولوجيا الكهروضوئية مع الأخذ بعين الاعتبار العوامل الاقتصادية و البيئية تصنيع الخلايا الكهروضوئية يخلف نفايات سامة محملة بدرجة عالية بأيونات النترات NO_3^- و الفلور F^- الناجمة عن الاستعمال المكثف للأحماض القوية HF و HNO_3 خلال مرحلة تلميس رقائق السيليكون. هذه الأيونات لها آثار ضارة على صحة الإنسان و البيئة؛ لحماية البيئة و النظام البيئي لا بدّ من معالجة المياه المستعملة. في هذا العمل استخدمت طريقتان لمعالجة المياه المستعملة تتمثلان في الامتزاز و تقنيات الغشاء. هذه الطرق فعالة و اقتصادية، كما أنّها تقنيات كلاسيكية، لكن يبقى الأصل فيها استخدامها في إزالة أيونات النترات و الفلور من المياه المستعملة في الصناعات الكهروضوئية كذلك في تطبيق التكنولوجيا الناشئة من بينها تقنيات الغشاء. لقد تمّ استخدام محاليل اصطناعية مماثلة للمياه المستعملة من أجل دراسة أهمّ العوامل التجريبية الأساسية المؤثرة على أداء التقنيات المستخدمة في المعالجة، من بينها كمية المادة الممتازة، شدة التيار الكهربائي، التركيز الابتدائي للملوثات بالإضافة إلى درجة الحموضة. كما أنّه تمّ دراسة المنافسة بين أيونات النترات و الفلور أثناء الهجرة الكهربيائية زيادة على هذا فقد أجريت دراسة مقارنة للعلاجات المستخدمة و دراسة تقنية اقتصادية، بيّنت إزالة هامة للأيونين إذ تمّ الحصول عن طريق إحدى الطرق المستخدمة أنّ تركيز النترات و الفلور في المياه المعالجة أقلّ من المعايير الموصى بها من طرف منظمة الصحة العالمية.

كلمات أساسية: خلايا كهروضوئية، مياه مستعملة، الامتزاز، تقنيات الغشاء، النترات، الفلور.

ABSTRACT:

Over the last decades, the conversion of photovoltaic energy is becoming an emerging technology, particularly in Algeria, where we have an adequate climate for this type of energy. It's demand is growing rapidly and it has been identified as an alternative technology that can contribute to global energy supply. To respond to market conditions, research and development - R & D - is crucial for the future development of PV technology while considering economic and environmental factors.

The manufacture of photovoltaic cells generates toxic effluents heavily loaded with nitrate ions NO_3^- and fluorides ions F^- due to the intensive use of strong acids HF and HNO_3 during the texturizing step of silicon wafers, these ions have adverse effects on human health and the environment. To protect the environment and the ecosystem, it is necessary to treat these discharges.

In this work, two treatment processes are used which are adsorption, and membrane techniques. These processes are efficient and economical, they are conventional techniques, however the originality is in their uses for the removal of fluoride and nitrate ions from photovoltaic industries wastewaters, as well as in the application of emerging technologies such as membrane processes. Synthetic solutions representing that wastewaters were used to study the main operational factors affecting the performance of the treatments used; such as the amount of adsorbent, the intensity of the current, the initial concentration of pollutants and the pH. The study of the competition of the two ions in their electro migrations has been realized. The comparative studies of the treatments were made as well as the techno-economic study; significant eliminations of the two ions were obtained. In fact, for one of the treatments used, the concentrations of nitrates and fluorides in the treated water are below the standards limits recommended by the World Health Organization (WHO).

Keywords: Photovoltaic cells, wastewater, adsorption, Membranes techniques, Nitrate, Fluoride.

RESUME :

Au cours de ces dernières décennies, la conversion de l'énergie photovoltaïque est devenue une technologie émergente, particulièrement en Algérie où nous disposons d'un climat adéquat à ce type d'énergie. Sa demande augmente rapidement et elle a été considérée comme une technologie alternative pouvant contribuer à l'approvisionnement énergétique mondial. Pour répondre aux conditions du marché, la recherche et le développement -R&D- est cruciale pour le développement futur de la technologie du photovoltaïque tout en considérant les facteurs économiques et environnementaux.

La fabrication des cellules photovoltaïques génère des effluents toxiques fortement chargés en ions nitrates NO_3^- et fluorures F^- dû à l'utilisation intensive des acides forts HF et HNO_3 pendant l'étape de texturation des plaquettes de Silicium. Ces ions ont des effets néfastes sur la santé de l'Homme et sur l'Environnement. Pour protéger l'environnement et l'écosystème, il est nécessaire de traiter ces rejets.

Dans le présent travail, deux procédés de traitement sont utilisés qui sont l'adsorption, et les techniques membranaires. Ces procédés sont efficaces et économiques, ceux sont des techniques classiques, cependant l'originalité réside dans leurs utilisations pour l'élimination des ions fluorures et nitrates des rejets des industries photovoltaïques, ainsi que dans l'application des technologies émergentes tels que les procédés membranaires. Des solutions synthétiques représentant des rejets ont été utilisées pour l'étude des principaux facteurs opérationnels affectant la performance des traitements utilisés; tels que la quantité d'adsorbant, l'intensité du courant, la concentration initiale de polluants et le pH. L'étude de la compétition des deux ions dans leurs électro migrations a été réalisée. Les études comparatives des traitements ont été faites ainsi que l'étude technico-économique, et des éliminations significatives des deux ions ont été obtenues. En effet, pour l'un des traitements utilisés les concentrations en nitrates et en fluorures dans les eaux traitées sont inférieures aux normes recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

Mots clés : Cellules photovoltaïques, Eaux usées, Adsorption, Techniques membranaires, Nitrates, Fluorures.

Remerciements

Au nom de Dieu le Clément, le tout Miséricordieux, par grâce duquel j'ai pu accomplir ce modeste travail; il a été réalisé au niveau du laboratoire Bioengineering et du Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), sous la direction de Monsieur le Professeur N. MAMERI et Madame le Professeur N. ABDI, en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), sous la direction du Dr N. DROUCHE.

Premièrement, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse et co-directrice, Monsieur le Professeur N. MAMERI et Madame le Professeur N. ABDI, pour leurs soutiens continus, leurs patiences, les motivations et leurs immenses connaissances qui m'ont toujours incité à élargir mes recherches de différentes perspectives. Leurs conseils m'ont aidé tout au long de la recherche et de la rédaction de cette thèse. Pendant ces années de thèse passées avec eux, ce fut un honneur de travailler sous leur direction et c'est pour moi une expérience précieuse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et profonds respects.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Madame Dr O. KITOUS, maitre de conférences à l'ENP, pour avoir accepté mon invitation de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a fournie pendant la réalisation de ce travail et toute la patience, les encouragements constants et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.

Je veux également exprimer mes remerciements à Monsieur Dr N. DROUCHE, Directeur de Recherche au CRTSE-Alger, pour avoir accepté mon invitation de participer à ce jury, et toute ma gratitude pour son soutien, son aide très précieuse et ses encouragements constants.

Je remercie Monsieur M. DROUCHE, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. ABDESMED, Professeur à l'USTHB-Alger, Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'USD-Blida, Monsieur R. BOUARAB, Professeur à l'ENP-Alger et Monsieur Dr K. BACHARI, Directeur de Recherche au CRAPC- Tipaza pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à mon travail en me faisant l'honneur d'accepter de faire partie du jury.

Je remercie également Mme BOUAAM Hamida, notre secrétaire au département génie de l'Environnement pour sa gentillesse, sa disponibilité constante et son aide sur le plan administratif.

En dernier, mais non le moindre, à la mémoire de Billel mon neveu, mes grands-parents et mes beaux-parents, qui m'ont toujours encouragé. Je voudrais remercier ma famille : mes parents, mon mari, mes enfants, de m'avoir soutenu spirituellement et affectueusement tout au long de la réalisation de cette thèse et de ma vie en général ; mes remerciements s'adressent également à mes sœurs, mon frère, mes belles-sœurs, mes beaux-frères, mes tantes et oncles et leurs familles respectives pour leurs encouragements.

Une pensée très chaleureuse accompagne tous les thésards du département, les chercheurs du centre, et mes amis de l'Algérie, du Japon et de l'étranger. A une recherche scientifique meilleure en Algérie.

Liste des symboles et abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
AC	Alternating Current	A
ADN	Acide Désoxyribonucléique	
Ag/AgCl	Argent / Chlorure d'Argent	
AIP	Alcool Isopropylique	
ANRH	Agence Nationale des Ressources Hydriques	
AOPs	Advanced Oxidation Processes	
BET	Brunauer, Emmett et Teller	
BIOGEP	Laboratoire Bioengineering et du Génie des Procédés	
CAG	Charbon Actif en Grains	
Ca(OH) ₂	Chaux	
CES	Consommation d'Energie Spécifique	Wh/L
CESE	Consommation d'Energie Spécifique Effective	J/M.S
CFC	Chlorofluorocarbures	
CH ₃ COOH	Acide Acétique	
CMA	Concentration Maximale Acceptable	mg/l
CRTSE	Centre de Recherche en Technologie des Semi- conducteurs pour l'Energétique	
DC	Direct Current	A
DJA	Dose Journalière Admissible	mg/Kg
ECS	Electrode au Calomel Saturée	
ED	Electrodialyse	
ENP	Ecole Nationale Polytechnique	
F ⁻	Ion Fluorure	
HF	Acide Fluorhydrique	
HNO ₃	Acide Nitrique	

Liste des symboles et abréviations

H ₂ O	Eau	
H ₂ O ₂	Eau Oxygénée	
H ₂ SO ₄	Acide Sulfurique	
ISISA	Interfering Suppressant Ionic Strength Adjuster	
K _d	Constante de Langmuir	mg/L
K _f	Constante de Freundlich	L/g
KOH	Hydroxyde de Potassium	
NaOH	Soude	
NF	Nanofiltration	
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfate d'Ammonium	
NO ₃ ⁻	Ion Nitrate	
OI	Osmose Inverse	
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	
ppm	Partie Par Million	mg/L
PV	Photovoltaïque	
Q _e	La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	mg/g
Q _m	La capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'adsorbant	mg/g
R&D	Recherche et Développement	
TISAB	Total Ionic Strength Adjuster Buffer	
WHO	World Health Organization	

Liste des tableaux

Tableau n°I.1	Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie.....	18
Tableau n°I.2	Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.....	24
Tableau n°I.3	Flux opérationnel d'une usine de cellules PV.....	25
Tableau n°II.1	Propriétés chimiques du fluor.....	27
Tableau n°II.2	Apports nutritionnels en fluor recommandés.....	28
Tableau n°II.3	Teneur en fluor de quelques échantillons d'eau de différentes régions du sud Algérien.....	31
Tableau n°III.1	Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja.....	40
Tableau n°III.2	Différentes méthodes utilisées pour l'élimination des nitrates dans l'eau.....	44
Tableau n°IV.1	Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grain CAG.....	48
Tableau n°IV.2	Propriétés des membranes échangeuses d'ions.....	50
Tableau n°IV.3	Caractéristiques des pompes.....	51
Tableau n°IV.4	Solutions et concentrations dans les différents compartiments.....	52
Tableau n°V.1	Solutions et concentrations dans les différents compartiments.....	68
Tableau n°V.2	Paramètres obtenus selon le modèle de cinétique du premier ordre pour les différentes éliminations.....	70
Tableau n°V.3	Consommation d'énergie spécifique (CES) des éliminations des ions dans leurs conditions optimales.....	73
Tableau n°V.4	Consommation d'énergie spécifique effective (CESE) des éliminations des ions (seul et en mélange) à I = 0,1 A.....	73
Tableau n°V.5	Consommation d'énergie spécifique effective (CESE) des éliminations d'ions en utilisant différentes intensités de courant.....	74
Tableau n°V.6	Solutions et concentrations dans les différents compartiments (Compétition des ions dans leurs éliminations).....	77
Tableau n°V.7	Paramètres expérimentaux des éliminations des ions nitrates et fluorures par électrodialyse dans leurs conditions optimales.....	80
Tableau n°V.8	Etudes sur différents types de traitements des eaux et eaux usées.....	81
Tableau n°V.9	Les prix estimés des composants.....	84
Tableau n°V.10	Les prix estimés des équipements.....	85
Tableau n°V.11	Les prix évalués des différents items.....	85

Liste des figures

Figure n°I.1	Potentiel mondial de l'énergie photovoltaïque.....	15
Figure n°I.2	Potentiel solaire du territoire Algérien (Ministère de l'Energie 2016).....	16
Figure n°I.3	Evolution de la production du photovoltaïque mondial et annuelle de 2010 à 2017.....	17
Figure n°I.4	Changement des prix des cellules photovoltaïques.....	17
Figure n°I.5	Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie.....	18
Figure n°I.6	Les différentes étapes de préparation des plaquettes.....	20
Figure n°I.7	Lingot, plaquette de silicium, et cellule solaire.....	21
Figure n°I.8	De la cellule solaire au système photovoltaïque.....	23
Figure n°III.1	Structure chimique de l'ion nitrate.....	37
Figure n°III.2	Réduction des nitrates en azote et ammoniac.....	42
Figure n°IV.1	Dispositif des essais d'adsorptions	48
Figure n°IV.2	Dispositif des essais d'électro-activation de l'adsorbant.....	49
Figure n°IV.3	Système pilote d'électrodialyse Corning P1.....	51
Figure n°IV.4	Système d'analyse potentiometrique.....	53
Figure n°V.1	Isotherme d'adsorption des nitrates sur du CAG.....	55
Figure n°V.2	Isotherme de Langmuir d'adsorption des nitrates sur du CAG.....	55
Figure n°V.3	Isotherme de Freundlich d'adsorption des nitrates sur du CAG.	56
Figure n°V.4	Cinétiques d'adsorption pour différentes valeurs de CAG.....	57
Figure n°V.5	Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à différentes concentrations initiales.....	58
Figure n°V.6	Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à différentes valeurs de pH.....	59
Figure n°V.7	Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à C_0 de 100mg /l pour différentes valeurs de E.....	60
Figure n°V.8	Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à C_0 de 200mg /l pour différentes valeurs de E.....	60
Figure n°V.9	Courbe Intensité-Tension lors de l'élimination des nitrates.....	61
Figure n°V.10	Efficacité d'élimination des nitrates pour différentes intensités de courant.....	62
Figure n°V.11	Efficacité d'élimination des nitrates pour différentes concentrations initiales	63
Figure n°V.12	Efficacité d'élimination des nitrates à différents pH	64
Figure n°V.13	Courbe Intensite-Tension lors de l'elimination des fluorures.....	65
Figure n°V.14	Efficacité d'élimination du fluorure pour différentes intensités de courant....	66
Figure n°V.15	Efficacité d'élimination du fluorure pour différentes concentrations initiales.	66
Figure n°V.16	Efficacité d'élimination des ions fluorures à différents pH.....	67
Figure n°V.17	Efficacité d'élimination des fluorures en l'absence et en présence d'ions nitrates $I=0.1A$	69
Figure n°V.18	Efficacité d'élimination des nitrates en l'absence et en présence d'ions Fluorures $I = 0.1A$	70

Figure n°V.19	Effet de l'intensité du courant appliqué sur la consommation d'énergie spécifique pour l'élimination des deux ions.....	72
Figure n°V.20	Potentiels en fonction du temps pour l'élimination des ions dans leurs conditions optimales.....	72
Figure n°V.21	Conductivités dans les deux compartiments durant l'élimination des fluorures.....	75
Figure n°V.22	Elimination des fluorures.....	75
Figure n°V.23	Conductivités dans les deux compartiments durant l'élimination des nitrates.	76
Figure n°V.24	Elimination des nitrates.....	77
Figure n°V.25	Conductivités dans les deux compartiments durant la compétition des deux ions.....	78
Figure n°V.26	Efficacité d'élimination des nitrates en l'absence et en présence d'ions fluorures $I = 0.05A$	78
Figure n°V.27	Efficacité d'élimination des fluorures en l'absence et en présence d'ions nitrates $I=0.05A$	79

Remerciements	
Liste des symboles et abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	

Sommaire

Introduction Générale	12
------------------------------------	----

Chapitre I : L'industrie photovoltaïque

I.1) Généralités sur les systèmes photovoltaïques	15
I.2) Essor du photovoltaïque en Algérie	18
I.3) Principe général de fonctionnement d'un système photovoltaïque	19
I.4) L'industrie photovoltaïque	19
I.4.1) Fabrication des cellules photovoltaïques.....	19
a) Extraction et purification du silicium.....	20
b) Cristallisation du silicium	20
c) Obtention des wafers photovoltaïques	21
d) Dopage du silicium	21
e) Décapage.....	22
f) Texturation.....	22
g) Métallisation.....	22
I.5) Rejets des industries photovoltaïques	23

Chapitre II : Le Fluor

II.1) Généralités sur le Fluor	27
II.2) Impact des ions fluorures sur la santé de l'Homme	28
II.3) Impact des ions fluorures sur l'environnement	29
II.4) Normes et recommandations	30
II.5) Fluor en Algérie	31
II.6) Techniques d'éliminations des fluorures	32
II.6.1) Méthodes classiques.....	32
a) Précipitation	32
b) Coagulation-floculation.....	32
c) Adsorption.....	33
d) Résines échangeuses d'ions.....	33
II.6.2) Procédés électrochimiques.....	33
a) Electrocoagulation.....	33
b) Electrosorption.....	34
II.6.3) Techniques membranaires.....	34
a) Osmose inverse.....	34
b) Electrodialyse.....	35
II.7) Méthodes d'analyses des ions fluorures	35
II.7.1) Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique.....	35
II.7.2) Méthode potentiométrique (électrode sélective).....	36

Chapitre III : Les Nitrates

III.1) Généralités sur les nitrates	37
III.2) Impact des ions nitrates sur la santé de l'Homme	38
III.3) Impact des ions nitrates sur l'environnement	39

III.4) Normes et recommandations	39
III.5) Nitrates en Algérie	40
III.6) Techniques d'éliminations des nitrates	40
III.6.1) Adsorption	41
III.6.2) Résines échangeuses d'ions	41
III.6.3) Réduction chimique.....	41
III.6.4) Dénitrification biologique.....	42
III.6.5) Techniques membranaires.....	43
a) Osmose inverse.....	43
b) Nanofiltration.....	43
c) Electrodialyse.....	44
III.7) Méthodes d'analyses des ions nitrates	44
III.7.1) Chromatographie d'échange d'ions.....	44
III.7.2) Méthode par réduction de Cadmium.....	45
III.7.3) Méthode colorimétrique à l'hydrazine et le N.E.D.....	45
III.7.4) Méthode de Brucine.....	45
III.7.5) Méthode potentiométrique avec électrode spécifique.....	45

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1) Adsorption des ions nitrates sur du charbon actif en grains	47
IV.2) Adsorption des ions nitrates sur charbon actif électro-activé	49
IV.3) Electrodialyse	50
IV.4) Méthode d'analyse des ions fluorures	52
IV.5) Méthode d'analyse des ions nitrates	52

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1) Adsorption des ions nitrates sur du CAG	55
V.1.1) Isotherme d'adsorption.....	55
V.1.2) Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
a) Modèle de Langmuir.....	55
b) Modèle de Freundlich.....	56
V.1.3) Influence de la quantité du CAG sur l'adsorption des ions nitrates.....	57
V.1.4) Adsorption des ions nitrates à différentes concentrations initiales.....	57
V.1.5) Influence du pH sur l'adsorption des ions nitrates sur du CAG.....	58
V.1.6) Adsorption des ions nitrates sur charbon actif électro-activé.....	59
a) Essais d'adsorption sur du CAG électro-activé à différents potentiels électrochimiques.....	59
b) Essais d'adsorption sur du CAG électro-activé à différents potentiels électrochimiques et à différentes concentrations initiales en ions nitrates....	60
V.2) Elimination des ions nitrates par électrodialyse	61
V.2.1) Détermination du courant limite.....	61
V.2.2) Influence de l'intensité de courant sur l'élimination des nitrates.....	62
V.2.3) Influence de la concentration initiale sur l'élimination des nitrates.....	62
V.2.4) Influence du pH sur l'élimination des nitrates.....	63
V.3) Elimination des ions fluorures par électrodialyse	64
V.3.1) Détermination du courant limite.....	64
V.3.2) Influence de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures.....	65
V.3.3) Influence de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures.....	66
V.3.4) Influence du pH sur l'élimination des fluorures.....	67
V.4) Compétition des deux ions fluorures et nitrates lors de leurs éliminations par électrodialyse	68

V.4.1) Evolution des concentrations des ions fluorures en présence et en absence des ions nitrates.....	68
V.4.2) Evolution des concentrations des ions nitrates en présence et en absence des ions fluorures.....	69
V.5) Calculs des constantes cinétiques.....	70
V.6) Calculs des énergies consommées.....	71
V.7) Eliminations des ions fluorures et nitrates par électrodialyse avec une intensité de courant plus faible.....	74
V.7.1) Eliminations des ions fluorures à 0.05 A.....	74
V.7.2) Eliminations des ions nitrates à 0.05 A.....	76
V.7.3) Compétition des deux ions fluorures et nitrates lors de leurs éliminations à 0.05 A	77
a) Evolutions des concentrations des ions nitrates en présence et en absence des ions fluorures.....	78
b) Evolutions des concentrations des ions fluorures en présence et en absence des ions nitrates.....	79
V.8) Etude technico-économique.....	83
Conclusion Générale.....	87
Références Bibliographiques.....	89
Annexe.....	98
Valorisation Scientifique.....	113

INTRODUCTION GENERALE

Les énergies par le biais de combustibles fossiles ont leurs propres avantages, mais les nuisances qu'elles peuvent causer à l'environnement peuvent affecter l'écosystème en entier. Notre monde n'a pas d'autres alternatives que d'utiliser ces énergies existantes jusqu'à ce que les scientifiques arrivent avec des technologies innovantes qui peuvent produire de l'énergie avec le même ou moindre coût sans affecter l'environnement, une de ses technologies est la conversion de l'énergie solaire par effet photovoltaïque.

Qu'est-ce que la conversion de l'énergie solaire par le système photovoltaïque ?

L'exploitation directe de l'énergie solaire au moyen de capteurs relève de deux technologies bien originales : l'une utilise des capteurs thermiques afin de produire de la chaleur à partir du rayonnement solaire infrarouge pour chauffer de l'eau ou de l'air; l'autre produit de l'électricité, c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui fait objet de notre projet de recherche. Comme son nom l'indique, l'effet photovoltaïque consiste à transformer le rayonnement lumineux (solaire ou autre) en électricité. Ce principe fut découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Becquerel. Plus scientifiquement parlant, ce phénomène apparaît lorsqu'un matériau semi-conducteur absorbe des photons, émis par la lumière, qui lui permettent de produire une tension électrique (**Labouiret et al. 2003 ; Riolet. 2010**).

Ces dernières dizaines d'années le système photovoltaïque de conversion d'énergie est devenu une technologie émergente, sa demande ne cesse de croître à cause des changements des prix des énergies fossiles et à la crise économique mondiale. En conséquence, cette technologie est graduellement vue comme énergie alternative qui peut contribuer à la demande mondiale en énergie. 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 type d'énergie.

Un panneau solaire est composé de plusieurs cellules photovoltaïques reliées entre elles en séries ou en parallèles. Ces cellules solaires photovoltaïques sont en plein développement. Grâce à l'utilisation des nouvelles technologies, la production d'électricité à partir de l'énergie solaire écologique est devenue plus efficace et moins coûteuse et il y a une augmentation continue de la proportion totale de l'électricité produite par les cellules solaires. Néanmoins, pendant la fabrication des cellules photovoltaïques, des quantités considérables de produits chimiques ainsi que d'importants volumes d'eau et d'eau ultra-pure

(ultra pure water UPW) sont utilisés, particulièrement dans l'étape de gravure qui nécessite l'utilisation d'un mélange d'acides (HF/HNO₃). Il en résulte des rejets d'eaux dont les contaminations sont assez considérables et néfastes pour la santé des êtres vivants et pour l'environnement, ainsi que des eaux de rinçage des plaquettes de silicium contaminées par deux polluants qui sont les ions fluorures et nitrates qui sont relativement faciles à traiter, ce qui est en fait une excellente opportunité pour la récupération des eaux ultra pures traitées (Tsuo et al. 1998; Drouiche et al. 2006).

Différents traitements sont possibles tels que l'adsorption, l'électrocoagulation, la flottation et les techniques membranaires qui incluent l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et la nanofiltration pour le traitement de ces deux polluants (Riolet. 2010 ; Tyler. 2014 ; Aoudj et al. 2012 ; Ben Sik et al. 2010 ; SASB, 2014 ; Chen. 2004 ; Mameri et al. 1998 ; Amor et al. 2001). En effet, les avantages des technologies membranaires par rapport aux méthodes de séparation conventionnelles sont nombreux tels que la capacité d'élimination élevée, la flexibilité de fonctionnement et la rentabilité (Lounici et al. 2004). Parmi les différents procédés membranaires disponibles pour les séparations des ions des solutions, seuls deux, l'osmose inverse et l'électrodialyse, sont pratiques pour les éliminations des contaminants inorganiques de l'eau potable et des eaux usées (Lounici et al. 1997 ; Cheikh et al. 2013 ; Nicolas et al. 2010 ; Banasiak et al. 2009 ; Kabay et al. 2008 ; Jhaveri et al. 2016 ; Ahmed et al 2016). Les polluants les plus présents dans ces effluents sont les ions fluorures et nitrates. En effet, les eaux usées provenant des industries photovoltaïques ont des concentrations élevées en fluorures, généralement comprises entre 500 et 2000 mg/L et des concentrations également élevées en ions nitrates (Billenkamp. 2011 ; Drouiche et al. 2013). Le rejet direct de ces eaux usées représente un danger massif pour l'Environnement.

Notre étude porte sur les traitements des effluents (eaux ultra-pure contaminées) issues des industries des cellules photovoltaïques. La première partie du travail expérimental sera consacrée aux traitements d'une eau synthétiques contaminées par les fluorures et les nitrates par adsorption sur charbon actif en grains et par des essais d'adsorption sur du charbon actif en grains électro-activé. La deuxième partie portera sur l'utilisation beaucoup plus large de l'une des techniques membranaires qui est l'électrodialyse pour l'élimination des deux ions étudiés un par un, suivi de l'étude de la compétition dans l'élimination des deux ions ensemble. Enfin, une étude portera sur le traitement d'une solution synthétique simulant un rejet industriel. Une troisième et dernière partie traitera sur l'étude technico-économique des différents traitements utilisés. Le but de cette étude est de traiter l'eau de manière appropriée,

afin de recycler l'eau et de la réutiliser, atteignant ainsi le concept de rejet zéro, vu que l'eau ultra-pure est très coûteuse et sa consommation dans cette industrie est très importante.

Cette thèse sera développée selon les cinq chapitres suivants :

- ✓ Le premier chapitre porte sur une synthèse bibliographique sur l'industrie photovoltaïque et ses eaux rejetées ;
- ✓ Le deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique sur le fluor: généralités, ses impacts sur la santé des êtres vivants et sur l'écosystème ainsi que les différents traitements ;
- ✓ Dans le troisième chapitre une synthèse bibliographique englobe des généralités sur l'ion nitrate, son impact sur la santé des êtres vivants et sur l'écosystème, et les différents traitements utilisés;
- ✓ Le quatrième chapitre, décrit le matériel, les méthodes d'analyses et de traitement ainsi que le protocole expérimental suivi ;
- ✓ Dans le cinquième et dernier chapitre les résultats expérimentaux sont présentés. La première partie correspond à l'adsorption et l'électro-activation. La deuxième partie à l'électrodialyse. Les résultats de l'étude technico-économique des différents traitements sont également présentés;
- ✓ En conclusion, nous donnons le bilan de ce travail et quelques perspectives futures.

Ce chapitre est une synthèse bibliographique sur l'industrie photovoltaïque et ses eaux rejetées. Nous présenterons dans un premier temps, des généralités sur les systèmes photovoltaïques puis dans un second temps le développement du photovoltaïque dans le monde et particulièrement en Algérie. Le principe général de fonctionnement d'un système photovoltaïque et la fabrication des cellules photovoltaïques seront également indiqués. Ceci regroupent l'extraction et la purification du silicium, la cristallisation du silicium, l'obtention des wafers photovoltaïques, le dopage du silicium, le décapage, la texturisation et la métallisation ; suivi de la description des rejets des industries photovoltaïques, avec la nature de produits chimiques utilisés et les flux de rejets.

I.1) Généralités sur les systèmes photovoltaïques :

L'énergie solaire est une source abondante, vu que la terre reçoit un bon approvisionnement en rayonnement solaire, c'est une énergie gratuite, et protectrice à l'environnement. En effet, les énergies renouvelables sont de plus en plus approuvées et leurs utilisations ne fait qu'augmenter. La Figure n°I.1 nous renseigne sur le potentiel de l'énergie photovoltaïque dans le monde entier, par rapport à ce potentiel existant et inépuisable, une des technologies possible de convertir cette énergie solaire en énergie électrique, est celle des panneaux ou cellules photovoltaïques.

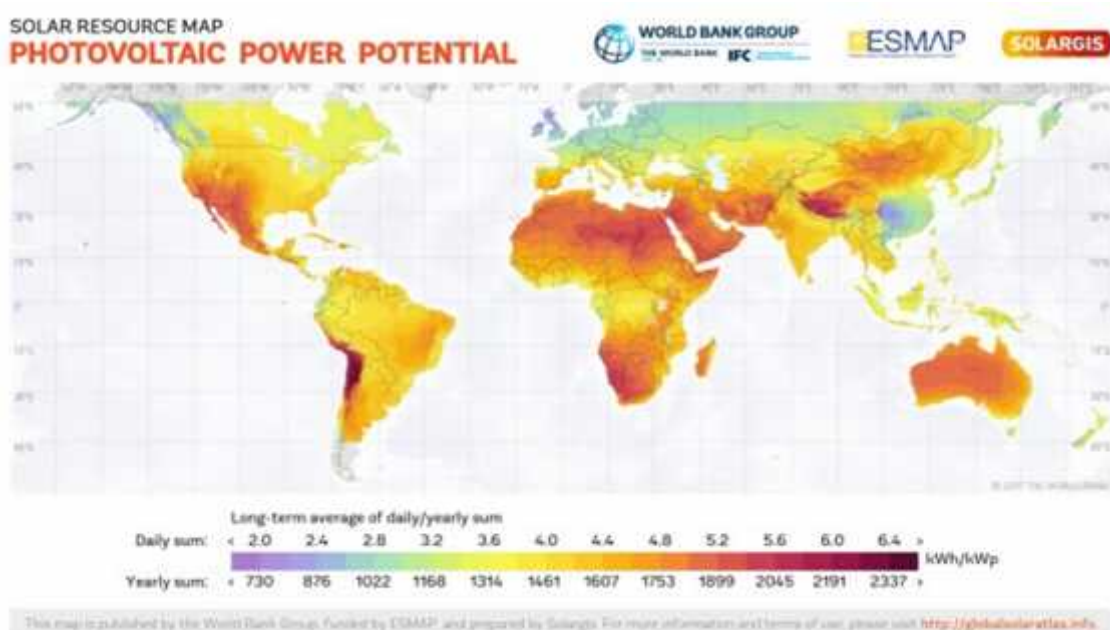


Figure n°I.1 : Potentiel mondial de l'énergie photovoltaïque.
<http://globalsolaratlas.info/downloads/world>

En Algérie, nous disposons d'un potentiel solaire très prometteur sur tout le territoire et principalement au sud où il est beaucoup plus important (Figure n°I.2), ainsi il est d'une bonne opportunité de penser au développement de l'énergie solaire et cela sous une bonne stratégie énergétique.

Global irradiation and solar electricity potential
Optimally-inclined photovoltaic modules

ALGERIA

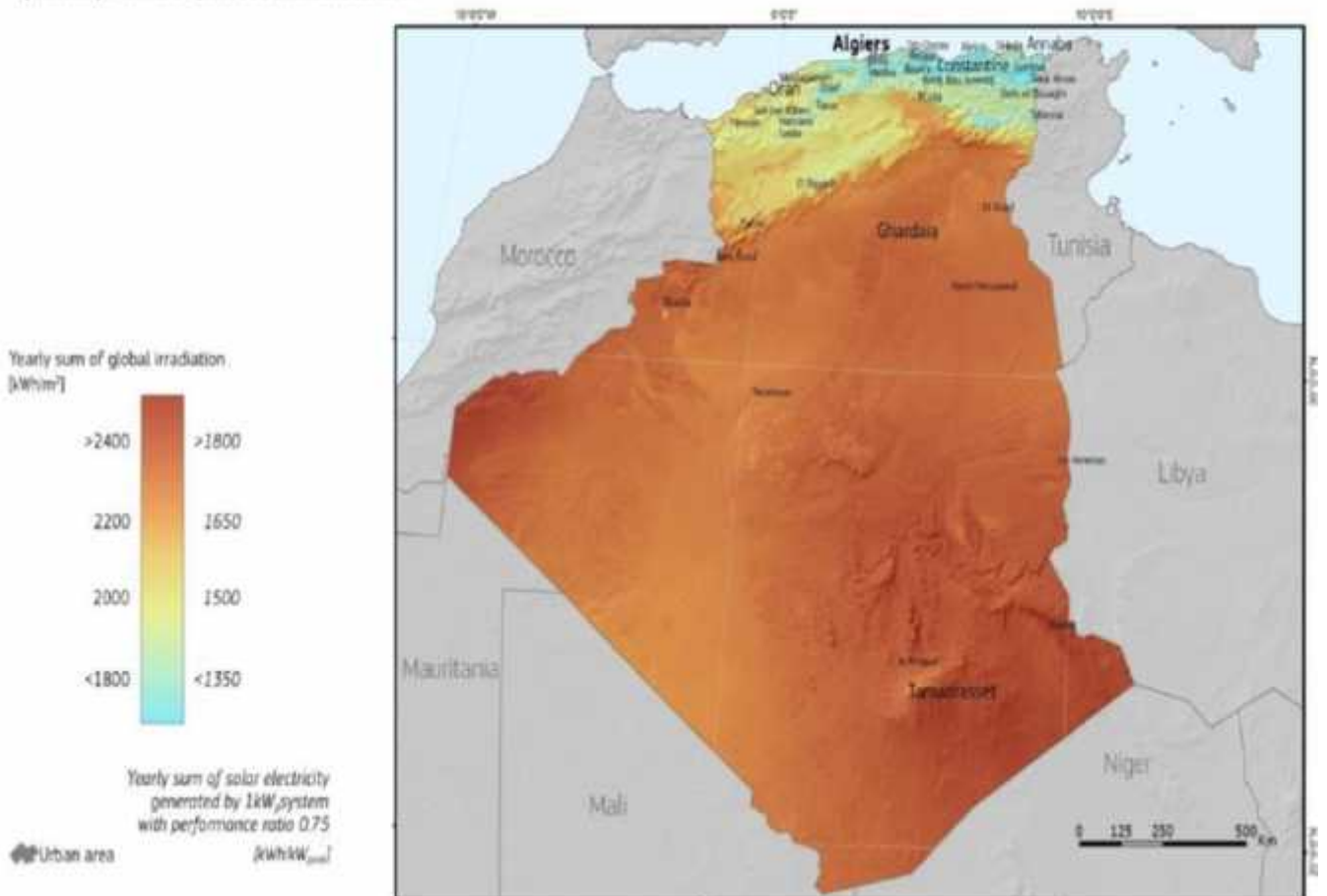


Figure n°I.2 : Potentiel solaire du territoire Algérien (Ministère de l'Énergie 2016).

Depuis plus d'une dizaine d'années, il y a une augmentation importante du marché de la production d'énergie photovoltaïque dans le monde entier, comme indiqué sur la Figure n°I.3.

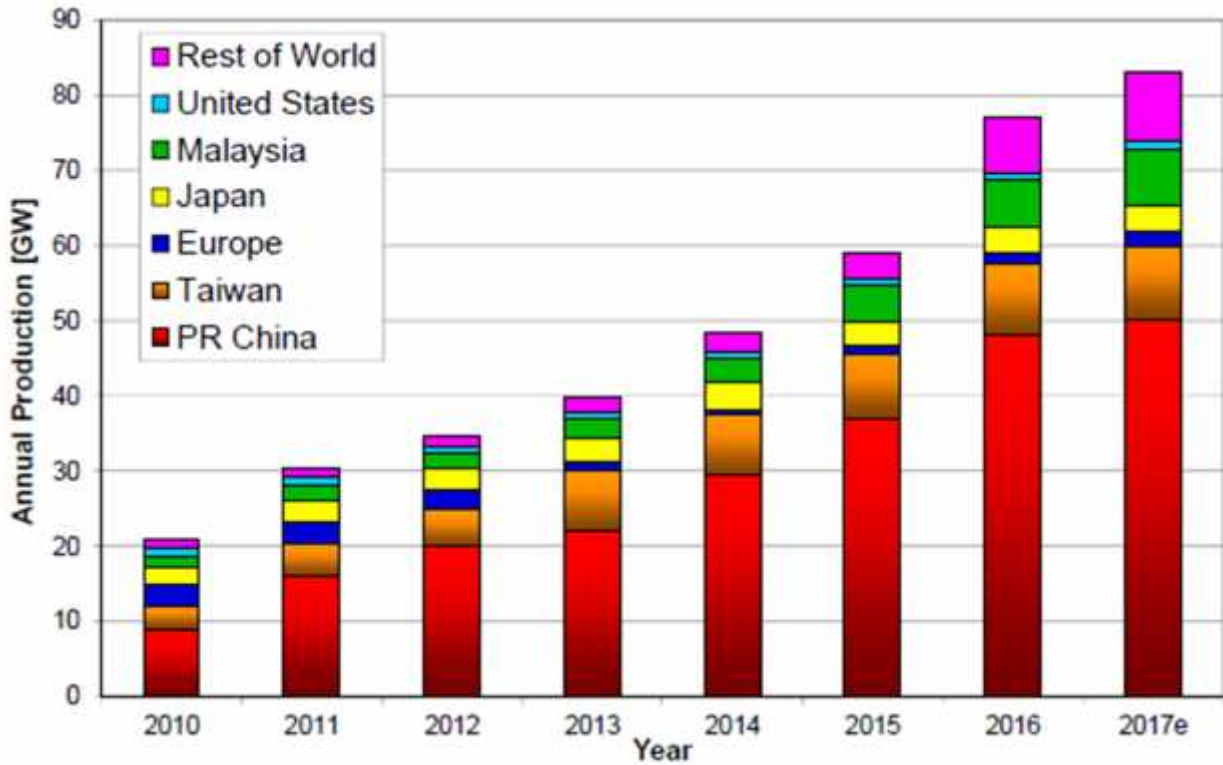


Figure n°I.3 : Evolution de la production du photovoltaïque mondial et annuelle de 2010 à 2017 (Jäger-Waldau A, 2017).

En conséquence, il y a une diminution importante des prix actuels particulièrement à ceux des années 70, comme indiquée sur la Figure n°I.4.

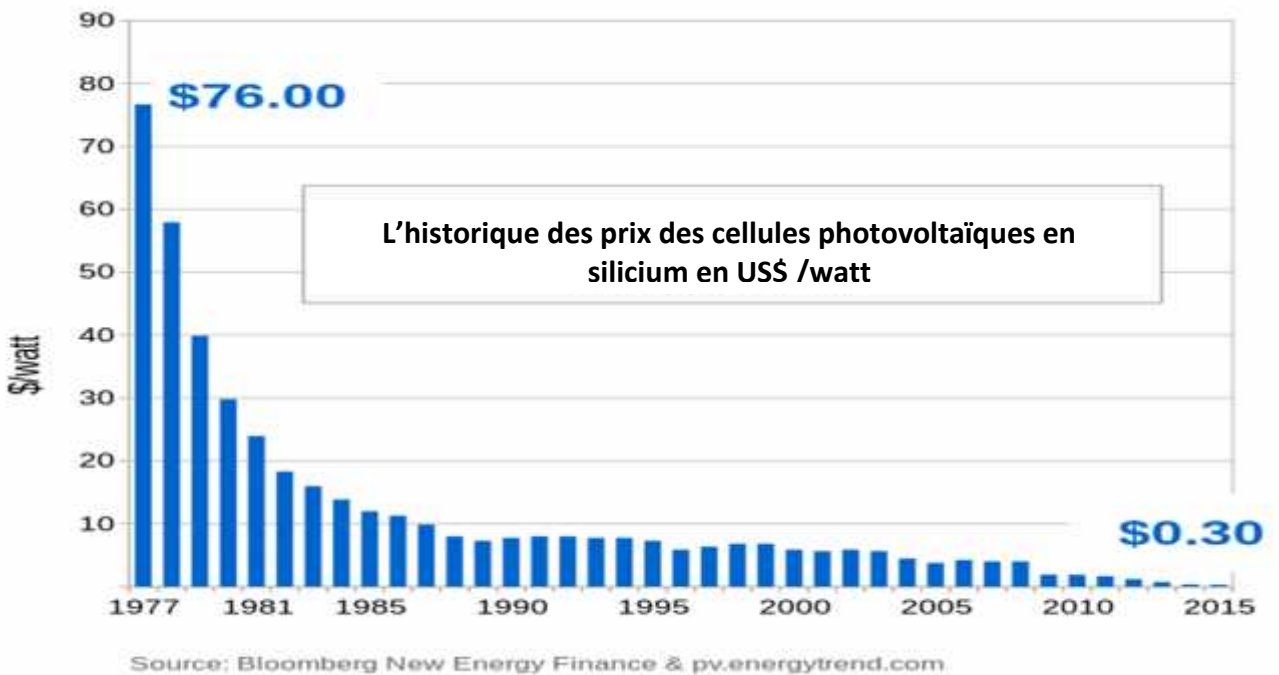


Figure n°I.4 : Changement des prix des cellules photovoltaïques.

I.2) Essor du photovoltaïque en Algérie :

Afin de solutionner de façon durable les défis environnementaux et les problèmes liés à la préservation des ressources énergétiques fossiles, l'Algérie s'est engagée dans l'énergie renouvelable. Ainsi un programme pour la période 2015-2030, très prometteur, est envisagé pour développer les énergies renouvelables. Ce programme consiste à installer une capacité totale de 22000 MW, répartie sous différentes capacités pour les différentes filières d'énergies, comme indiqué sur le diagramme sur la Figure n°I.5 (Ministère de l'Énergie 2016).

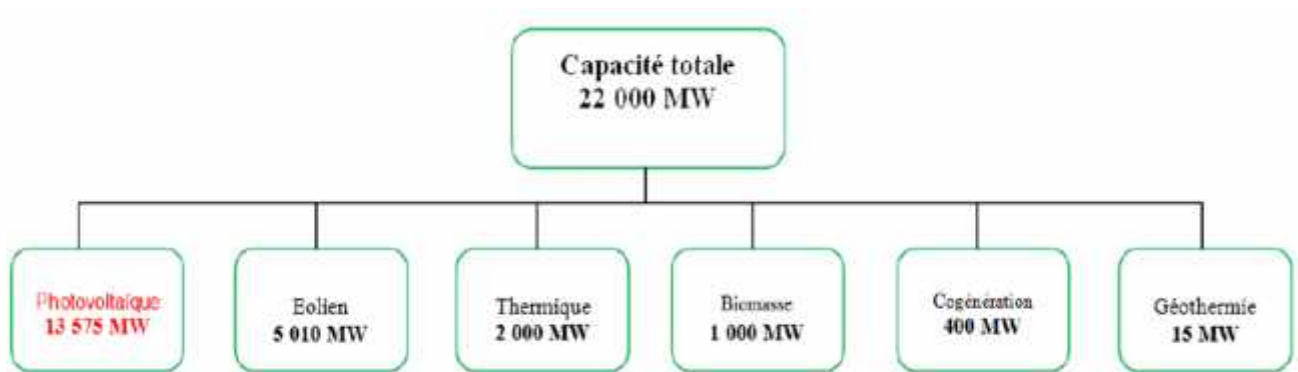


Figure n°I.5 : Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie (Ministère de l'Énergie 2016).

Comme mentionné, le photovoltaïque représente plus de 60 % du programme. Etant donné que l'Algérie dispose du plus grand gisement solaire du bassin méditerranéen (Figures n°I.1 et n°I.2), cela a permis aux responsables Algériens de penser à une stratégie énergétique qui repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire.

La radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie est donnée dans le Tableau n°I.1. La valeur élevée de cette radiation (3000 kWh/m²/an) dans le Sahara justifie le choix de cette région pour les installations photovoltaïques. Le total d'énergie reçue est estimé à 169400 TWh/an, ce qui correspond à 5000 fois la consommation d'électricité annuelle du pays (Bellel et al. 2012). Ainsi, l'Algérie dans sa nouvelle stratégie énergétique a choisi d'accélérer le développement de cette énergie.

Tableau n°I.1 : Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie (Ministère de l'Énergie 2016)

Région	Nord	Hauts-Plateaux	Sahara
Radiation solaire moyenne (kWh/m ² /an)	1800	2200	3000

I.3) Principe général de fonctionnement d'un système photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque consiste à transformer le rayonnement lumineux (solaire ou autre) en électricité, ce phénomène apparaît lorsqu'un matériau semi-conducteur absorbe des photons, émis par la lumière, qui lui permettent de produire une tension électrique. Les rayonnements sont absorbés au niveau de cellules semi-conductrices, principalement à base de silicium (Si), les photons dont l'énergie est suffisante libèrent des paires électrons - trous qui sont collectées dans un circuit électrique. Pour les cellules dites organiques ou le silicium amorphe, le rendement de la conversion varie de quelques pourcents à 10 – 14 % pour les modules au silicium cristallin commerciaux et, pour d'autres semi-conducteurs, à 25 % en laboratoire ou pour des applications spatiales. Les cellules sont connectées entre elles dans un module photovoltaïque (Amy de la breteque. 2006).

I.4) L'industrie photovoltaïque :

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 (Drouiche et al. 2006).

I.4.1) Fabrication des cellules photovoltaïques :

L'impact environnemental et économique associé aux systèmes photovoltaïques s'appuie en grande partie sur les rejets fluorés générés lors des différentes étapes de fabrication (Drouiche et al. 2006 ; Schleef et al 2011). Selon le type de plaquettes de silicium, plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élimination des imperfections liées au sciage (processus de texturation). Les plaquettes en silicium multi-cristallin ont besoin d'un mélange d'acide fluorhydrique et nitrique dilué (HF/HNO_3) pour éliminer les défauts dans la structure cristalline provoquée par le processus de fabrication des plaquettes (à la surface de chaque plaquette) (Figure n°I.6). Durant le processus, les bains chimiques sont dopés afin de maintenir la qualité de la solution de gravure constante (Schleef et al 2011 ; Drouiche et al. 2009).

La préparation de la surface constitue l'une des étapes les plus importantes dans le processus de texturation du silicium, en effet celle-ci exige l'uniformité de la planéité de la surface de départ du substrat. Les processus de traitements des substrats de silicium sont le dégraissage au trichloréthylène à chaud, le trempage dans l'acétone, le rinçage abondant à l'eau désionisée et le séchage à l'azote sec qui a pour but l'élimination de la surface de silicium d'éventuels contaminants organiques. Durant l'étape de décapage et d'oxydation,

deux types de solutions sont utilisées, ces dernières contiennent les produits chimiques suivants: HNO_3 , CH_3COOH , HF , H_2SO_4 , et H_2O_2 . La texturation de la surface du Silicium se fait en utilisant de l'eau et des solutions contenant les produits chimiques suivants : KOH , AIP (Alcool Iso-Propylique), et NaOH . (Chabane et al. 1992).

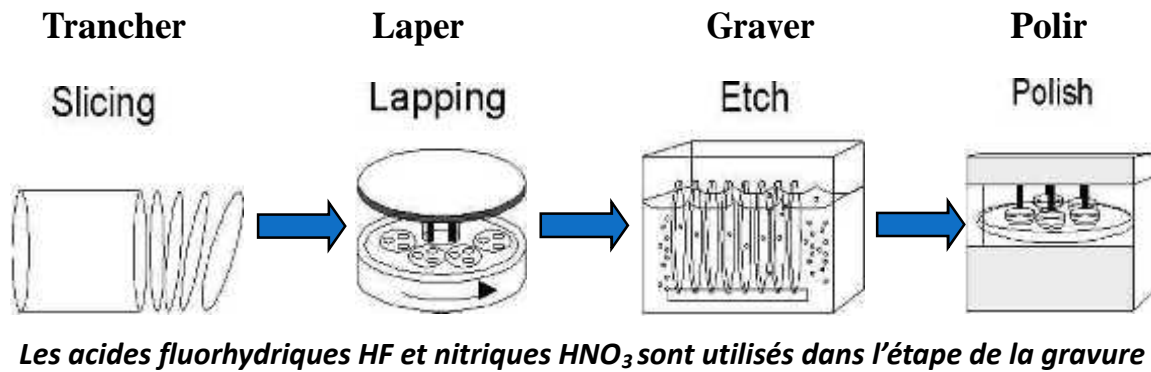
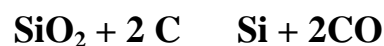


Figure n°I.6 : les différentes étapes de préparation des plaquettes
<https://www.slideshare.net/adimandloi/wafer-manufacturing-process>

L'enchaînement des étapes ci-dessous représente un procédé industriel standard auquel il faudra ajouter les sous-étapes de transport, nettoyage et mesure.

a) Extraction et purification du silicium :

Le silicium est un élément chimique de symbole Si. Il n'existe pas à l'état pur dans la nature. Le silicium (Si) est donc extrait de la silice (SiO_2) contenue dans le quartz ou dans le sable grâce à la réaction chimique simplifiée suivante :



Cette réaction se réalise dans un four à arc car elle nécessite de faire fondre la silice. La température du four peut atteindre $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Après cette étape, le silicium obtenu est sous forme liquide. Sa pureté est de 98 %. Il faut le purifier encore afin d'obtenir du silicium à un degré beaucoup plus pure et cela par voie chimique ou métallurgique, afin que le matériau obtenu soit adéquat pour les applications photovoltaïques (Berouidjel. 2011).

b) Cristallisation du silicium :

Dans cette étape trois procédés sont possible : le procédé Czochralski qui produit du silicium monocristallin, le procédé de solidification directionnelle produisant du silicium

multi cristallin et les techniques de tirage de ruban donne du silicium multi cristallin en ruban. Le produit obtenu après cette étape est un lingot de silicium à l'état solide (Claverie. 2007).

c) Obtention des wafers photovoltaïques :

Une fois la cristallisation terminée, les lingots obtenus doivent être découpés en plaquettes. Les lingots sont dans un premier temps mis en forme. Les extrémités sont supprimées car inutilisables pour une application PV puis les lingots sont découpés en brique aux dimensions correspondantes à celles des plaquettes désirées. Pour une application PV, la section des lingots est carrée de dimensions 12.5x12.5cm² ou 15.6x15.6cm² Les briques sont ensuite découpées par une scie à fil dans le sens de la largeur pour obtenir des fines plaquettes qui sont appelées « wafers » (Jay. 2016).

A ce stade, les plaquettes de silicium sont prêtes à être utilisées pour la fabrication de cellules solaires (Figure n°I.7).



Figure n°I.7 : Lingot, plaquette de silicium, et cellule solaire
https://en.wikipedia.org/wiki/Polycrystalline_silicon

d) Dopage du silicium :

Les wafers de silicium obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler l'étape de dopage afin de réaliser la jonction P-N et augmenter la conductivité du semi-conducteur, Il existe deux types de dopage : le type N (Négatif) et le type P (Positif) : le dopage de type N consiste à ajouter un atome de phosphore au sein de la structure cristalline du silicium et le dopage de type P consiste à ajouter un atome de bore au sein de la structure cristalline du silicium.

Le dopage consiste à introduire de façon contrôlée des impuretés spécifiques dans un cristal intrinsèque pour modifier ces propriétés électriques. Le semi-conducteur dopé est alors appelé « semi-conducteur extrinsèque » (**Duveau et al. 2017**).

e) Décapage :

Les plaques dopées sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Les bains souvent utilisés sont des bains acides à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH₃COOH et d'acide nitrique HNO₃ (**Miquel. 2009**).

f) Texturation :

La texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion. Elle s'effectue par gravure sélective et par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques du type alcool isopropylique IPA. (**Miquel. 2009**).

g) Métallisation :

Les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +). La sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entre elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de 20 ans. (**Hasni. 2014**).

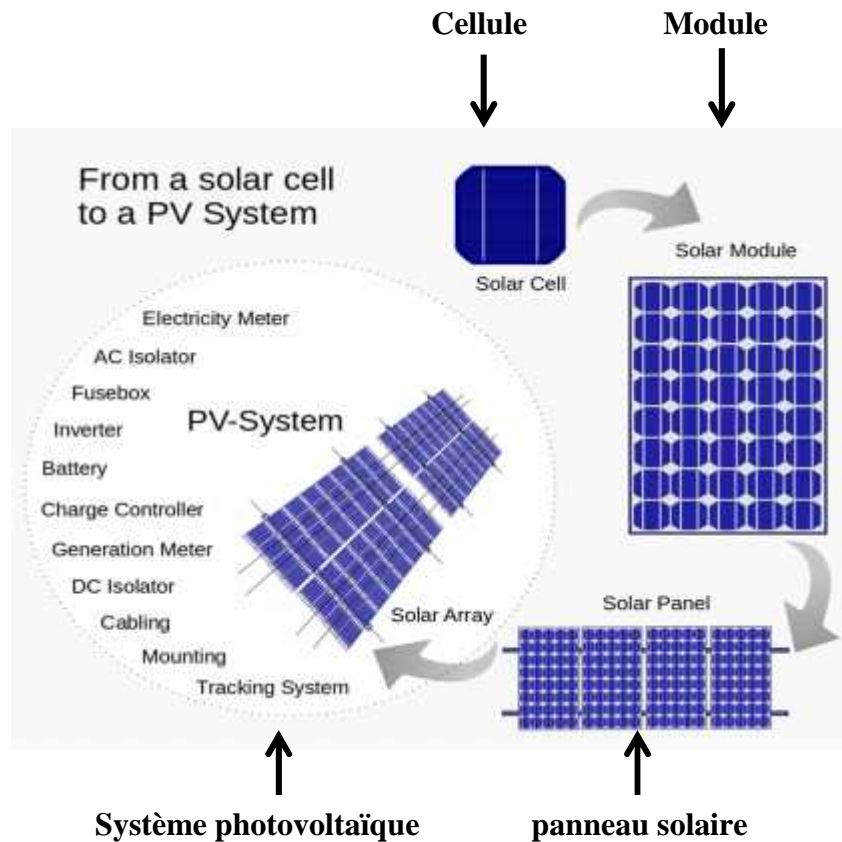


Figure n°I.8 : De la cellule solaire au système photovoltaïque

https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D9%84%D9%81:From_a_solar_cell_to_a_PV_system.svg

La Figure n°I.8 nous renseigne sur les différentes étapes de fabrication du système photovoltaïque en démarrant de la cellule solaire. L'effet photovoltaïque dans les cellules, qui est due à l'absorption des photons ayant une énergie supérieure au *gap* du semi-conducteur, il y a donc création d'un courant continu ; les cellules sont ensuite connectées en série / parallèle dans les modules photovoltaïques. Les modules sont montés en panneaux solaires ; ces derniers forment le système photovoltaïque dans lequel le courant continu charge des batteries, éventuellement via un convertisseur, et un onduleur convertit la puissance DC en puissance AC et l'injecte au réseau. (Amy de la breteque. 2006).

I.5) Rejets des industries photovoltaïques :

L'industrie photovoltaïque utilise différents produits chimiques (HF, HNO₃ et autres produits) durant les différentes étapes des processus de fabrication des cellules

photovoltaïques ; ainsi outre les fluorures il y a des rejets considérables des nitrates et autres polluants dans les eaux usées rejetées par les industries photovoltaïques.

L'industrie photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles pour la fabrication des cellules PV. Lors de ce processus plus, de 200 composés organiques et inorganiques de grande pureté sont utilisés. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium (Kern. 1993).

Le Tableau ci-dessous reprend les principaux composés chimiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques.

Tableau n°I.2 : Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin (Lenkeit et al. 2006)

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

Par conséquent, différentes eaux usées sont produites. Ces eaux usées contiennent (Miquel. 2009) :

- Les acides et bases inorganiques tels HF, HNO₃, HCl, NH₃ et NaOH sont traités par lavage des gaz : les polluants sont absorbés dans de l'eau ajustée en pH lors du

passage des vapeurs dans des tours de lavage. S'ensuit un traitement de l'eau classique.

- Les vapeurs de solvants sont condensées puis brûlées ; les gaz à effet de serre du type CF_4 sont craqués à haute température ($>1100^\circ C$) afin de les décomposer en éléments qui peuvent être traités dans une tour de lavage. Le traitement de ce type de gaz (non réglementé) commence à se généraliser dans l'industrie photovoltaïque, son taux est estimé à 70%.
- Le fluide de coupe des plaques, appelé slurry, est un mélange de solvant organique PEG (Glycol polyéthylène) et d'abrasif sous forme de microbilles de carbure de silicium SiC, dont la fabrication est énergivore. Lors du sciage, il se charge de particules de silicium et de fer (provenant de l'acier du câble). La séparation du solvant et des particules est possible à environ 80%, le taux de réutilisation estimé est supérieur à 80%.

Le Tableau n°I.3 représente les flux d'une usine de fabrication de cellules

Tableau n°I.3 : Flux opérationnel d'une usine de cellules PV (Drouiche et al. 2013)

Type de rejets	flux
HF-C	217.41 l/h
HF (49%)	63.31 l/h
HCl (37%)	4.21 l/h
HNO₃ (65%)	78.3 l/h
HF-D	6.275 l/h
CAW	2.531 l/h
IWW	508 l/h
PreWaCleaner Si 021	1.5 l/h
CW-D	2.084 l/h
Si	2.90 g/l
SiC	0.26 g/l
PEG (Glycol polyéthylène)	3.67 g/l
CH₃COOH	1.79 g/l
InWaClean Si 011	20.0 l/h
CT-BW	480 l/h
SiO₂	2.9 g/l

HF: hydrofluoric acid; HNO₃: nitric acid; HCl: hydrochloric acid; NaOCl: sodium hypochlorite; Si: silicon; SiC: silicon carbide; PEG: polyethylene glycol; HF-D: HF diluted; HF-C: HF concentrated; AWC: acid wastewater concentrated; CAW: caustic wastewater; CW-D: caustic wastewater diluted; IWW: industrial wastewater.

L'exposition à ces produits concerne principalement les travailleurs, et leur utilisation requiert le respect des normes de sécurité : ventilation et extraction des vapeurs toxiques ou explosives, gants, lunettes et masques de protection respiratoire, détection de fuites, systèmes de détection et d'extinction incendie etc...

D'autres polluants sont générés lors des procédés de rinçage et lavage qui sont principalement le fluor et les nitrates. La présence des nitrates est due à l'utilisation de l'acide nitrique HNO_3 , leurs teneurs sont trop élevées, allant jusqu'au 65000mg/L (**Drouiche et al. 2006**).

Les pollutions des eaux par les nitrates et les fluorures qui sont les deux polluants les plus dominants dans ces rejets, présentent des risques ; sur la santé humaine et sur l'environnement. C'est pour cela qu'il faut les éliminer de ces eaux afin d'obtenir des eaux conformes aux exigences de la réglementation pour éviter tout rejet nocif dans la nature.

Ce chapitre est une synthèse bibliographique sur le premier élément étudié dans ce travail : le Fluor. Il englobe des généralités sur l'élément fluor, l'impact des ions fluorures sur la santé de l'Homme, ainsi que sur l'environnement. Les normes et recommandations seront données, ainsi que quelques informations sur la situation du fluor en Algérie.

Dans ce chapitre, nous citerons les différentes techniques de traitements ainsi que les différentes méthodes d'analyses de cet élément dans l'eau.

II.1) Généralités sur le fluor :

Le fluor qui appartient à la famille des halogènes dans le tableau périodique des éléments est gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Son nombre atomique est de 9 et sa masse moléculaire est de 19 g/mol. Il a une couleur jaune-vert et dégage une odeur âcre et irritante, et il est d'origine naturelle. Il est l'atome le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique. Le fluor réagit presque avec tous les éléments à part les gaz inertes tels que l'hélium, le néon, et l'argon. Les propriétés chimiques du fluor sont données dans le Tableau II.1.

Tableau n°II.1 : Propriétés chimiques du fluor.

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

Le fluor n'existe pas dans la nature à l'état libre, mais sous forme de fluorures liés à d'autres ions (sodium, calcium, aluminium...) formant des composés inorganiques. Il peut aussi former des composés organiques tels les organofluorés présents dans les produits agrochimiques, pharmaceutiques, réfrigérants, pesticides, surfactants et agents d'extinction d'incendies (**Barbier et al. 2010**). Certains de ces composés tels les fluides frigorigènes à base de chlorofluorocarbures (CFC) ont la capacité à favoriser un amincissement de la couche d'Ozone stratosphérique ce qui constitue une menace importante (**Olivier. 2009**).

II.2) Impact des ions fluorures sur la santé de l'Homme :

L'ion fluorure est un élément essentiel pour la santé de l'Homme, c'est un micronutriment nécessaire pour la calcification de l'email dentaire et la formation des os, certains aliments contiennent du fluor, tels que les poissons et le thé. Les apports nutritionnels conseillés varient selon l'âge et le sexe, comme indiqués dans le Tableau suivant :

Tableau n°II.2 : Apports nutritionnels en fluor recommandés (AFSSA. 2003)

Age, Sexe	Apport conseillé (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
Enfants 9 – 13 ans	1.5	4
Adolescent(e)s 14 – 18 ans	2	4
Hommes	2.5	4
Femmes	2	4
Femmes enceintes	2	4
Femmes allaitante	2	4
Personnes âgées valides	2 (Hommes)	4
	2.5 (Femmes)	4

Quand la concentration en fluor dans les eaux potables de consommation est de l'ordre de (0.5-1.5mg/L) cela est dans les normes. Des concentrations inférieures à 0.5 préviennent les caries dentaires, la concentration minimum efficace étant de 0.5 mg/l. Cependant si la concentration de l'ion fluorure dans les eaux de consommation est supérieure à 1.5 mg/l cela favorise la fluorose dentaire qui apparaît sous forme de taches jaunes ou marron sur l'email dentaire; ce phénomène est connu sous le nom de « Darmous » dans le sud d'Algérie.

L'impact après ingestion excessive sur la santé de l'être humain est très néfaste, car diverses études et recherches ont démontré de manière incontestable que les eaux riches en fluorure peuvent causer non seulement des maladies parfois irréversibles chez l'être humain comme les fluoroses dentaires ou osseuses mais également cette concentration élevée peut provoquer des mutations de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Une eau contenant une concentration en fluorure entre 3 et 6 mg / l, une fois consommée peut provoquer la fluorose osseuse, exprimée par des douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations du squelette (**Memotec. 2006**).

II.3) Impact des ions fluorures sur l'environnement :

Les contaminations des eaux de surface et des eaux souterraines par les fluorures peuvent provenir des sources naturelles géologiques incluant des minerais variés tels que : fluorite, Biotite, Topaze et leurs roches principales (host rocks) tels que les Granites, Basalte, Syénite et Shale. Sous l'effet du vent, le fluor est dispersé dans l'air, il retombe finalement sur le sol ou dans l'eau puis il se dépose dans les sédiments. Une fois déposé sur le sol, le fluor se lie fortement aux particules. Une fois lié, il peut rester dans l'air pendant une longue période, comme il peut ainsi être inspiré ou se déposer sur les plantes.

Des contaminations peuvent être causées également par les concentrations des fluorures en excès dans les effluents de différentes industries dont certains les fluorures sont sous formes de composés organiques, tels que les organo-fluorés présents dans les produits agrochimiques, pharmaceutiques, réfrigérants, pesticides, surfactants, et agents d'extinction d'incendies ; et également dans d'autres industries telles que : la production des verres et des céramiques, les industries des extractions de béryllium, les industries des briques, du fer, de l'aluminium et des matériaux ferreux, la production des semi-conducteurs, et les industries de fabrication des cellules photovoltaïques (**Hu et al. 2003 ; Barbier. 2010**).

L'air, les sols, et les plantes se trouvent ainsi contaminés, les animaux qui consomment ces plantes peuvent accumuler des quantités importantes de fluor dans leurs organismes, ce qui peut engendrer des caries, des dégradations des os et des perturbations du développement des griffes (**Beaudoin. 2012**).

II.4) Normes et recommandations :

Vu les effets toxiques des ions fluorures sur l'environnement et la santé humaine, différentes législations ont établi des concentrations maximales tolérées dans les rejets liquides industriels et dans les eaux de consommation, et cela en tenant compte des conditions climatiques et des volumes d'eau consommés.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a toléré la concentration maximale de fluorures dans les eaux de consommation allant de 0.8 à 1.7 mg/l dépendamment de la température de la région, en conséquence la norme fixée dans notre région est de 0.6 à 0.8 mg/l (**OMS. 1972**). Dans les rejets d'effluents liquides industriels l'OMS a fixé la concentration tolérée au maximum à 15 mg/l. Dans certains pays cette valeur a été revue, notamment au Japon cette dernière a été rabaisée par les autorités environnementales locales à 10 mg/l depuis 2001.

D'autres normes internationales ont fixé des valeurs différentes, aux États-Unis la valeur de 4 mg/l est la concentration maximale permise en fluorures dans les eaux de distribution (**U.S Environmental Protection Agency. 1985**). La limite maximale de 5 mg/l pour les ions fluorures dans les eaux minérales naturelles, et une limite de 1.5 mg/l pour les eaux de source ont été fixées par la communauté Européenne. Au Canada, la concentration maximale acceptable (CMA) de 1.5 mg/l a été proposée par Santé Canada (**Santé Canada. 2002**).

En Algérie, la réglementation fixe la concentration du fluor dans les eaux potables à 2 mg/l (NA6377), et pour les rejets liquides industriels à 15 mg/l, selon le décret exécutif n° 26 – 160 du 23 Avril 2006.

II.5) Fluor en Algérie:

Dans différentes régions du sud du pays, les citoyens s’approvisionnent en eau potable à partir d’eaux souterraines provenant des nappes du continental intercalaire et des nappes les plus exploitées du complexe terminal, dans lesquelles les teneurs en fluor dépassent dans la plupart des cas les normes, comme indiqué dans le Tableau n°II.3 (Youcef et al. 2001).

Ces eaux constituent par ailleurs l’unique source en eau de boisson de ces régions. En conséquence, plusieurs centaines de milliers d’habitants vivent sous les risques de fluoroses qu’elles soient dentaires ou osseuses et/ou d’autres dangers sur la santé.

Tableau n°II. 3 : Teneurs en fluor de quelques échantillons d’eaux de différentes régions du sud Algérien (Youcef et al.2001).

Région	Point d’eau	F ⁻ (mg/l)
El-Oued	Guemmar	4,30
	Kourine	1,73
	Sahane Berry	0,80
Ouargla	Forage N’Goussa	1,47
	Sokra	1,50
	Romania El- Bour	0,65
Touggourt	Sidi Mahdi	1,76
	El Goug	3,08
Biskra	Ouled Djellal n°1	0,65
	El- Hadjeb	2,41
	El- Alia Sud	1,33

Des études épidémiologiques, bien qu’elles soient relativement limitées donnent bien une idée de la fluorose dentaire et osseuse dans la partie orientale du Sahara septentrional (Bouaricha. 1971; Aroua. 1981). De plus, ces études attribuent cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en fluor tels que, les dattes, le thé, et certains légumes arrosés par des eaux contaminées par le fluor (Poey. 1976).

II.6) Techniques d'éliminations des fluorures :

II.6.1) Méthodes classiques :

Parmi les techniques classiques d'éliminations des ions fluorures dans l'eau, nous citerons la précipitation, la coagulation-floculation, l'adsorption, et les résines échangeuses d'ions.

a) Précipitation :

Dans cette méthode, les solubilités des contaminants sont réduites en utilisant quelques agents chimiques adéquats, ainsi les contaminants dissous dans l'eau sont transformés en précipités solides (Nagasaki. 1998). Dans le cas des fluorures, les sels de calcium comme $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , CaSO_4 , sont les plus utilisés pour précipiter ces ions, sous forme de produit insoluble CaF_2 dans l'eau. Les précipités, ainsi formés, seront facilement retirés de la surface de l'eau. L'une des réactions la plus utilisée est celle par addition de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la réaction mise en jeu est selon (Aoudj et al. 2013) :



Les différentes étapes cinétiques étant : Une étape de germination, suivie de l'étape de précipitation proprement dite, et la séparation des précipités formés. S'agissant des rejets des industries photovoltaïques, avec des concentrations très élevés en fluor, cette technique de précipitation n'a pu baisser les concentrations qu'à 20-100 mg/l, ce qui est donc insuffisant et la nécessité d'ajout d'un autre traitement s'impose. (Aoudj et al. 2013).

b) Coagulation-floculation :

C'est un procédé physico-chimique qui permet l'élimination de particules en suspension de très petit diamètre (colloïdes). La coagulation a pour but de faciliter l'agglomération de ces particules en suspension, c'est-à-dire. en pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection d'un coagulant, puis les particules s'agglutinent pour former un floc qui pourra être facilement éliminer par décantation (Aoudj et al. 2012). Le sulfate d'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ peut être utilisé comme coagulant car le fluor a une affinité pour l'alumine. Les fluorures sont ainsi éliminés sur le floc d'hydroxyde (Drouiche. 2010).

c) Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme étant l'augmentation de la concentration d'un composé donné à l'interface entre deux phases (**Gupta et al. 2007**).

L'adsorption est l'une des techniques efficaces et économiques pour le traitement des solutions à faible concentration en polluants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement de l'eau, mais il reste très coûteux et avec des coûts opérationnels très élevés dus aux opérations de régénération. Toutefois, il existe d'autres matériaux moins coûteux pouvant remplacer le charbon actif (serpentinite, alumine activée, bentonite, et différents argiles).

Lors des traitements de rejets contenant de l'acide fluorhydrique par l'alumine activée comme adsorbant, ceci nécessite un prétraitement permettant de rabattre la concentration jusqu'à 15 à 20 ppm ; pour atteindre un niveau après traitement de 0.5 à 1.5 ppm (**Drouiche. 2010**).

d) Résines échangeuses d'ions :

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques qui ont une affinité pour les fluorures, dans certains cas de traitements d'eaux usées industrielles ; en effet, des résines ont permis l'élimination jusqu'à 96% de fluorures (**Chikuma et al. 1990**). Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que ces résines sont utilisables uniquement pour de petites concentrations et requièrent un temps de réaction relativement long et, les coûts de régénération des résines limitent aussi l'utilisation de ce procédé. Il faut noter aussi que les eaux Algériennes sont des eaux très minéralisées avec une salinité supérieure à 2 g/L, d'où un effet de saturation rapide des résines échangeuses d'ions et donc de leur inefficacité lors de leur application d'un point de vue économique.

II.6.2) Procédés électrochimiques :

a) Electrocoagulation :

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

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qui sont ensuite éliminés par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) (**Khemis. 2005**).

L'électrocoagulation est considérée comme alternative aux procédés comme la précipitation ou la coagulation- floculation classique pour l'élimination des fluorures. En effet, cette technique permet de réduire les quantités de boues produites par les procédés chimiques classiques, de plus c'est une méthode qui ne requiert pas l'ajout d'additifs et facile à mettre en œuvre. Cependant, l'électrocoagulation est une technique émergente qui a été mise au point à l'échelle laboratoire et semi-pilote (**Mameri et al. 1998 ; Aoudj et al. 2013 ; Aoudj et al. 2014**).

b) Electrosorption :

Le principe de cette méthode repose sur l'application d'un potentiel électrique entre des paires d'électrodes afin de favoriser les déplacements des cations et des anions vers les électrodes de charges opposées. Les ions sont retenus dans la double couche électrique formée sur la surface des électrodes (**Lounici et al. 2001 ; Sharma et al. 2013**).

Divers matériaux sont utilisés (le charbon actif, les nanofibres de carbone, et le graphène) comme source de carbone, et cela par rapport à leurs microporosités, leurs surfaces spécifiques, leurs grandes capacités d'adsorptions et leurs bonnes conductivités électriques.

L'électrosorption est un procédé intéressant du point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1 à 1,5 V) comparé à d'autres procédés conventionnels tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse (**Park et al. 2014**). C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite pas d'ajout d'agent chimique pour la régénération des adsorbants.

II.6.3) Techniques membranaires :

a) Osmose inverse :

La technique d'osmose inverse (OI) appelée aussi hyperfiltration, est une méthode de purification de l'eau qui repose sur l'utilisation de membranes. Cette méthode a déjà prouvé son efficacité pour l'élimination des fluorures. En effet, l'élimination de plus de 90 % des fluorures de l'eau en une seule étape par osmose inverse, indépendamment de la concentration

initiale a été démontrée, avec parfois une élimination simultanée des matières organiques (MO), micro-organismes et pesticides (Tang et al. 2006 ; Drouiche. 2010).

b) Electrodialyse :

C'est un 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; celui-ci a longtemps été appliqué à des fins industrielles (dessalement d'eau de mer et d'eaux saumures), pour l'élimination des acides et sels à partir de solutions pour la séparation et la concentration d'acides, ainsi que pour l'épuration d'eaux (Amor et al. 2001 ; Erguna et al. 2008; Drouiche. 2010).

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

II.7) Méthodes d'analyses des ions fluorures :

II.7.1) Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique :

Cette méthode est utilisée pour déterminer les fluorures dans les eaux souterraines, les eaux de surfaces et les eaux potables. Le domaine d'application pour les fluorures se situe entre 0,03 et 5 mg/L.

L'échantillon d'eau contenant les fluorures est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les fluorures présents dans l'échantillon sont séparés des autres ions en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration des fluorures dans l'échantillon ; l'échantillon devra être conservé à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours (Centre d'expertise Québec. 2014).

II.7.2) Méthode potentiométrique (électrode sélective) :

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

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec millivoltmètre intégré ou à un ionomètre pour donner le potentiels de l'échantillon, ou calibré de façon à donner, directement la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : *Total Ionic Strength Adjuster Buffer* (TISAB). TISAB a pour rôle d'ajuster la force ionique, et de régler le pH à 5-5,5. Cette solution contient un agent chélateur qui est en mesure de détruire les complexes métal-fluorures susceptibles de se former entre des cations polyvalents (Fe^{3+} et Al^{3+} ...) et les fluorures. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en portant sur un graphe les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures. Les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Ces interférences peuvent être évitées par ajout de TISAB en ajustant le pH à 5-5,5. Le pH et la température de l'échantillon sont des facteurs très importants dans la mesure qui peuvent influencer le potentiel de l'électrode. Toutefois, les étalons et les échantillons doivent être équilibrés à la même température (± 1 °C). Des concentrations en fluorures allant de 0,025 à 500 mg/l peuvent être détectées par cette technique (US EPA. 1996).

Ce chapitre est une synthèse bibliographique sur le deuxième polluant étudié dans ce travail : l'ion nitrate. Il englobe des généralités sur les nitrates, leur impact sur la santé de l'Homme, sur l'environnement et les normes et recommandations. Nous donnerons quelques informations sur la situation des nitrates en Algérie ainsi que les différentes techniques de traitements et les différentes méthodes d'analyses de cet ion dans l'eau.

III.1. Généralités sur les nitrates :

L'ion nitrate est la base conjuguée de l'acide nitrique HNO_3 . Sa structure consiste en un atome central d'azote (N) entouré de trois atomes d'oxygène (O) identiques (Figure n°III.1). C'est un ion complexe de symbole chimique NO_3^- , sa charge est négative, et sa masse moléculaire est de 62,0049 g/mol.

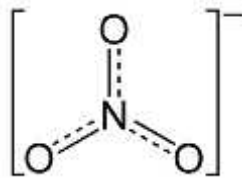


Figure n°III.1. Structure chimique de l'ion nitrate

L'ion nitrate est la forme oxydée de l'azote la plus abondante dans l'environnement. Il est naturellement présent dans le sol et l'eau à des teneurs variables. Il est présent, également, dans tous les légumes et grains. C'est un élément essentiel à la croissance des plantes. Il est couramment utilisé dans les engrais inorganiques, constituant un amendement chimique important pour le sol responsable de l'amélioration de la productivité en agriculture. Les nitrates sont aussi utilisés dans les formulations de plusieurs produits tels que, des explosifs, des ciments spéciaux, des coagulants de latex, dans l'industrie nucléaire, aussi comme substance chimique brute dans divers procédés industriels (Hopkins. 2003 ; Matteo et al. 2012).

Depuis les années 50, les concentrations en nitrates des eaux souterraines et des eaux de surface sont en constante accroissement (Curie. 2006; Mariotti. 1994). Cette augmentation est liée à la fois à des rejets industriels, rejets urbains ou à des effluents d'élevage, et à l'activité agricole qui est la source dominante. La fertilisation a permis une augmentation importante des rendements de différentes cultures, en apportant les éléments minéraux selon les besoins des plantes. Les apports d'azote ont permis d'augmenter la production, et/ou de

maîtriser la qualité des cultures, mais également, de maintenir la fertilité du milieu, ainsi que de recycler des déchets d'autres activités sous forme de boue ou d'effluent.

Cette phase de développement des rendements agricoles et des industries, a été suivie d'une augmentation importante des concentrations en ions nitrates des nappes d'eaux souterraines et de nombreux cours d'eau. Sachant que l'ion nitrate est peu fixé par les colloïdes du sol, il est facilement lixiviable, ainsi, dans certains endroits les concentrations en nitrates ont dépassé le seuil de potabilité (Salem et al. 2007 ; Gray. 2005 ; Wisniewski et al. 2002 ; Mariotti. 1994).

III.2) Impact des ions nitrates sur la santé de l'Homme.

Les effets néfastes des nitrates sur la santé de l'être vivant résultent de leurs métabolismes dans l'organisme humain, plus exactement les nitrates ne sont pas en eux même dangereux pour la santé mais c'est leurs transformations en ions nitrites assurées par les bactéries intestinales qui présentent un risque toxique potentiel.

Dans les conditions normales, les nitrates sont ingérés, passent dans le sang au niveau de l'intestin et sont ensuite éliminés par voie urinaire après épuration rénale. Cependant, une faible partie se trouve recyclée au niveau des glandes salivaires. Dans des conditions particulières telle que l'hypo-acidité gastrique et la présence de flore bactérienne réductrice, les ions nitrates peuvent se transformer en ions nitrites qui sont des composés instables et dont la toxicité est nettement supérieure à celle des ions nitrates et peuvent provoquer la méthémoglobinémie qui est une maladie très grave.

Cette maladie se manifeste par une cyanose (maladie bleu). Les nourrissons sont sujets à cette maladie car leurs estomacs sont moins acides que ceux des adultes, ce qui est propice à la prolifération des bactéries qui transforment les ions nitrates en ions nitrites. Ces derniers arrivent dans l'intestin, traversent les muqueuses et passent dans le sang, où ils réagissent avec l'hémoglobine qu'ils transforment en méthémoglobine, un dérivé oxydé qui n'a plus de pouvoir de fixer l'oxygène, donc de le transporter vers les cellules. Il en résulte une asphyxie mortelle.

Chez l'adulte la reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine est possible mais celle-ci n'est pas possible chez le nourrisson et chez le fœtus car il ne possède pas les enzymes nécessaires à cette reconversion. Le bétail et les volailles sont également affectés par la méthémoglobinémie, la consommation importante d'ions nitrates par le bétail cause la

diminution de la production de lait, la survenue de différentes affections et même la mort. De même, les nitrosamines sont formés par des réactions des ions nitrites sur des amines secondaires et tertiaires qui ont des pouvoirs cancérigènes sur différents organes chez l'Homme, notamment de l'estomac et de l'œsophage. (**Forman. 1989 ; Chen et al 1990 ; C ilean et al. 2009 ; Santé Canada. 2013**).

III.3) Impact des ions nitrates sur l'environnement.

L'enrichissement des eaux en nitrates est également responsable de déséquilibres écologiques tels que l'eutrophisation.

Le phénomène d'eutrophisation est favorisé quand il y a déversements des eaux usées contenant des ions nitrates, il s'explique par l'association des nitrates et du phosphore, qui est responsable de la croissance rapide et continue d'algues et de plantes aquatiques. Les algues ont une durée de vie très courte et se décomposent rapidement ; la décomposition organique se traduit par une forte demande en oxygène du milieu; et le déficit en oxygène crée des conditions anaérobiques dont les conséquences sont : le dégagement d'odeurs nauséabondes, les colmatages progressifs du milieu récepteur, ce qui conduit à son asphyxie et la mort des poissons (**Cheikh. 1999 ; Officier et al. 1984**).

III.4) Normes et recommandations.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) retient la valeur de 50 mg/L comme Concentration Maximale Admissible (CMA) et un niveau guide (NG) de 25 mg/L pour l'eau de consommation. Au-delà de ce seuil, le risque sanitaire concerne les femmes enceintes et les nourrissons en premier.

La dose journalière admissible (DJA) conseillée par l'OMS à ne pas dépasser pour un adulte est de 3,65 mg par kilogramme (kg). Pour un adulte de 70 kg, cela correspond à 255 mg de nitrates par jour (cette DJA n'est cependant pas extrapolable au nourrisson) (**Santé Canada, 2013 ; N. F. Gray, 2005**).

La valeur guide recommandée en Europe est de 25 mg/L. La norme Algérienne pour l'eau potable est fixée au maximum à 50 mg/L. Pour les rejets industriels, le seuil n'est fixé que dans certains pays, au Japon il est fixé à 100 mg/l depuis 2001.

III.5) Nitrates en Algérie

La qualité chimique des eaux des régions du nord d'Algérie fut appréciée par des bonnes teneurs en nitrates et en chlorures. Les ressources en eau proviennent des eaux de surface et des eaux souterraines renouvelables et non renouvelables. Il est à noter que ces ressources sont très variables notamment celles qui proviennent des nappes tributaires des aléas climatiques.

Malheureusement ces dernières décennies, en conséquence du développement économique et social, la qualité de l'eau ne cesse de se dégrader et le besoin en eau potable ne cesse d'accroître.

Les résultats du programme de surveillance des eaux de puits et de sources, réalisés par le laboratoire de chimie des eaux de l'agence nationale des ressources hydriques (A.N.R.H), ont montré l'existence d'une teneur importante en nitrates dans les eaux des nappes souterraines, de différentes régions du pays, avec des valeurs dépassant largement la dose maximale.

Le Tableau n° III.1 ci-dessous nous renseigne sur quelques valeurs des concentrations en nitrates des eaux de différents puits de la région de la Mitidja, qui est une région avec forte activité industrielle, une intense activité agricole, auxquelles s'ajoutent les rejets d'effluents urbains.

Tableau n°III.1 : Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja (Belaidi et al. 2005).

N° Point	Localités	Teneur en NO ₃ - (mg/l)
P200/21	Sud de Réghaia	135
P439/42	Ouest de Meftah	110
P688/42	Nord Ouest de Khemis-Khechna	95
P251/62	Ameur El Ain	130
P333/62	Nord El Affroun	77.5

III.6) Techniques d'élimination des nitrates

Différentes techniques de traitement des nitrates existent, cependant le choix d'un procédé approprié dépend des caractéristiques de l'eau brute, de la concentration initiale en polluants, des conditions d'application des traitements qu'elles soient économiques et géographiques et des objectifs à atteindre (eau de consommation ou eau de rejet).

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) conseille l'échange d'ions et la dénitrification biologique comme technique efficace pour l'élimination des nitrates, tandis que l'échange d'ions et des techniques membranaire (l'électrodialyse et l'osmose inverse) sont approuvés par l'EPA (Environmental Protection Agency) comme étant des techniques disponibles et efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux potables. **(Bhatnagar et al. 2011)**

III.6.1) Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des atomes ou des molécules constituant les polluants de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide de l'adsorbant.

Différents adsorbants sont utilisés tels que : les charbons actifs de différents origines à base de bois ou de noix de coco ou autres, les zéolites, les argiles naturelles, et les adsorbants synthétiques tels que les résines.

L'adsorbant doit avoir une surface spécifique la plus grande possible. Cette surface peut être augmentée par activation. L'adsorption a prouvé son efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu coûteux **(Ouakouk et al. 2013)**.

III.6.2) Résines échangeuses d'ions

Cette élimination physico-chimique des nitrates par échange d'ions, consiste au passage des eaux chargées en nitrates à travers un lit de résine contenant une résine échangeuse d'anions à base forte, sur laquelle sont échangés les nitrates avec d'autres anions généralement des chlorures, jusqu'à saturation complète de la résine. La résine est régénérée en utilisant une solution concentrée de chlorure de sodium qui élimine les nitrates préalablement fixés et recharge les résines avec les chlorures.

Le procédé de traitement par échange ionique semble être un procédé intéressant pour sa sélectivité, sa simplicité de mise en œuvre, et son efficacité. Plusieurs travaux ont établi l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates des eaux de surface et des eaux souterraines **(Boumedienne et al. 2004 ; Kapoor et al. 1997)**.

III.6.3) Réduction chimique

Cette technique est basée sur la réduction chimique des nitrates en azote gazeux, elle peut être effectuée par divers composés qui sont principalement le fer, l'acide formique, l'aluminium et l'hydrogène. La réduction catalytique avec l'hydrogène nécessite l'utilisation

d'un catalyseur bimétallique pour réduire les nitrates en azote gazeux. Comme indiqué sur la Figure III.3. Lors des réactions de réduction, il y a formation d'azote gazeux et d'ammoniaque.

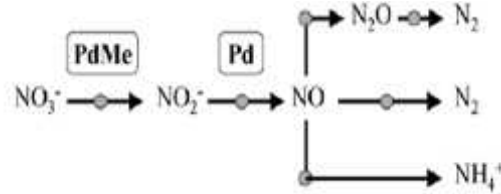


Figure n°III.2. Réduction des nitrates en azote et ammoniaque

Cette méthode a ses inconvénients, dont le principal est la production d'ammoniaque qui devra être éliminé par un post-traitement. Les impuretés présentes dans les eaux à traiter peuvent rapidement désactiver les effets du catalyseur, et la nécessité d'une structure souterraine complexe impliquant l'utilisation de catalyseur à base de palladium très coûteux et des équipements pour l'injection de l'hydrogène pour l'application in situ.

La réduction des nitrates (100 mg/L) en ammoniaque, nitrite et azote à l'aide de poudre d'aluminium a été étudiée, une réduction sélective des nitrates a été observée pour une certaine gamme de pH, par contre pour d'autres valeurs de pH, la réduction ne peut avoir lieu à cause de la formation de revêtement d'oxydes protecteurs des particules d'aluminium (Murphy, 1991).

III.6.4) Dénitrification biologique

La dénitrification biologique a été utilisée pendant des années dans le traitement des eaux. Pour le traitement des nitrates, cette méthode est sélective et son rendement peut atteindre près de 100%. Elle se produit naturellement quand certaines bactéries utilisent le nitrate en tant qu'accepteur final d'électrons au cours de leur processus de respiration en absence d'oxygène. La dénitrification est composée d'une série de réactions successives conduites par différents enzymes. Durant ce processus, le nitrate est transformé en azote gazeux avec la formation de formes d'azote intermédiaires.

La méthode de dénitrification biologique utilisant la dégradation par les micro-organismes offre la possibilité de réduction spécifique et sélective des nitrates en azote. Cependant, il y a des limitations qui rendent l'application de ce procédé difficile tels que, le risque de contamination des eaux de consommation par les germes et substances

métaboliques, et la lenteur du procédé qui nécessite parfois des semaines, particulièrement pour des rejets industriels à concentrations en nitrates élevées (**Öztürk et al. 2004**).

III.6.5) Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont efficaces car elles éliminent aussi tous les autres polluants, dans le cas d'une multi-pollution (nitrates, pesticides, dureté,...) à traiter, leurs coûts restent élevés, elles ne sont donc pas adaptés aux petites unités. Il est aussi indispensable de protéger les membranes et cela en faisant des filtrations en amont pour éliminer les matières en suspensions. Parmi les techniques membranaires, nous citerons l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED).

a) Osmose inverse :

C'est une technologie basée sur l'utilisation de membranes semi-perméables qui laisse passer l'eau et arrêtent tous les sels dissous. L'utilisation d'une pression supérieure à la pression osmotique permet d'obtenir une eau déminéralisée, et cela après passage de l'eau de la solution saumâtre (concentration en polluant élevée) à aller dans la solution douce (concentration en polluants basse). L'OI nécessite souvent l'utilisation des étapes de filtrations préalables, et de prétraitements tels que l'ajout d'agents prévenant l'entartrage, et l'ajustement de pH.

Les coûts très élevés de l'énergie d'alimentation du système limite l'utilisation de cette technologie à des industries bien spécifiques. Cette technique est essentiellement utilisée pour le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres, et pour la production d'eau ultra pure dans certaines industries.

Dans le cas de l'élimination des nitrates de l'eau, une efficacité de 65% d'élimination a été atteinte pour des solutions de nitrates dont la teneur varie de 18 à 25 mg NO₃N/L pour une durée de traitement de l'ordre de quelques minutes (**Kapoor et al. 1997**).

b) Nanofiltration

Ce procédé membranaire, se situant à la transition entre ultrafiltration et l'osmose inverse, permet d'éliminer efficacement une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants), en utilisant des membranes semi-perméables, minérales ou organiques.

L'élimination des ions nitrates en utilisant une membrane composite de polyamide commerciale de nanofiltration, a atteint parfois 70% de rendement (**Paugam et al. 2001**).

c) Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique séparatrice mettant en œuvre des membranes échangeuses de cations ou d'anions empilées selon un arrangement alterné. L'application d'une différence de potentiel provenant d'une source en courant continu, permet d'extraire les cations et les anions de l'eau en les forçant à passer à travers des membranes échangeuses d'ions. Ce procédé, est utilisé dans notre étude, il sera détaillé dans le chapitre matériels et méthodes.

Une étude comparative entre les différentes méthodes utilisées dans l'élimination des nitrates de l'eau est donnée dans le Tableau suivant (**Luk et al. 2002**) :

Tableau n°III. 2: Différentes méthodes utilisées pour l'élimination des nitrates dans l'eau.

Méthode	Application	Durée	Post-traitement	Opération	Coûts d'opération	Rendement maximal
Echange ionique	Eaux de rejet	Minutes	Oui	Stable	Elevé	60%
Dénitrification biologique	Eaux de rejets	Semaines	Oui	Stable	Elevé	100%
Osmose Inverse	Effluents industriels	Minutes	Non	Stable	Elevé	65%
Electrodialyse	Rejets spécifiques	Minutes	Non	Stable	Elevé	65%
Réduction chimique (aluminium)	Surface et eaux souterraines	Minutes	Oui	stable	Bas	75%

III.7) Méthodes d'analyses des ions nitrates

Les méthodes les plus utilisées, et approuvées par United States Environmental Protection Agency (EPA), sont présentées ci-après:

III.7.1) Chromatographie d'échange d'ions :

Cette méthode consiste à injecter un petit volume d'échantillon dans un appareil de chromatographie d'échange d'ions, les ions contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un

détecteur conductimétrique, la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon. Les échantillons à analyser doivent être refroidis jusqu'à 4 °C et analysés dans les 48 heures (U. S. EPA. 1993).

III.7.2) Méthode par réduction de Cadmium :

C'est une méthode colorimétrique qui est basée sur la réduction des nitrates, lorsque l'échantillon est en contact avec les particules de cadmium. L'échantillon est filtré sur une colonne cuivre-cadmium en granulés afin de réduire les nitrates en nitrites. Les nitrites réagissent par la suite avec un autre réactif pour donner une couleur rouge dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en nitrates d'origine. L'intensité est mesurée en utilisant un spectrophotomètre électronique à une longueur d'onde de 543 nm. Les échantillons doivent être conservés dans l'acide sulfurique à un pH inférieur à 2 et refroidis jusqu'à 4 °C au moment de leur prélèvement (U. S. EPA. 1993).

III.7.3) Méthode colorimétrique à l'hydrazine et le N.E.D :

Les nitrates sont d'abord réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur. Les nitrites ainsi produits réagissent avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque en milieu acide, qui réagit avec le dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine pour former un composé rose-violet dont l'absorbance à 550 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites (U. S. EPA. 1993). Les principaux ions interférents sont les sulfures, les chlorures, les ions ferriques et les ions phosphates.

III.7.4) Méthode de Brucine :

Cette méthode est basée sur la réaction des ions nitrates avec le sulfate de brucine dans une solution 13 N de H₂SO₄ à une température de 100 °C. L'intensité de la couleur du complexe résultant est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à 410 nm. Le contrôle de la température de la réaction est extrêmement critique (U. S. EPA. 1993).

III.7.5) Méthode potentiométrique avec électrode spécifique :

Cette méthode potentiométrique où la concentration des nitrates est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique, aux ions nitrates, et une électrode de référence, Les deux

électrodes sont reliées à un millivoltmètre. Cette électrode spécifique utilise un module de détection remplaçable qui contient une membrane en polymère organique sensible aux ions nitrates.

Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de nitrates, une tension se crée à travers la membrane. Cette tension est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence et est proportionnelle à la concentration des nitrates dans la solution, et obéit à la relation de Nernst :

$$E = E_0 + (2,3RT \log C) / nF$$

Avec :

E = potentiel mesuré en mV, E₀ = potentiel de référence

R = Constante des gaz parfait, T = Température absolue en K

n = charge de l'ion, F = Constante de Faraday

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

La précision de l'analyse peut être affectée par les interférences dues à la présence de fortes concentrations d'ions comme les chlorures ou les bicarbonates. Ces interférences peuvent être minimisées voire éliminées en ajoutant un réactif chimique approprié à l'échantillon (U. S. EPA. 1993). La limite de détection de cette méthode est de 0,62 à 6200 mg NO₃⁻/L.

Afin d'évaluer dans quelle mesure l'élimination des deux ions étudiés peut s'effectuer de manière efficace et peut effectivement apporter une solution vis à vis de la problématique de la pollution des eaux ultra pures de rinçage des cellules photovoltaïques par les fluorures et nitrates, notre travail s'est articulé de la façon suivante. :

Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de l'élimination des ions nitrates par adsorption sur du charbon actif en grains, puis sur du charbon actif en grains électro-activé. La deuxième partie a porté sur l'élimination des deux ions étudiés par une technique membranaire qui est l'électrodialyse.

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés qui comporte le dispositif ayant servi à l'étude de l'adsorption, celui de l'électro-activation du charbon actif en grains, le pilote d'électrodialyse et ses caractéristiques, les différents protocoles opératoires mis en œuvre, et enfin les méthodes analytiques utilisées pour quantifier les concentrations en fluorures et en nitrates de nos échantillons traités.

IV.1) Adsorption des ions nitrates sur du charbon actif en grains :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des béchers de 1 L contenant des solutions synthétiques à différentes concentrations initiales en nitrates ainsi que des quantités déterminées en charbon actif en grains (CAG) en mode batch. Les agitations étaient assurées par un appareillage de type jar test (Figure n° IV.1).

Afin d'étudier l'optimisation des différents paramètres au cours de l'élimination des nitrates par adsorption sur le CAG, des prélèvements réguliers d'échantillons ont été réalisés. Les échantillons prélevés ont été ensuite analysés pour déterminer les concentrations résiduelles des nitrates dans les milieux étudiés. Des prélèvements après 24h, une fois les états d'équilibres atteints ont été réalisés pour déterminer l'isotherme d'adsorption. Différents paramètres expérimentaux ont été optimisés tels que la masse du CAG, les concentrations initiales des nitrates, et le pH de la solution. Pour la variation du pH initial qui était de 5, l'ajout d'une solution de NaOH à 0.1 N à la solution initiale a permis l'obtention d'un pH de 7 et de 9.



Jar test

Agitation assurée à 160tr/min

Echantillons et CAG mélangés

Figure n°IV.1 : Dispositif des essais d'adsorption.

Le CAG utilisé provient de la firme OTV de référence: NFEN12915. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau n° IV.1. La mesure de la surface spécifique a été déterminée par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode ou technique BET », en utilisant un porosimètre de modèle (ASAP 2010 BET/Porosimeter) de marque Micromeritics). Les détails de cette mesure sont donnés en annexe.

Tableau n°IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grain CAG. (OTV de référence: NFEN12915)

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	± 0,07
Cendres (%)	5,25	± 0,15
Porosité (%)	27,0	± 0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	± 0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	± 0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	± 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	932	± 11

Afin de désorber ses pores, le CAG a subi un traitement qui consiste à le faire bouillir dans de l'eau déminéralisée pendant 3h à une température de 80 °C, le récupérer, et le faire sécher dans l'étuve à 105°C pendant 24h. Après séchage, le mettre dans un dessiccateur (enceinte hermétiquement fermée) pour qu'il soit protégé de l'humidité de l'air, afin qu'il garde ses caractéristiques. Ce traitement a été appliqué avant toute utilisation du CAG.

IV.2) Adsorption des ions nitrates sur charbon actif en grains électro-activé

Pour les essais d'adsorption en utilisant du charbon actif en grains électro-activé, une cellule électrochimique d'activation composé par une colonne en acier inoxydable jouant également le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre électrode (Ec), dans laquelle est introduit l'échantillon de CAG à être électro-activé, a été utilisée (Figure n°IV.2). Une tige en acier inoxydable jouant le rôle d'électrode de travail (Et) a été placée au centre de la colonne. Un générateur permettant l'alimentation du système avec fixation du potentiel électrochimique souhaité, et un millivoltmètre permettant une lecture plus précise, que celle relevée sur le générateur, du potentiel électrochimique appliqué au CAG, ont été utilisés.

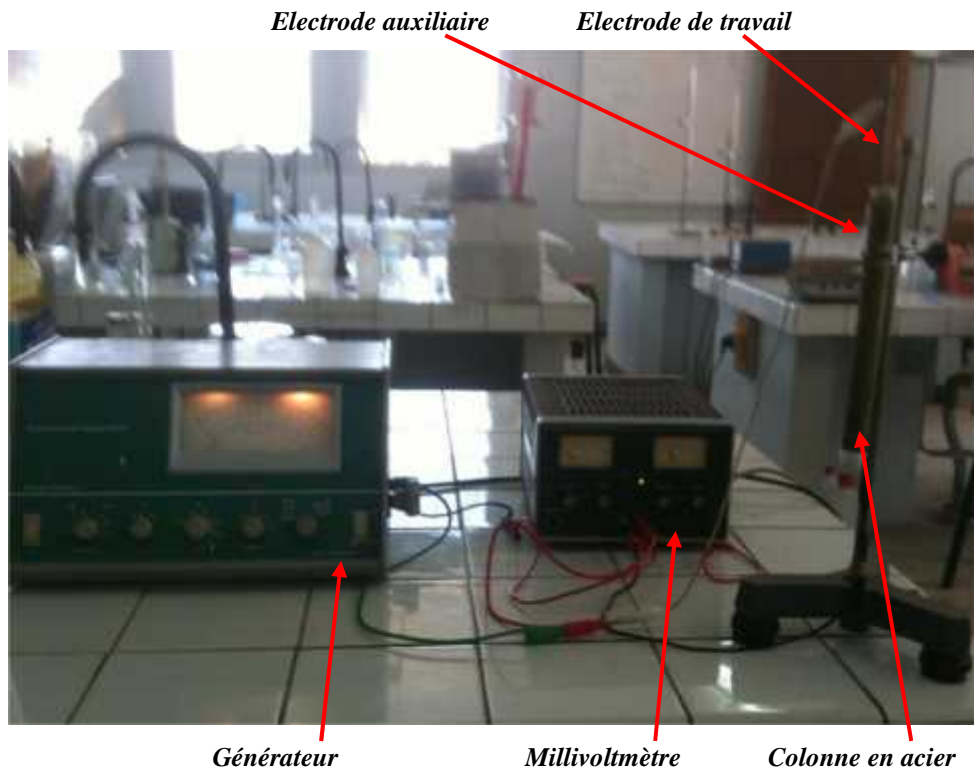


Figure n°IV.2: Dispositif des essais d'électro-activation de l'adsorbant.

IV.3) Electrodialyse

Des investigations ont été faites sur l'élimination des ions fluorures et nitrates d'une part séparément et d'autre part sur ces deux ions en compétition lors du traitement par procédé d'électrodialyse. Des solutions synthétiques simulant les eaux usées de rinçage des cellules photovoltaïques ont été utilisées pour l'étude des principaux facteurs opérationnels affectant les performances de l'électrodialyse; tels que l'intensité du courant, la concentration initiale des polluants et le pH.

Un équipement pilote d'électrodialyse P1 de la société CORNING et de type Aqualyseur a été utilisé (Figure IV.3). L'empilement P1 contient 10 cellules unitaires constituées de 19 membranes d'échanges anioniques (MEA) et de 20 membranes d'échanges cationiques (MEC). La surface effective de chaque membrane est de 69 cm². Ces membranes ont été fabriquées par Asahi Glass (Chiyoda-ku, Tokyo). Trois pompes électromagnétiques de marque Seibec 38600 Fontaine M15 France, avec une capacité de débit de 50 L/h ont été utilisées pour assurer en continu la circulation des solutions. L'alimentation électrique est assurée par un générateur de type Matrix MPS-3010L-1 France. Les conductivités dans chaque compartiment ont été relevées à l'aide des conductimètres de type HANNA HI8733. Les échantillons prélevés ont été analysés.

Les propriétés des membranes sont données dans le Tableau n°IV.2

Tableau n°IV.2 : Propriétés des membranes échangeuses d'ions

SELEMION® est une marque déposée de ACG Engineering Co., LTD

Nom	SELEMION® AMV	SELEMION® CMV
Type	ANION	CATION
Epaisseur de la membrane (mm)	0.11 – 0.15	0.13 – 0.15
Nombre de transport	> 0.96	> 0.96
Résistance à l'éclatement (kPa/cm ²)	2 – 5	3 - 5
Stabilité thermique (°C)	40	40
Pays d'origine	Japon	Japon

Les caractéristiques des pompes du système d'électrodialyse sont données dans le Tableau n°IV.3 :

Tableau n°IV.3 : Caractéristiques des pompes

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

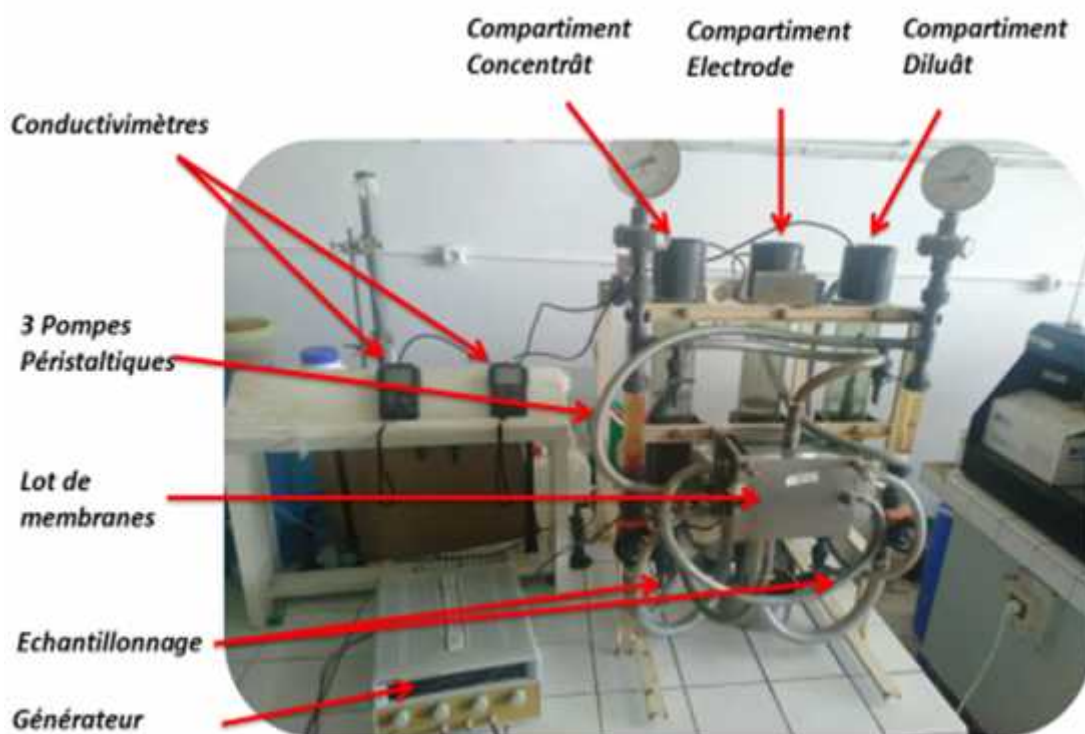


Figure n°IV.3. Système pilote d'électrodialyse Corning P1

Le Tableau n°IV.4 reporte les solutions et les concentrations utilisées dans les différents compartiments lors des essais.

Tableau n°IV.4 : Solutions et concentrations dans les différents compartiments

Ions et volumes dans les compartiments	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Electrode (g/L) de Na ₂ SO ₄
Fluorures	120, 140, 160, 180	50	15
Nitrates	750, 1000, 1500, 2000	300	15

Les essais du traitement par électrodialyse ont été réalisés à température ambiante et en mode batch; les conductivités des compartiments concentrât et diluât ont été relevées à chaque moment d'échantillonnage. Les échantillons prélevés des deux compartiments ont été analysés.

IV.4) Méthodes d'analyses des ions fluorures:

Les concentrations des ions fluorures ont été déterminées par la méthode potentiométrique nécessitant un ionomètre (HANNA HI 4222). Nous avons travaillé avec une électrode spécifique aux ions fluorures (Electrode combinée: HI 4110) et une solution tampon d'ajustement de la force ionique totale TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*), pour augmenter la force ionique, stabiliser le pH, et assurer que les autres ions n'interfèrent pas avec les ions fluorures lors des mesures. Ainsi, 5 ml de l'échantillon et 5 ml la solution TISAB ont été mélangés et agités à une vitesse modérée à l'aide du barreau magnétique ; la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après l'introduction de l'électrode dans le mélange. (Figure n°IV.4).

Avant chaque série d'analyse, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage de l'ionomètre, pour cela une courbe d'étalonnage est établie en déterminant le potentiel électrique de différentes solutions étalons de concentrations connues en fluor. Les méthodes de préparation de ces solutions ainsi que les conseils de mesure sont détaillés en annexe.

IV.5) Méthodes d'analyses des ions nitrates:

Pour l'analyse des ions nitrates, la même méthode potentiométrique a été utilisée au moyen du même ionomètre (HANNA HI 4222), d'une électrode spécifique aux ions nitrates (électrode demi-cellule: HI 4013), d'une électrode de référence remplie de (NH₄)₂SO₄ à 0.5M, et d'une solution ISISA (*Interfering Suppressant Ionic Strength Adjuster*) garantissant

l'absence d'interférence avec d'autres ions et stabilisant le pH de la solution. De ce fait, 10 ml de l'échantillon sont mélangés à 2 ml de la solution ISISA, le mélange est agité à une vitesse modérée, la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après introduction des deux électrodes dans le mélange. (Figure n°IV.4).

Avant chaque série d'analyse, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage du ionomètre, pour cela une courbe d'étalonnage est établie en déterminant le potentiel électrique de différentes solutions étalons de concentrations connues en nitrates. Les méthodes de préparation de ces solutions ainsi que les conseils de mesure sont détaillés en annexe.

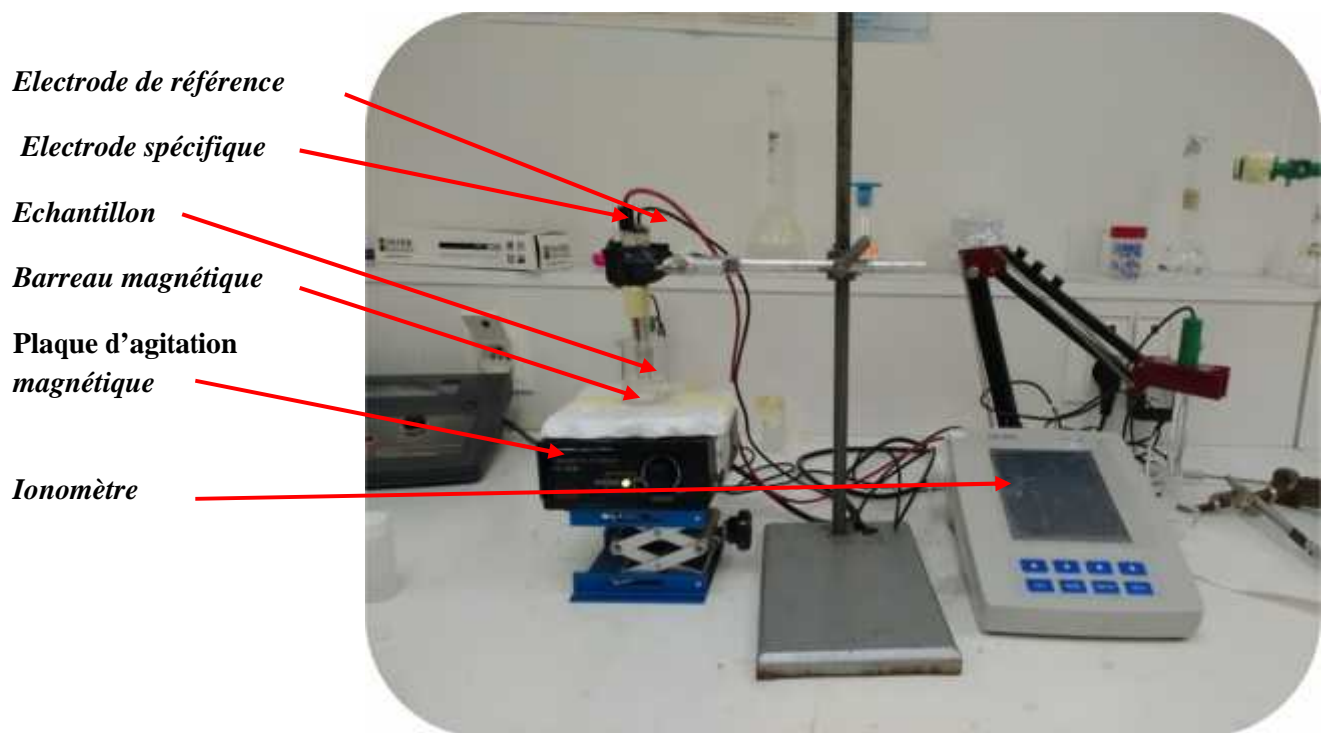


Figure n°IV.4 : Système d'analyse potentiométrique

Rappelons que le but de notre travail est le traitement des eaux ultra-pures de rinçages issues du processus de fabrication des cellules photovoltaïques. Pour cela nous avons utilisé deux techniques, en l'occurrence, l'adsorption et l'électrodialyse, nos objectifs sont :

- Essais d'élimination d'un et/ou des polluants par adsorption sur du charbon actif en grains, et du charbon actif en grains électro-activé;
- Elimination des deux polluants étudiés par le procédé d'électrodialyse;
- Optimisation du traitement jusqu'à obtention d'une eau ultra pure qui serait réutilisable dans le processus, et donc minimiser le coût de consommation d'eau ultra pure et arriver à atteindre le concept rejet zéro.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude sont présentés en huit parties.

La première partie portera sur l'adsorption des ions nitrates par le charbon actif en grains, dans laquelle le type de l'isotherme et le choix du modèle d'adsorption seront déterminés. L'influence de différents paramètres tels que la quantité de CAG, la concentration initiale en nitrates, et le pH seront donnés. Puis les résultats des tests d'adsorption sur du CAG électro-activé, dans laquelle différents potentiels ont été utilisés pour des solutions à différentes concentrations initiales en polluant, seront donnés.

La deuxième partie abordera les résultats des tests d'élimination des ions nitrates par électrodialyse dans laquelle le courant limite sera déterminé, les influences de différents paramètres (intensité de courant, concentration initiale et le pH) seront étudiées.

La troisième partie portera sur les résultats des mêmes paramètres étudiés dans le cas de l'élimination des ions fluorures par électrodialyse.

La quatrième partie englobera les résultats de la compétition des deux ions lors de leurs éliminations dans une solution synthétique contenant les deux ions à la fois et représentant des rejets d'une industrie photovoltaïque.

Dans la cinquième partie, les calculs des constantes cinétiques seront donnés.

La sixième partie englobera les résultats des calculs des énergies consommées.

La septième partie englobera les résultats du traitement d'une solution synthétique contenant les deux polluants à la fois et dans des conditions optimales, dans laquelle nos objectifs de rejet zéro et de recyclage de l'eau ultra-pure dans le processus seront recherchés.

La huitième et dernière partie portera sur l'étude technico-économique du processus utilisé.

V.1) Adsorption des ions nitrates sur du CAG

V.1.1) Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier à l'équilibre l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en nitrates. La Figure n°V.1 représente la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre

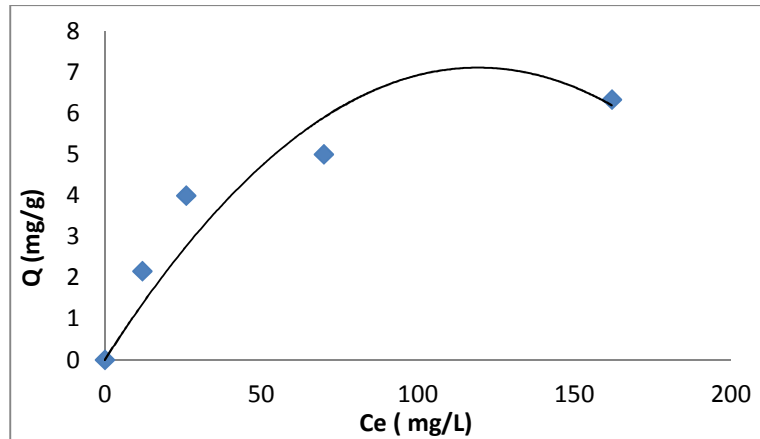


Figure n°V.1: Isotherme d'adsorption des nitrates sur du CAG

D'après les résultats présentés sur la Figure n°V.1, on constate que l'isotherme d'adsorption est de type L et que l'adsorption des nitrates sur du CAG est une physisorption de type monocouche. (Les détails des types d'adsorption sont donnés en annexe).

V.1.2) Modélisation des isothermes d'adsorption

a) Modèle de Langmuir

La forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée dans l'équation 1. Les résultats sont représentés sur la Figure n°V.2.

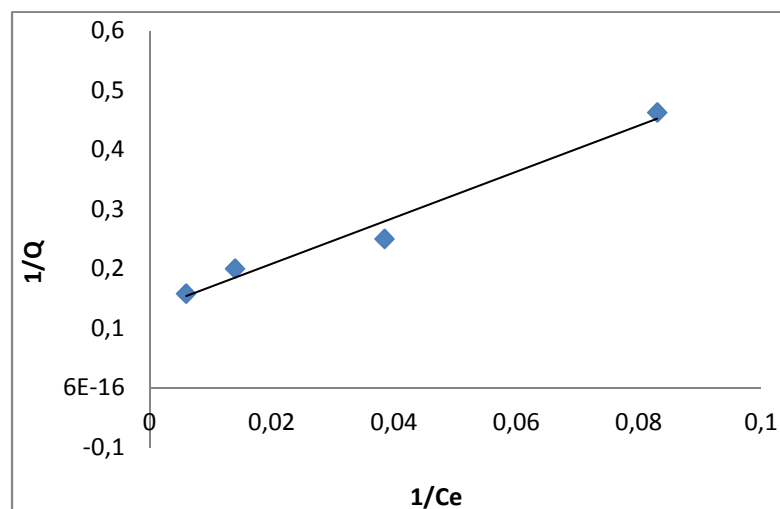


Figure n°V.2: Isotherme de Langmuir d'adsorption des nitrates sur du CAG

Les paramètres de l'équation du modèle de Langmuir ont été déduits, il en résulte l'équation suivante 2 :

$$1 / Q = K_d / Q_m C_e + 1/Q_m \quad (1)$$

$$1 / Q = 29.5 / 7.6 C_e + 0.1 \quad (2)$$

D'après ces résultats, un facteur de corrélation de 0.977 proche de l'unité a été obtenu, et permet de conclure que cette adsorption est bien représentée par le modèle de Langmuir. (Les détails des équations des modèles d'adsorptions ainsi que leurs formes linéaires sont donnés en annexe).

b) Modèle de Freundlich

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée dans l'Equation 3. Les résultats sont représentés sur la Figure n°V.3

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (3)$$

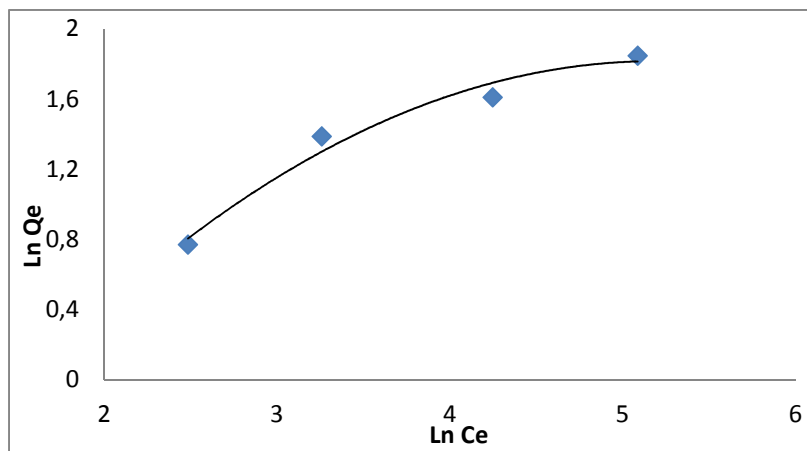


Figure n°V.3: Isotherme de Freundlich d'adsorption des nitrates sur du CAG

Un facteur de corrélation de 0.912 a été obtenu et les paramètres de l'équation du modèle de Freundlich ont été déduits, il en résulte l'Equation 4 :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 0.39 \ln C_e \quad (4)$$

La valeur n de l'équation obtenue est de 2.58, celle-ci n'est pas comprise entre 0.3 et 0.5 comme donnée en théorie donc l'adsorption n'obéit pas au modèle de Freundlich.

V.1.3) Influence de la quantité du CAG sur l'adsorption des ions nitrates

L'étude de l'influence du rapport adsorbant-adsorbât (S/L : solide/liquide) sur la cinétique d'adsorption des nitrates sur CAG a été faite en utilisant différents échantillons à concentration initiale fixe en nitrates et à différentes quantités d'adsorbants (CAG) afin de déterminer le meilleur rapport pour une meilleure élimination. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure n°V.4.

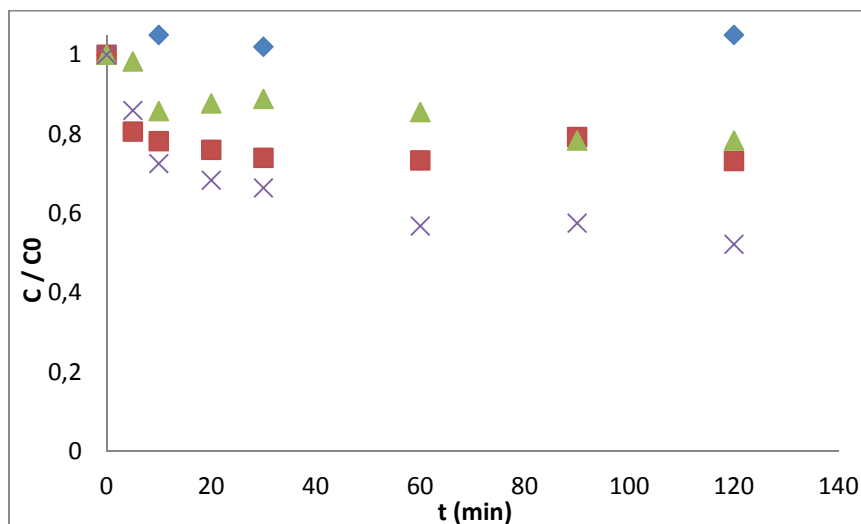


Figure n°V.4: Cinétiques d'adsorption pour différentes valeurs de CAG ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 160 \text{ tr/min}$, $T^\circ = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.5$, 2 g/L, 6 g/L, 10 g/L, \times 16 g/L)

La valeur de 6 g / L a été sélectionnée pour la suite des tests, car c'est une quantité raisonnable pour laquelle une cinétique d'adsorption satisfaisante a été obtenue particulièrement durant les 30 premières minutes; et c'est aussi une quantité raisonnable de CAG pour une éventuelle application industrielle.

V.1.4) Adsorption des ions nitrates à différentes concentrations initiales

Des essais d'adsorption ont été réalisés sur du charbon actif en grains qui a été préalablement porté à ébullition à 100°C pendant 3 heures; puis séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Différents tests d'adsorption des ions nitrates ont été réalisés en milieu aqueux et ce, à différentes concentrations initiales mélangés au charbon actif présent à 6 g/L. Des échantillons ont été prélevés régulièrement et analysés pour suivre les cinétiques d'adsorption. Les résultats sont reportés sur la Figure n°V.5.

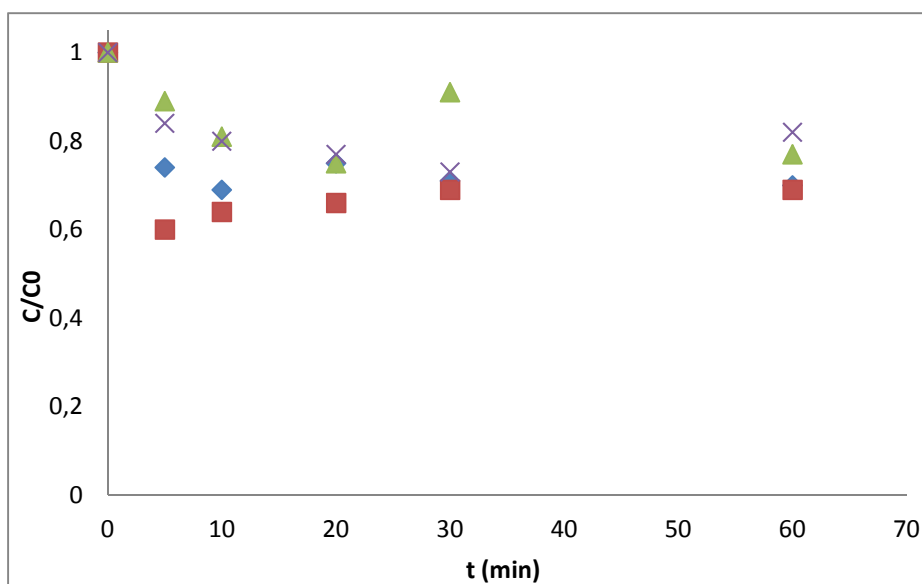


Figure n°V.5 : Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à différentes concentrations initiales
 ($S/L = 6 \text{ g/L}$, $V = 160 \text{ tr/min}$, $T^\circ = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.5$, 50 mg/L ,
 100 mg/L , 150 mg/L , $\times 200 \text{ mg/L}$)

Pour chaque cinétique nous voyons bien une diminution de la concentration initiale et la formation de plateau c'est à dire après un certain temps de 30 min à 60 min de contact le charbon actif en grains est saturé et n'adsorbe plus d'ions nitrates. Il se produit une diminution des concentrations initiales en nitrates de 30 à 40% ; ainsi les concentrations ne sont pas suffisamment réduites et les solutions restent polluantes.

V.1.5) Influence du pH sur l'adsorption des ions nitrates sur du CAG

Le pH est un paramètre important à considérer dans les processus d'adsorption. Pour chaque couple adsorbant-adsorbât il existe un intervalle de pH optimal. L'influence de ce paramètre a été suivie en étudiant les cinétiques d'adsorption à concentration initiale fixe en nitrates et aux différents pH des solutions initiales. Les résultats de la cinétique d'adsorption des nitrates en fonction du pH sont illustrés sur la Figure n°V.6.

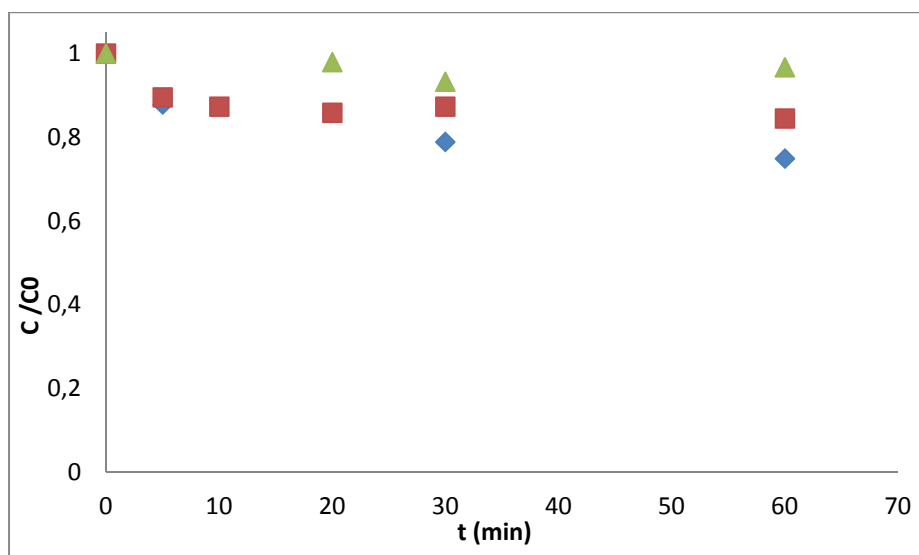


Figure n°V.6: Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à différentes valeurs de pH
($S/L = 6 \text{ g/L}$, $V = 160 \text{ tr/min}$, $T^\circ = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\text{pH} = 7$, $\text{pH} = 9$)

Le rendement de l'adsorption est influencé par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant ; il apparaît que plus le pH est basique plus le rendement est réduit. Une des explications serait la répulsion électrostatique entre les ions nitrates et la surface du CAG très probablement fortement chargé négativement. L'adsorption est donc favorisée en milieu neutre voir plus en milieu acide.

V.1.6) Adsorption des ions nitrates sur charbon actif électro-activé

Comme mentionné en partie théorique des séries de tests d'adsorption ont été réalisées en utilisant du charbon actif électro-activé dans le but d'améliorer l'efficacité de ce dernier. Pour cela, dans un premier temps, différentes valeurs de potentiels électrochimiques ont été testées, et ensuite différentes concentrations initiales en nitrates ont été utilisées.

a) Essais d'adsorption sur du CAG électro-activé à différentes valeurs du potentiel E

Des expériences ont été menées en fixant une concentration initiale de 100 mg/L et pour différentes valeurs de E allant de -400 mV/ECS à 200 mV/ECS . Les résultats sont représentés sur la Figure V.7.

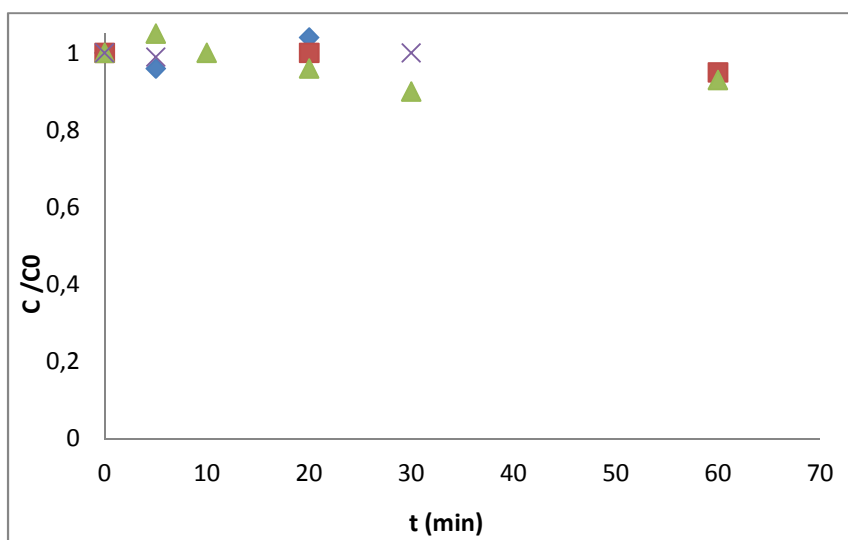


Figure n°V.7: Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à C_0 de 100mg/L pour différentes valeurs de E (-400mV/ECS, -100 mV/ECS, +100mV/ECS, \times +200 mV/ECS)

D'après ces résultats, il est à noter qu'aucune diminution significative de concentration de nos polluants n'a été obtenue et ce pour les différentes valeurs de E étudiés.

b) Essais d'adsorption sur du CAG électro-activé à différents potentiels électrochimiques et à différentes concentrations initiales en ions nitrates

Dans cette partie expérimentale afin de confirmer les résultats précédents, d'autres tests ont été réalisés pour des solutions à différentes concentrations initiales à celle préalablement utilisée ($C_0 = 200$ mg / L) pour deux valeurs différentes du potentiel E à savoir -200mV/ECS et 200mV/ECS. Les résultats sont représentés sur la Figure n°V.8.

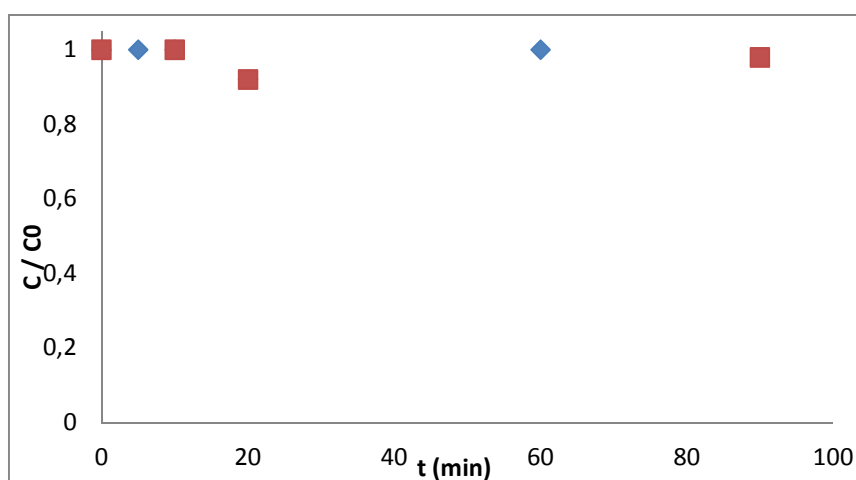


Figure n°V.8: Cinétiques d'adsorption des ions nitrates à C_0 de 200mg/L pour différentes valeurs de E (-200mV/ECS, +200 mV/ECS)

Ces résultats confirment les résultats précédents pour lesquels aucune diminution de concentrations n'a été obtenue. En conclusion l'électro-activation n'a pas amélioré le charbon actif bien au contraire ce dernier une fois électro-activé à différentes valeurs de E qu'elles soient positives ou négatives a perdu ses capacités d'adsorption. Une des explications pourrait être attribuée au fait que les ions nitrates chargés négativement ont été repoussés par des particules de charbon actif elles-mêmes chargées négativement.

V.2) Elimination des ions nitrates par électrodialyse

V.2.1) Détermination du courant limite

Les effets des différents paramètres expérimentaux (intensité du courant, concentration initiale et pH) sur la performance de séparation des nitrates des solutions synthétiques ont été étudiés. En premier lieu, des mesures de courant limite ont été effectuées en changeant le courant appliqué et en maintenant la solution de NaNO_3 à une concentration constante de 1200 mg / L. Une bonne linéarité de la courbe d'intensité-potentiel a été obtenue (Figure n°V.9), ce qui signifie que le flux ionique n'a pas atteint sa valeur maximale et donc il n'y a pas eu de polarisation au niveau de l'interface membrane solution. Ainsi, il n'y a pas de risque d'endommagement des membranes. Le courant limite n'a pas été atteint dans cet intervalle, et donc n'importe quelle valeur d'intensité de courant entre 0 A et 0,3 A peut être utilisée pour cette concentration initiale testée qui est représentative de nos eaux usées.

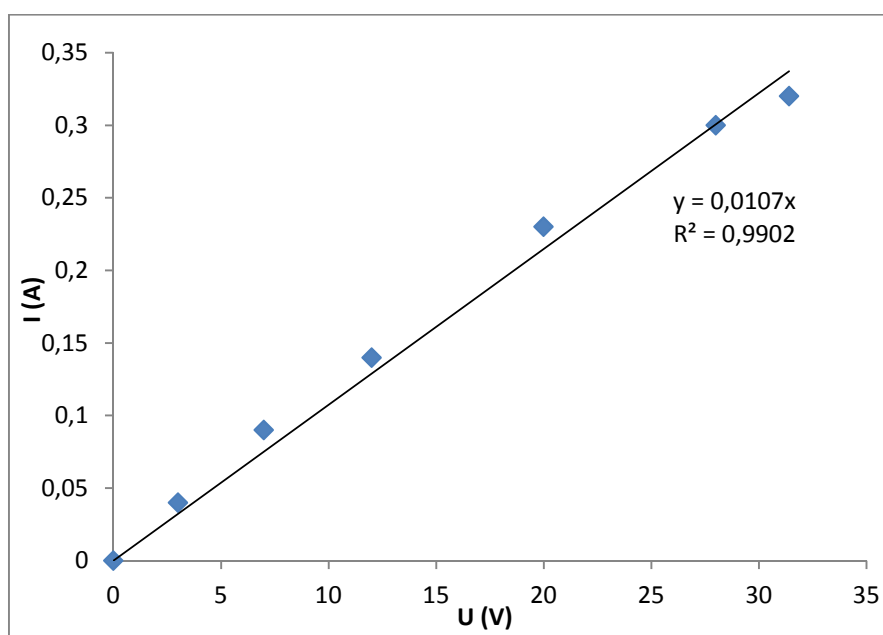


Figure n°V.9. Courbe Intensité-Tension lors de l'élimination des nitrates

V.2.2) Influence de l'intensité de courant sur l'élimination des nitrates

L'étude de l'intensité du courant, nous a permis de sélectionner l'intensité de courant optimale entre les 3 valeurs testées ($I = 0,05$ A, $I = 0,1$ A et $I = 0,2$ A), Les tests ont confirmé que l'élimination dépend de l'intensité du courant; les résultats à un temps de traitement de 6 minutes sont illustrés sur la Figure n°V.10.

Un pourcentage d'élimination plus faible a été obtenu en utilisant l'intensité la plus faible de 0,05 A, pour laquelle un meilleur rendement de 72% a été obtenu, mais nécessitant un temps de traitement plus long de 20 minutes. Après 6 minutes de traitement, la meilleure efficacité d'élimination a été obtenue en utilisant une intensité de courant de 0,2 A, cependant cette intensité n'a pas été sélectionnée car elle consommerait plus d'énergie; notre choix s'est porté sur l'intensité de 0.1 A car un taux d'élimination acceptable de près de 40% a été obtenu avec un temps de traitement court de 6 minutes.

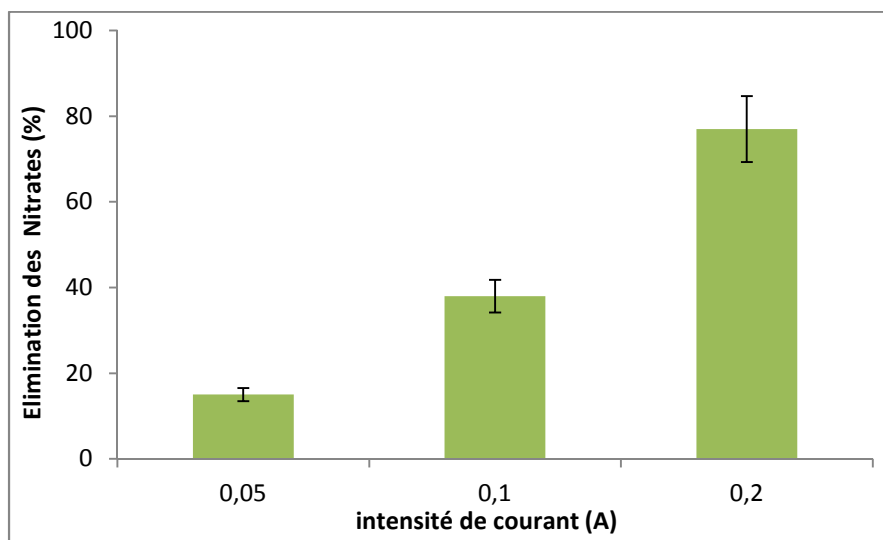


Figure n°V.10. Efficacité d'élimination des nitrates pour différentes intensités de courant. ($C_0 = 1200$ mg / L, $pH = 7$ et temps de traitement de 6 minutes).

V.2.3) Influence de la concentration initiale sur l'élimination des nitrates

L'étude de l'effet de la concentration initiale en nitrates a été effectuée en utilisant diverses concentrations initiales et en fixant l'intensité de courant à 0,1A. Les résultats sont illustrés sur la Figure n°V.11.

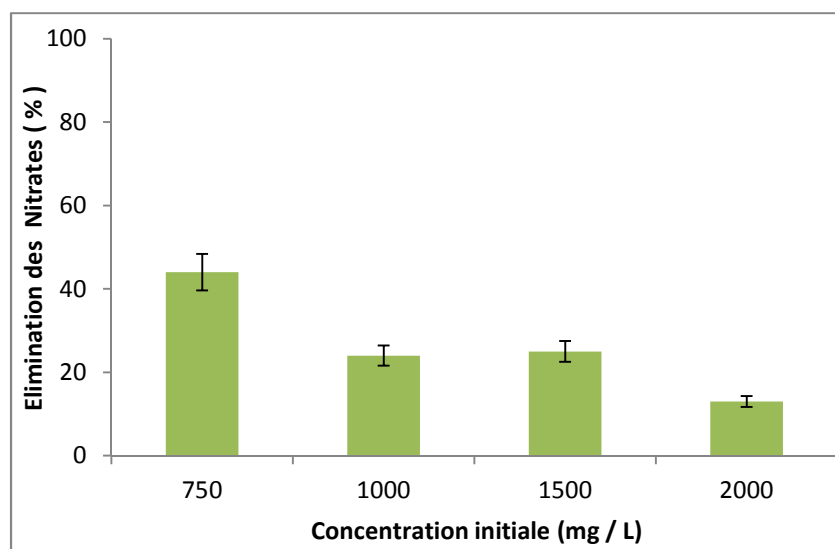


Figure n°V.11: Efficacité d'élimination des nitrates pour différentes concentrations initiales ($I = 0,1A$, $pH = 7$ et temps de traitement de 6 minutes).

L'efficacité d'élimination des nitrates diminue lorsque la concentration initiale augmente, cependant de meilleurs rendements ont été obtenus mais ils nécessitent des traitements plus longs. Pour un temps de traitement de 6 minutes qui nous intéresse et pour une concentration initiale de 1000 mg/l, une efficacité d'élimination d'environ 25% a été obtenue; cette concentration a été sélectionnée pour la suite des tests, celle-ci est également représentative des eaux contaminées étudiées.

V.2.4) Influence du pH sur l'élimination des nitrates

Le pH d'une solution aqueuse étant l'un des paramètres clés à prendre en compte dans le traitement d'une solution par électrodialyse (Cheikh et al. 2013). Ainsi l'effet du pH sur l'élimination des nitrates par électrodialyse a été étudié en utilisant différentes valeurs de pH. Les valeurs de pH retenues (pH 2, pH 7,5, pH 12) ont été obtenues en ajoutant des solutions de H_2SO_4 ou de $NaOH$. Une concentration initiale en nitrates de 1000 mg / l et une intensité de courant de 0,1 A ont été utilisées. Les résultats correspondant à un temps de traitement de 6 minutes sont donnés sur la Figure n°V.12, indiquant qu'une efficacité d'élimination plus faible a été obtenue dans le cas du milieu neutre suivi du milieu basique. Par contre, elle est meilleure dans le cas du milieu acide.

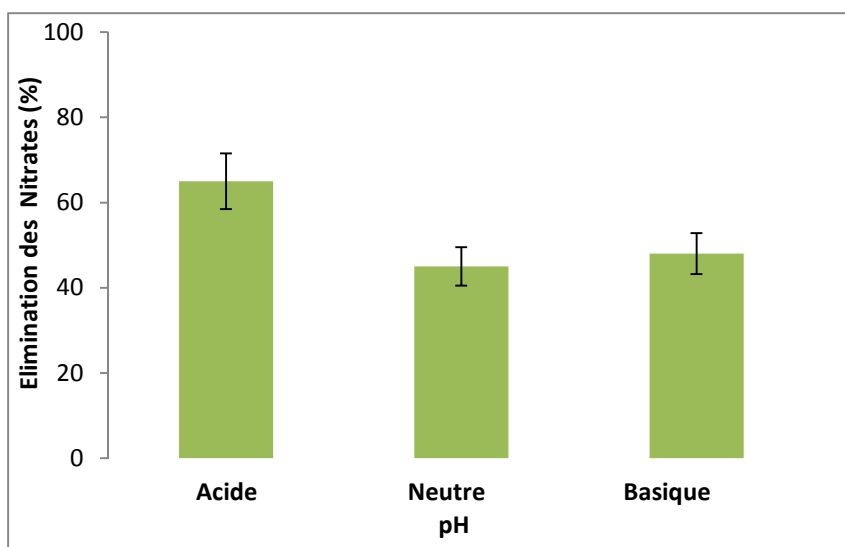


Figure n°V.12: Efficacité d'élimination des nitrates à différents pH. ($C_0 = 1000 \text{ mg / L}$, $I = 0,1A$).

En effet, cette différence peut être attribuée au fait que, les ions ayant des rayons plus petits ont des indices d'hydratation plus élevés (Banasiak et al. 2009 ; Sanghrathna et al. 2015 ; Ergun et al. 2008). Le rayon ionique de NO_3^- est de 0,179 nm comparé à 0,152 nm pour OH^- . Puisque les ions NO_3^- sont moins hydratés que OH^- , ils passent à travers les membranes plus facilement que les ions plus hydratés. En effet, en milieu basique et neutre le phénomène de la compétition des deux anions OH^- et NO_3^- a été observé. On peut en déduire que l'élimination des ions nitrates est favorisée en milieu acide.

V.3) Elimination des ions fluorures par électrodialyse

V.3.1) Détermination du courant limite

Les effets de différents paramètres expérimentaux sur la performance d'élimination des ions fluorures ont été étudiés. Dans un premier temps, des mesures de courant limite ont été effectuées en changeant le courant appliqué et en maintenant la solution de NaF à une concentration de 100 mg / L en ions fluorures. Cette concentration a été choisie car elle est très représentative des eaux de rinçage contaminées issues des industries photovoltaïques. Une courbe d'intensité-potentiel linéaire a été obtenue, et elle a également été vérifiée pour la valeur de tension maximale ($U = 29,7 \text{ V}$) délivrée par le générateur (Figure n°V.13). Cela signifie que dans le cas de l'élimination des ions fluorures le courant limite n'a pas été atteint dans cet intervalle de courant étudié de 0 A à 0.15 A.

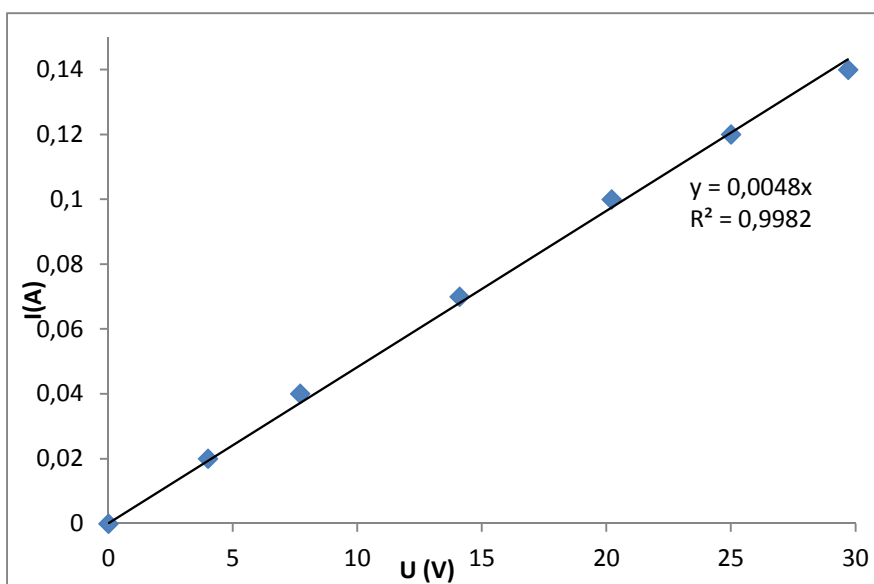


Figure n°V.13. Courbe Intensité-Tension lors de l'élimination des fluorures

V.3.2) Influence de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures

L'étude de l'effet de l'intensité du courant sur la performance d'électrodialyse a été réalisée avec 3 valeurs testées inférieures à 0,15 A soit, 0,05A, 0,07A et 0,1A pour une solution synthétique à concentration initiale en fluorure de 100 mg/L. Les résultats expérimentaux ont confirmé que l'élimination dépend de l'intensité du courant. En effet, en utilisant une intensité de 0,1 A, une élimination plus efficace est obtenue. La Figure n°V.14 montre la comparaison des pourcentages d'élimination à un temps de traitement fixe de 2 minutes, qui est relativement court pour lequel une élimination du fluorure de presque 45% à 0,1 A est obtenue. Ces résultats ont permis de confirmer également que l'intensité du courant utilisé devrait être de 0,1A comme pour l'élimination de l'ion nitrate. Ce temps de traitement relativement court serait favorable à la minimisation de la consommation d'énergie. Pour tous les essais du traitement, nous avons sélectionné la valeur de l'intensité de courant de 0,1 A.

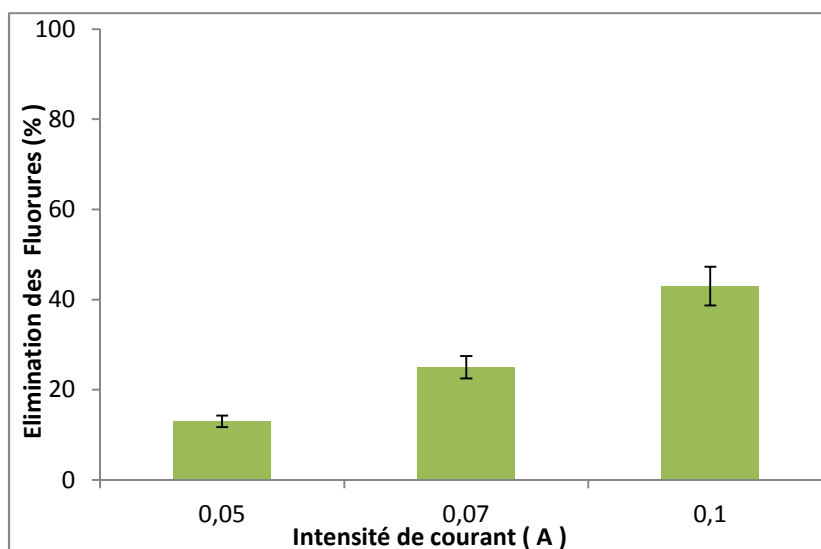


Figure n°V.14: Efficacité d'élimination du fluorure pour différentes intensités de courant. ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$)

V.3.3) Influence de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures

L'étude de l'effet de la concentration initiale en fluorures a été réalisée en utilisant diverses concentrations initiales allant de 120 mg/L à 180 mg/L et ce, en fixant l'intensité de courant de 0,1 A. D'après les résultats, il a été observé que pour les concentrations initiales étudiées, les rendements d'élimination variaient de 50 à 60%. Des efficacités meilleures d'élimination ont également été obtenues, mais cela nécessite des temps de traitement plus longs. Les résultats expérimentaux ont confirmé que l'élimination dépend de la concentration initiale, car lorsqu'elle augmentait, une quantité plus faible serait éliminée. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherche (Kabay et al. 2008). Les résultats pour un temps de traitement de 6 minutes sont représentés sur la Figure n°V.15.

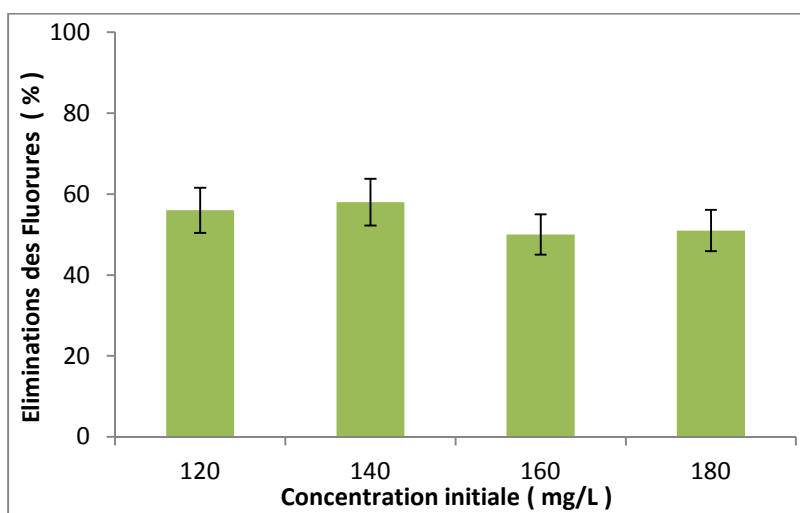


Figure n°V.15: Efficacité d'élimination du fluorure pour différentes concentrations initiales, ($I = 0,1 \text{ A}$, $\text{pH} = 7$).

La concentration initiale de 140 mg / l a été sélectionnée ; car avec un temps de traitement raisonnable de 6 minutes, il y a un rendement d'élimination acceptable d'environ 60%. De plus, cette concentration est également représentative des eaux contaminées étudiées. Un court temps expérimental nécessaire de 6 minutes pour atteindre des éliminations de plus de 50% est suffisant et conduit à un résultat intéressant. Par ailleurs, il serait intéressant d'utiliser cette valeur comme temps de séjour dans le procédé d'électrodialyse en mode continu (Amor et al. 2001).

V.3.4) Influence du pH sur l'élimination des fluorures

L'influence du pH est un paramètre important à prendre en compte dans les procédés membranaires. Les valeurs de pH ont été ajustées en ajoutant une quantité de solutions de H_2SO_4 ou de $NaOH$, dans laquelle un pH acide de 4, neutre de 7 et basique de 10 ont été atteints. Les tests ont été effectués en utilisant les paramètres précédemment sélectionnés, qui sont une concentration initiale en fluorures de 140 mg/L et une intensité de courant de 0,1A. Les résultats ont montré qu'à pH basique une efficacité d'élimination serait d'environ 30% inférieure aux essais effectués dans les deux autres milieux après 6 minutes de traitement (Figure n°V.16).

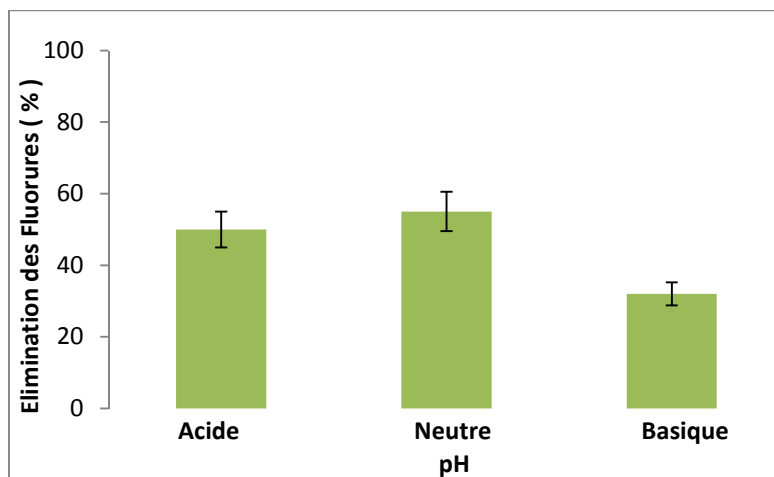


Figure n°V.16: Efficacité d'élimination des ions fluorures à différents pH.
($C_0 = 140 \text{ mg / L}$, $I = 0,1 \text{ A}$)

Cette diminution significative de l'efficacité d'élimination peut s'expliquer par une éventuelle compétition d'élimination entre les ions hydroxydes (OH^-) et les ions fluorures (F^-). Par ailleurs, les ions avec des rayons plus petits ont des indices d'hydratation plus élevés, le rayon ionique de F^- est de 0,116 nm et celui de l'ion OH^- est de 0,152 nm. Il y a plus de

diffusion de charge électrique pour l'ion avec un rayon plus grand et donc, une plus petite quantité de molécules d'eau borde l'ion. Puisque OH^- est moins hydraté que les ions F^- , ils peuvent se séparer de leurs couches d'hydratations et passer à travers la membrane plus facilement et peuvent donc diminuer la vitesse d'élimination des ions fluorures. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherche (Banasiak et al. 2009 ; Sanghrathna et al. 2015 ; Ergun et al. 2008). Ainsi, il a été estimé que les milieux neutres et acides sont les milieux favorables à l'élimination des ions fluorures par électrodialyse dans ces conditions expérimentales.

V.4) Compétition des deux ions fluorures et nitrates lors de leur élimination par Electro dialyse

Après les investigations faites sur les facteurs opérationnels affectant la performance du processus d'élimination des ions; tels que l'intensité du courant, la concentration initiale et le pH; les paramètres expérimentaux offrant les meilleures éliminations des ions séparément ont été sélectionnés. Une solution synthétique contenant les deux polluants ensemble a été préparée, afin de simuler les eaux de rinçages des plaquettes de silicium des industries photovoltaïques, et d'étudier les compétitions de ces deux ions lors de leur élimination par électrodialyse.

Les paramètres expérimentaux sélectionnés précédemment ont été utilisés; les détails des concentrations de solution sont présentés dans le Tableau n°V.1 qui suit:

Tableau n°V.1: Solutions et concentrations dans les différents compartiments

Compartiment Ions	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Electrode (g/L) de Na_2SO_4
Fluorure	140	50	15
Nitrate	1000	300	15

Pour suivre les compétitions de ces deux ions dans leur élimination, des échantillons ont été prélevés périodiquement à partir des compartiments diluât et concentrât et ont été analysés.

V.4.1) Evolution des concentrations des ions fluorures en présence et en absence des ions nitrates

D'après les résultats indiqués dans la Figure n°V.17, la présence des ions nitrates dans la solution retarde l'élimination des ions fluorures de 7 min à 20 minutes pour un

pourcentage d'élimination d'environ 75%, en particulier à 6 minutes de traitement. En effet, le pourcentage d'élimination du fluorure est passé de 58% en l'absence d'ions nitrates à 20% en leur présence.

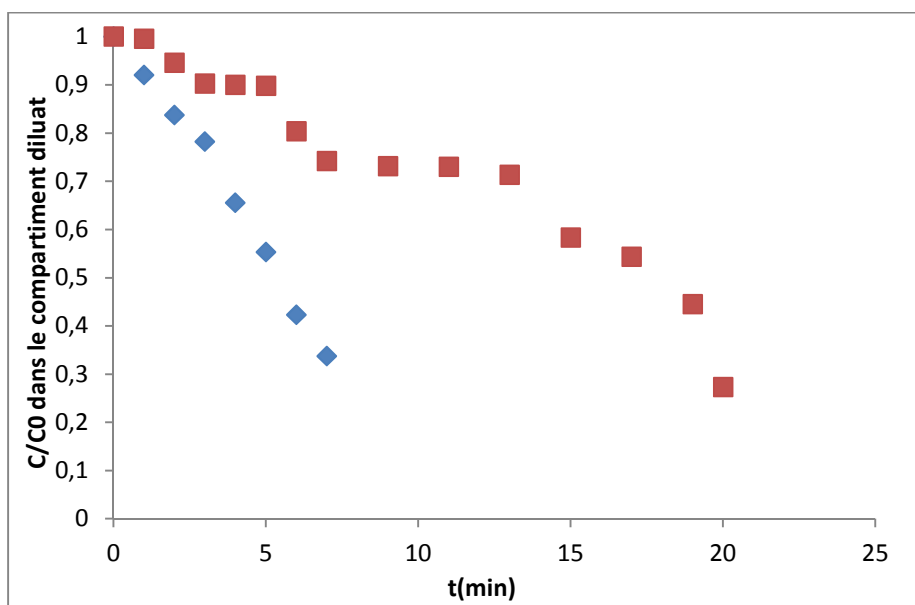


Figure n°V.17: Efficacité d'élimination des fluorures en l'absence et en présence d'ions nitrates, ($I = 0,1A$, $pH = 7$) Absence des NO_3^- , Présence des NO_3^- .

Ces résultats montrent clairement que l'élimination des ions fluorures est moins efficace en présence d'anions co-existants. Ceci peut être attribué aux différences des caractéristiques ioniques entre les deux ions. Comme mentionné précédemment, les ions avec un rayon plus petit ont des nombres d'hydratation plus élevés. Pour rappel, le rayon ionique de l'ion F^- est de 0.116 nm comparé à 0.179 nm pour NO_3^- . Il y a plus de diffusion de charges électriques pour l'ion avec un rayon plus grand; par conséquent de petites quantités de molécules d'eau bordent l'ion. Les ions NO_3^- sont moins hydratés que les ions F^- . Ils peuvent se séparer de leur couche d'hydratation et passer à travers la membrane plus facilement. Ces résultats sont également en accord avec les résultats d'autres travaux de différentes équipes de chercheurs (Banasiak et al. 2009 ; Sanghrathna et al. 2015 ; Ergun et al. 2008).

V.4.2) Evolution des concentrations des ions nitrates en présence et en absence des ions fluorures

D'après les résultats, il a été observé que la présence d'ions fluorures n'affecte pas significativement l'élimination des ions nitrates et cela quel que soit le temps de traitement (Figure n°V.18). En particulier, à 6 minutes le pourcentage d'élimination a diminué de 64 à

51% et, pour un temps de traitement plus long de 20 minutes, plus de 90% des ions nitrates étaient éliminés dans les deux cas (présence ou absence de fluor).

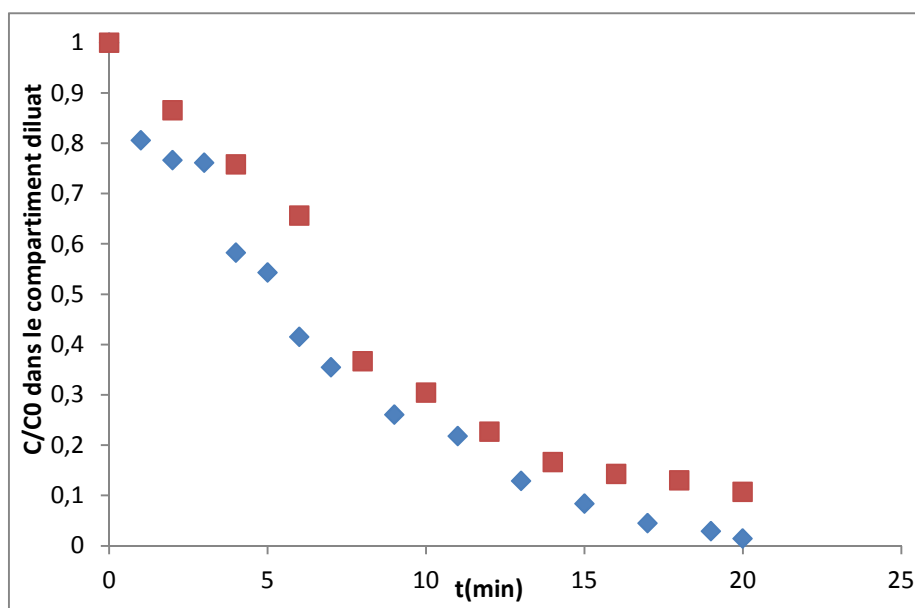


Figure n°V.18: Efficacité d'élimination des nitrates en l'absence et en présence d'ions Fluorures, ($I = 0.1A$, $pH = 7$) Absence des F^- , Présence des F^- .

V.5) Calculs des constantes cinétiques

L'application d'une cinétique du premier ordre a été effectuée afin de déterminer la nature de la vitesse d'élimination de chaque ion et / ou de la présence d'un second ion par le système d'électrodialyse. Ainsi en traçant les courbes des concentrations en fonction du temps, les paramètres tels que la constante de vitesse K , l'incertitude, et le facteur de régression R^2 ont été obtenus en appliquant la fonction (Droite reg) directement sur le programme Excel. Les résultats sont listés dans le Tableau n°V.2.

Tableau n°V.2: Paramètres obtenus selon le modèle de cinétique du premier ordre pour les différentes éliminations

Ions	NO_3^-		F^-	
	Seul	En mélange	Seul	En mélange
K(min⁻¹)	40	39	10.6	3.4
Incertitude	± 4	± 3.5	± 0.4	± 0.2
R²	0.91	0.91	0.99	0.94

Ces résultats indiquent que le modèle est en parfait accord avec les données expérimentales. Les valeurs calculées de la constante de vitesse montrent la différence entre les phénomènes d'élimination et de co-élimination. Selon ces résultats, la constante de vitesse de l'ion fluorure seul est inférieure à celle de l'ion nitrate, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'ion nitrate soit une molécule polyatomique. Dans le mélange, on remarque que les constantes de vitesse des ions nitrates dans les deux cas étaient presque les mêmes, cela confirme que l'élimination des ions nitrates n'est pas affectée par la présence des ions fluorures. La constante de vitesse de l'ion fluorure dans le mélange a diminué de près des deux tiers, ce qui confirme clairement que seul l'ion fluorure est affecté par les phénomènes de compétition (Figures n°V.15 et n°V.16).

V.6) Calculs des énergies consommées

Le calcul du paramètre de consommation d'énergie spécifique (CES) a également été effectué; ceci peut être décrit comme l'énergie nécessaire pour traiter le volume unitaire de la solution. Le CES a été calculé en utilisant l'équation suivante adaptée aux conditions expérimentales puisque l'intensité du courant était constante (**Kabay et al. 2008 ; Gmar et al. 2015**)

$$C = I/V \int_0^t U \quad (4)$$

*Avec : I l'intensité du courant appliqué, U le Potentiel,
Vd le volume du compartiment diluât, et t le temps.*

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de l'intensité du courant affecte significativement la consommation d'énergie. Comme le montre clairement la Figure n°V.19, pour une intensité du courant entre 0,05 et 0,1 A, les valeurs de CES diminuent lorsque l'intensité du courant appliqué augmente pour les deux éliminations d'ions. Pour une intensité du courant supérieure à 0,1A, les ions fluorures ont été rapidement éliminés et n'ont pas pu être détectés ; en ce qui concerne l'élimination des nitrates, les CES commencent à augmenter au delà de 0,1 A. Ces résultats signifient qu'une consommation d'énergie acceptable a été obtenue en utilisant une intensité de courant comprise entre 0,05 A et 0,1A, et qu'une consommation minimale a été obtenue pour la valeur de 0,1 A. Ce résultat confirme que l'intensité de courant sélectionnée de 0,1 A est optimale pour ces essais.

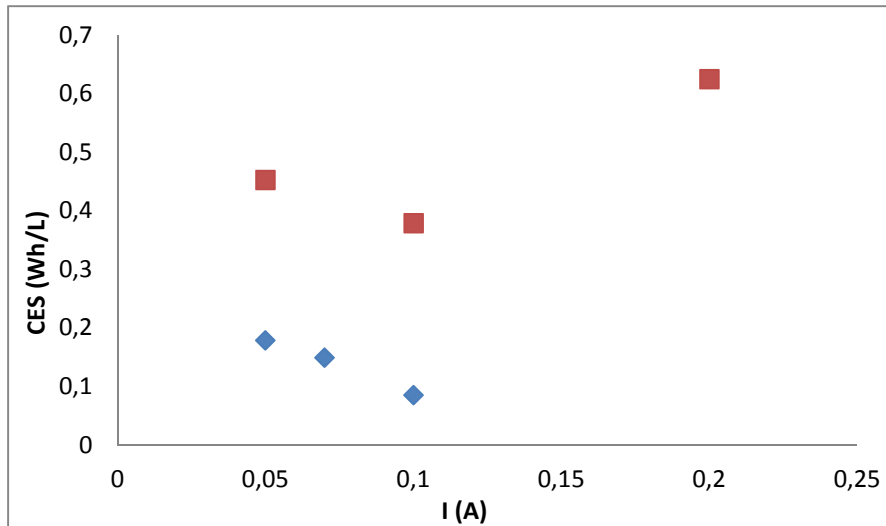


Figure n°V.19: Effet de l'intensité du courant appliqué sur la consommation d'énergie spécifique pour l'élimination des deux ions, Fluorure, Nitrate.

La Figure n°V.20 montre la variation du potentiel en fonction du temps pour l'élimination des ions dans les conditions optimales, soit une intensité de courant de 0,1 A, une concentration initiale en nitrates de 1000 ppm, et une concentration initiale en fluorures de 140 ppm en milieu acide.

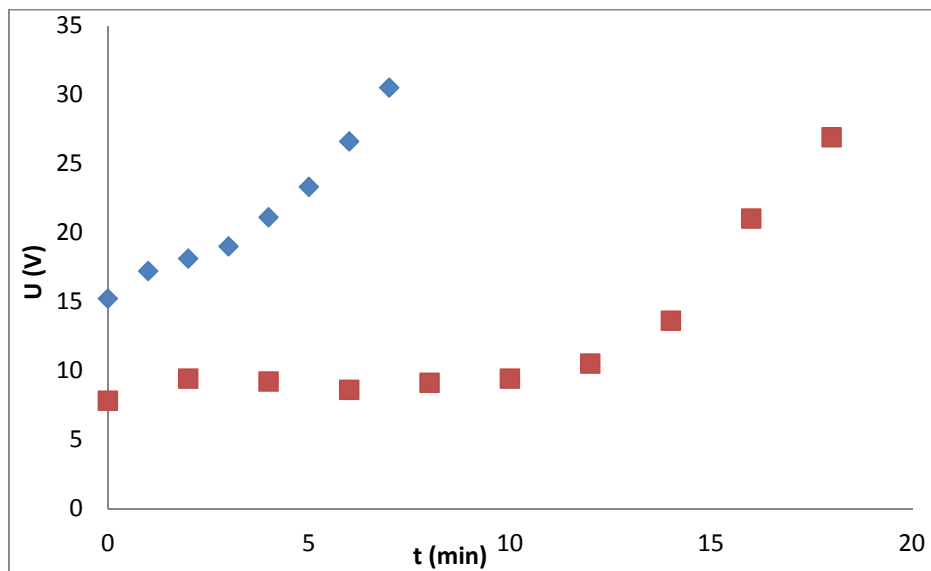


Figure n°V.20: Potentiels en fonction du temps pour l'élimination des ions dans leurs conditions optimales, Fluorure, Nitrate.

Le CES calculé pour l'élimination des ions dans les conditions optimales est donné dans le Tableau n°V.3:

Tableau n°V.3: Consommation d'énergie spécifique (CES) des éliminations des ions dans leurs conditions optimales

Ions	CES (Wh / L)
F⁻	0.247
NO₃⁻	0.360

D'après les résultats obtenus, les valeurs des CES sont dans le même ordre de grandeurs que celles obtenues dans d'autres travaux (**Kabay et al. 2008 ; Djouadi-Belkada et al. 2018 ; Gmar et al 2015**), et elles augmenteraient significativement lorsque la molécule éliminée est polyatomique.

Dans le cas de l'élimination des ions en mélange, le calcul de la consommation des énergies spécifiques effectives (CESE) est présenté dans le Tableau n°V.4. Les résultats indiquent que l'énergie a diminué de manière significative dans le cas de l'élimination des ions fluorures dans le mélange comparé au cas des ions fluorures seuls. Pour les ions nitrates, les valeurs CESE sont du même ordre de grandeur. Ces résultats confirment que seuls les ions fluorures sont affectés par les phénomènes de compétition.

Tableau n°V.4: Consommation d'énergie spécifique effective (CESE) des éliminations des ions (seul et en mélange) à I = 0,1 A

Ions	NO₃⁻		F⁻	
	Seul	En mélange	Seul	En mélange
CESE (J/M.s)	146	175	1252	694

De plus, des calculs de consommation d'énergie spécifique effective (CESE), qui renseignent sur les énergies consommées par quantité de molécules éliminées et par unité de temps, exprimée en Joule / Mole. Seconde (J / M.S) ont été réalisés. Les résultats sont donnés dans le Tableau n°V.5.

Tableau n°V.5: Consommation d'énergie spécifique effective (CESE) des éliminations d'ions en utilisant différentes intensités de courant

Intensité de courant (A)	0.05	0.07	0.1	0.2
CESE (J / M.s) pour F⁻	335	525	1252	-
CESE (J /M.s) pour NO₃⁻	49	-	146	291

En effet, ce résultat a confirmé que l'intensité sélectionnée de 0.1A est la valeur la plus élevée que l'on puisse utiliser, une intensité supérieure consommera certainement plus d'énergie, cependant une valeur plus faible pourrait également être exploitée.

Au vu de tous les résultats obtenus à savoir, un temps de séjour de 6 min sélectionné dans les conditions optimales pour une intensité de courant de 0.1 A, nous avons obtenus des abattements des concentrations en fluor et en nitrate de 20 et 51 % respectivement, avec des valeurs de concentrations finales en ions supérieures aux valeurs limites fixées par l'OMS. Dans de telles conditions expérimentales, un traitement additionnel serait nécessaire.

En se basant sur les résultats du calcul des énergies consommées (Tableau n°V.5), une intensité de 0.05 A qui pourrait également être utilisée. C'est ce qui fera l'objet de la partie suivante.

V.7) Eliminations des ions fluorures et nitrates par électrodialyse avec une intensité de courant plus faible.

Cette partie additionnelle portera sur l'utilisation du même procédé avec une intensité de courant, plus faible. Ainsi, des essais ont été réalisés en utilisant les concentrations initiales représentatives de nos rejets qui sont de 140 ppm en Fluorures et de 1000 ppm en Nitrates avec une intensité de courant de 0.05 A ; il est prévisible d'obtenir des temps d'élimination plus long avec des abattements différents qui seront exploités, ainsi en premier les ions ont été éliminés séparément suivis d'un traitement des deux ions en compétition dans leurs éliminations.

V.7.1) Eliminations des ions fluorures à 0.05 A

L'étude de l'élimination des ions fluorures par électrodialyse a été réalisée en utilisant une solution synthétique à concentration initiale en ions fluorures de 140 mg/L dans le compartiment diluât, de 50 mg/L dans le compartiment concentrât, et une intensité de courant

de 0.05A. Les conductivités de chaque compartiment ont été relevées à chaque moment d'échantillonnage. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure n°V.21. On note une diminution des conductivités dans le compartiment diluât et en parallèle une augmentation de ces dernières dans le compartiment concentrât, ce qui confirme bien la migration des ions fluorures d'un compartiment à un autre dans ces conditions expérimentales.

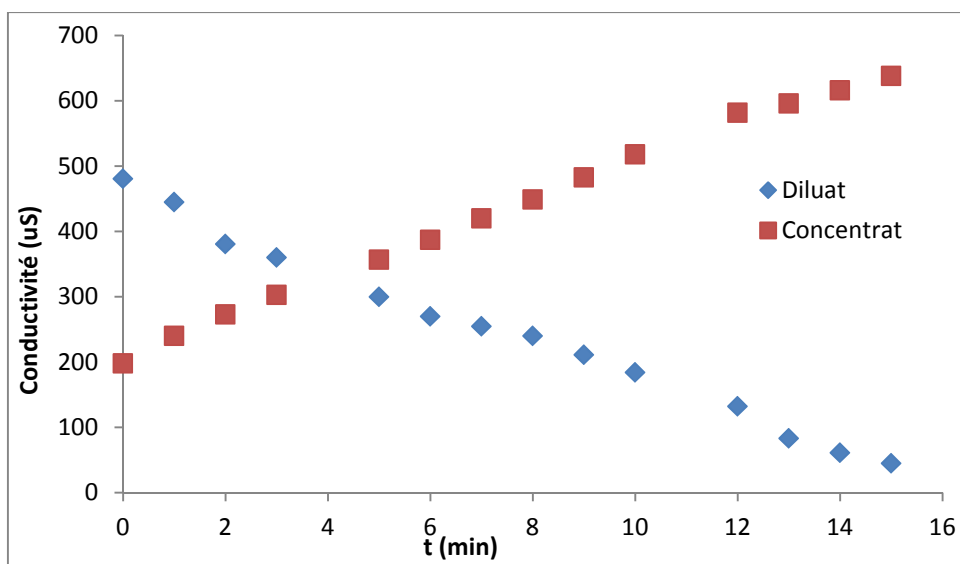


Figure n°V.21: Conductivités dans les deux compartiments durant l'élimination des fluorures ($C_0 = 140 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $I=0.05A$)

Les échantillons collectés ont été analysés par la même technique décrite précédemment, les résultats sont reportés sur la Figure n°V.22, dans laquelle on peut observer que l'élimination des ions fluorures était maximale après 15 minutes de traitement ce qui correspond à un taux d'élimination des ions de plus de 85%.

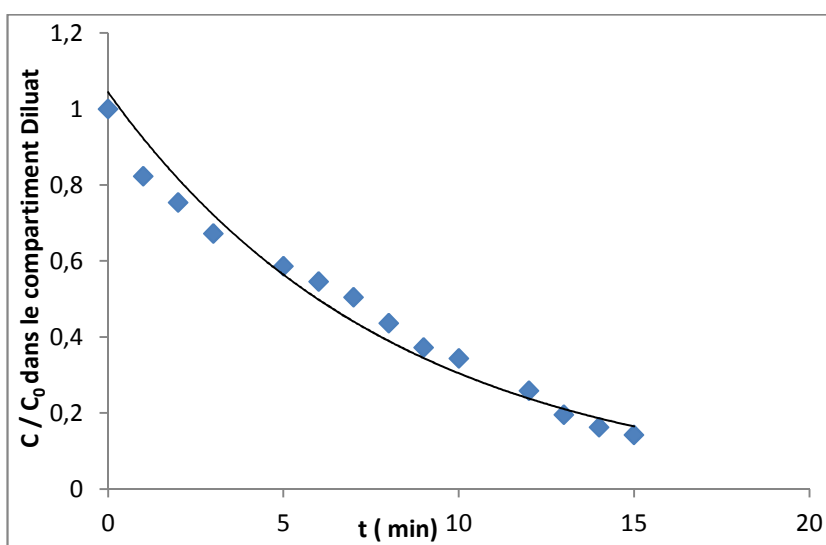


Figure n°V.22: Elimination des fluorures ($C_0 = 140 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $I=0.05A$)

V.7.2) Eliminations des ions nitrates à 0.05 A

L'étude de l'élimination des ions nitrates par électrodialyse a été réalisée en utilisant une solution synthétique à concentration initiale en ions nitrates de 1000 mg/L dans le compartiment diluât, de 300 mg/L dans le compartiment concentrât, et une intensité de courant de 0.05A. Les conductivités de chaque compartiment ont été relevées à chaque prélèvement. Les résultats sont représentés sur la Figure n°V.23. On note une diminution des conductivités dans le compartiment diluât et une augmentation de ces dernières dans le compartiment concentrât. Comme pour les ions fluorures il y a migration des ions nitrates d'un compartiment à un autre dans ces conditions expérimentales.

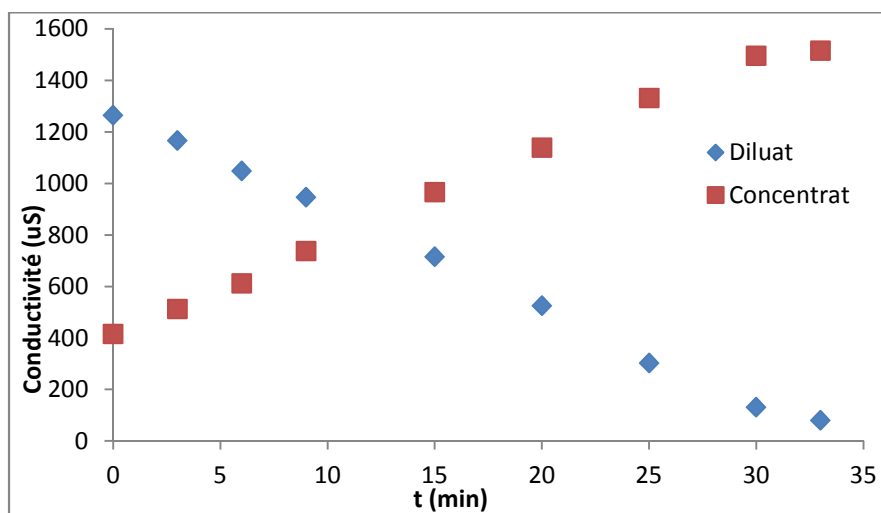


Figure n°V.23: Conductivités dans les deux compartiments durant l'élimination des nitrates ($C_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $pH = 7$, $I=0.05A$)

Les échantillons collectés ont également été analysés par la même technique décrite précédemment, les résultats sont reportés sur la Figure n°V.24, dans laquelle on peut observer que l'élimination des ions nitrates était maximale après 33 minutes de traitement ce qui correspond à plus de 99% d'élimination.

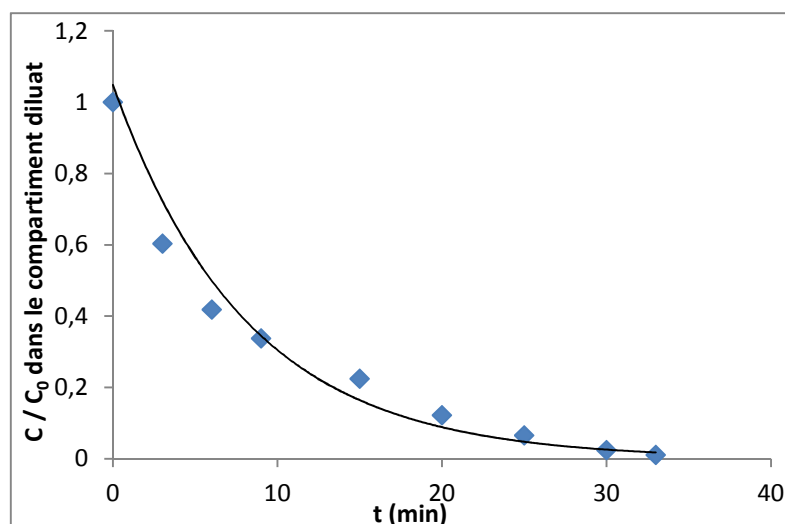


Figure n°V.24: Élimination des nitrates ($C_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $I=0.05\text{A}$)

V.7.3) Compétition des deux ions fluorures et nitrates lors de leurs éliminations à 0.05 A

Après investigations dans les éliminations des ions pris séparément pour une intensité de courant bien spécifique et des concentrations en ions bien déterminées; une solution synthétique simulant les rejets des industries photovoltaïque a été traitée dans le but d'évaluer la compétition des deux ions dans leurs élimination par électrodialyse. Les concentrations initiales des solutions utilisées sont données dans le Tableau n°V.6:

Tableau n°V.6: Solutions et concentrations dans les différents compartiments (Compétition des ions dans leurs éliminations)

Compartiment Ions	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Electrode (g/L) of Na_2SO_4
Fluorure	140	50	15
Nitrate	1000	300	15

Pour suivre la compétition des deux ions au cours du traitement, des échantillons ont été prélevés régulièrement des deux compartiments. Les valeurs de la conductivité de tous les échantillons prélevés dans chaque compartiment sont reportées sur la Figure n°V.25. Les résultats obtenus montrent une augmentation des conductivités dans le compartiment concentrât et une diminution de ces dernières dans le compartiment diluât. Ainsi la migration des deux ions a bien eu lieu en utilisant ces conditions expérimentales avec une intensité de courant de 0,05 A.

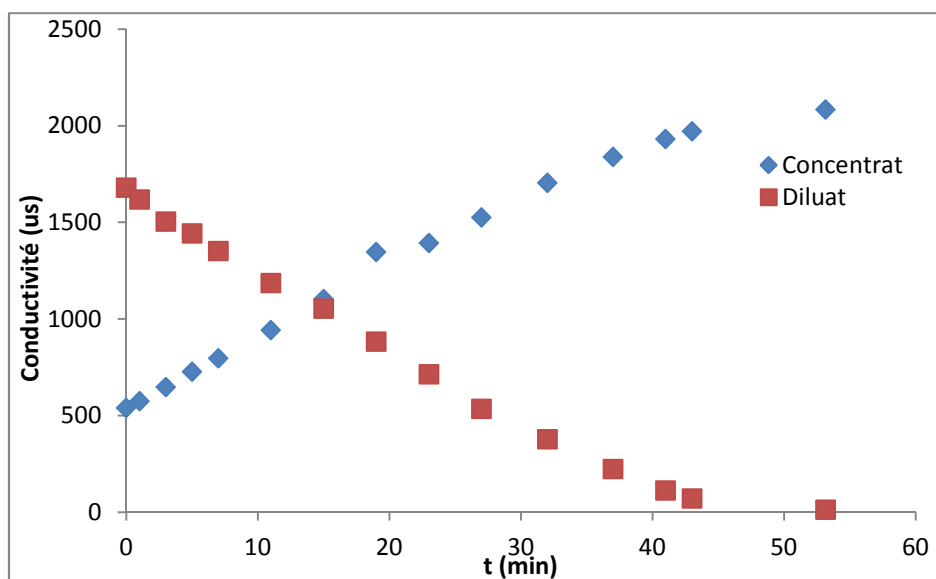


Figure n°V.25. Conductivités dans les deux compartiments durant la compétition des deux ions ($C_0=140$ mg/L en Fluorures, $C_0=1000$ mg/L en nitrates, $pH = 7$, $I=0,05A$)

a) Evolution des concentrations des ions nitrates en présence et en absence des ions fluorures

En utilisant cette intensité de courant de 0,05 A, des résultats similaires aux précédents ont été obtenus, dans lesquelles en présence des ions fluorures aucun retardement significatif de l'élimination des ions nitrates n'a été observé (Figure n°V.26). En particulier, à 33 minutes de temps de traitement, le pourcentage d'élimination a diminué de 99% dans le cas de l'élimination en absence des ions fluorures à 94%, en leur présence.

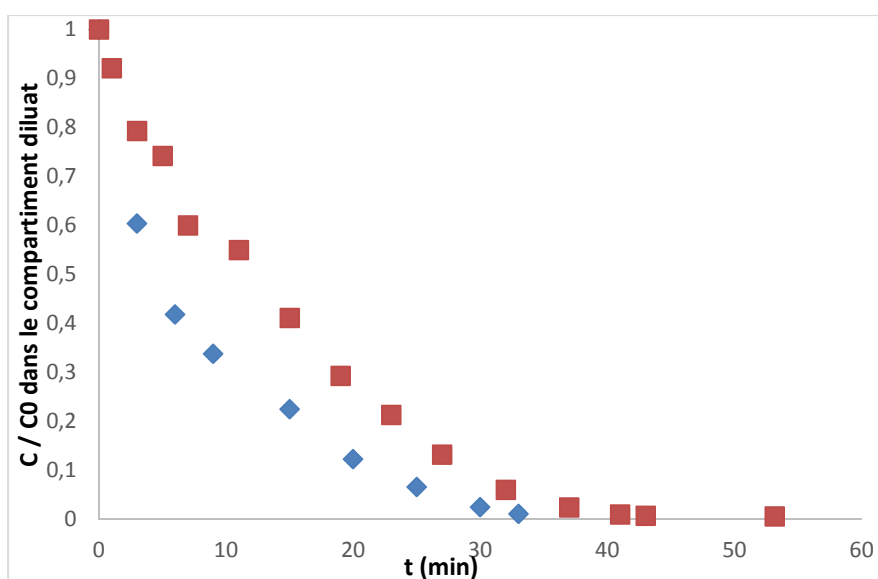


Figure n°V.26: Efficacité d'élimination des nitrates en l'absence et en présence d'ions Fluorures, ($I = 0.05A$, $pH = 7$) Absence des F⁻, Présence des F⁻.

b) Evolutions des concentrations des ions fluorures en présence et en absence des ions nitrates

En utilisant cette intensité de courant de 0.05 A, des résultats similaires ont été obtenus dans lesquelles le retardement des ions fluorures par la présence des ions nitrates ont bien été exprimés (Figure n°V.27). L'élimination des ions fluorures a été retardée de 15 minutes à 53 minutes ; en particulier, à 15 minutes de temps de traitement, le pourcentage d'élimination a diminué de 86% dans le cas de l'élimination en absence des ions nitrates à 10%, en leurs présences. Ceci peut être attribué aux différences des caractéristiques ioniques entre les deux ions comme expliqué dans le paragraphe V.4.

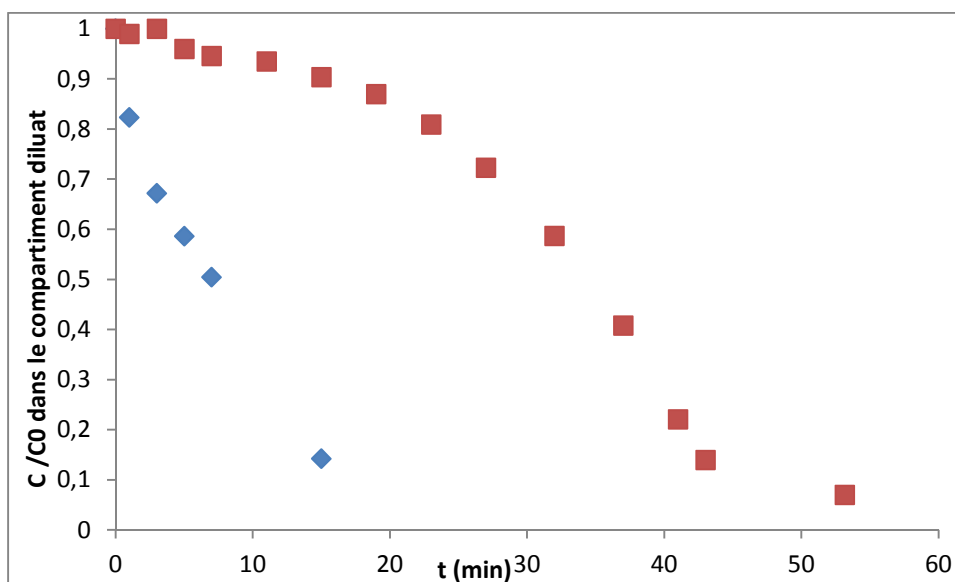


Figure n°V.27: Efficacité d'élimination des fluorures en l'absence et en présence d'ions nitrates, ($I = 0,05A$, $pH = 7$) Absence des NO_3^- , Présence des NO_3^- .

Les résultats réalisés à 0.1 A et ceux obtenus à 0.05 A sont regroupés dans le Tableau V.7. Il apparaît qu'au vu de ces résultats les eaux ultra-pures traitées par électrodialyse à une intensité de courant de 0,1 A nécessiteraient un traitement additionnel. A 0,05 A les concentrations finales des eaux traitées répondent aux normes fixées par l'OMS en conséquence aucun traitement additionnel n'est nécessaire.

Tableau n°V.7: Paramètres expérimentaux des éliminations des ions nitrates et fluorures par électrodialyse dans leurs conditions optimales

Ions Éliminés	intensité de Courant (A)	pH du milieu	Temps de traitement (minutes)	Concentrations Initiales (mg/L)	Concentrations Finales (mg/L)	OMS Standard limite dans les eaux usées (mg/L)	Pourcentage d'élimination (%)	Recommandations
F ⁻	0.1	4-7	6	140	70-63	15	50-55	Un traitement additionnel est nécessaire
NO ₃ ⁻	0.1	2	6	1000	350	100	65	
F ⁻ + NO ₃ ⁻	0.1	7	6	140+1000	112+490	15 +100	20+51	
F ⁻	0.05	7	15	140	19.6	15	86	L'eau ultra pure traitée peut être recyclée dans le processus
NO ₃ ⁻	0.05	7	33	1000	10.9	100	98.9	
F ⁻ + NO ₃ ⁻	0.05	7	53	140+1000	9.8+6	15 +100	93+99.4	

Le Tableau n°V.8 comprend une liste des résultats des travaux antérieurs, en tant que source d'informations sur les types de traitements utilisés dans le domaine des eaux usées photovoltaïques et autres. Une caractéristique commune de tous ces résultats est l'application des différentes technologies pour le traitement des eaux rejetées en éliminant particulièrement les contaminants fluorés. Les principaux moteurs d'un tel travail de recherche ont été identifiés: les réglementations environnementales strictes pour le rejet des eaux usées et / ou leur réutilisation; une grande quantité de boues produites par un procédé de floculation par coagulation à traitement traditionnel; et les faibles taux d'élimination des polluants fluorés rapportés par traitement physico-chimique.

Ce travail constitue un avancement dans le traitement des eaux usées photovoltaïques car les recherches actuelles traitent généralement les eaux usées des semi-conducteurs et autres industries. Il existe donc un travail de recherche relativement limité sur les eaux usées de l'industrie PV; d'autres références traitent les adsorptions des fluorures et des nitrates de l'eau potable, par conséquent à des concentrations initiales différentes.

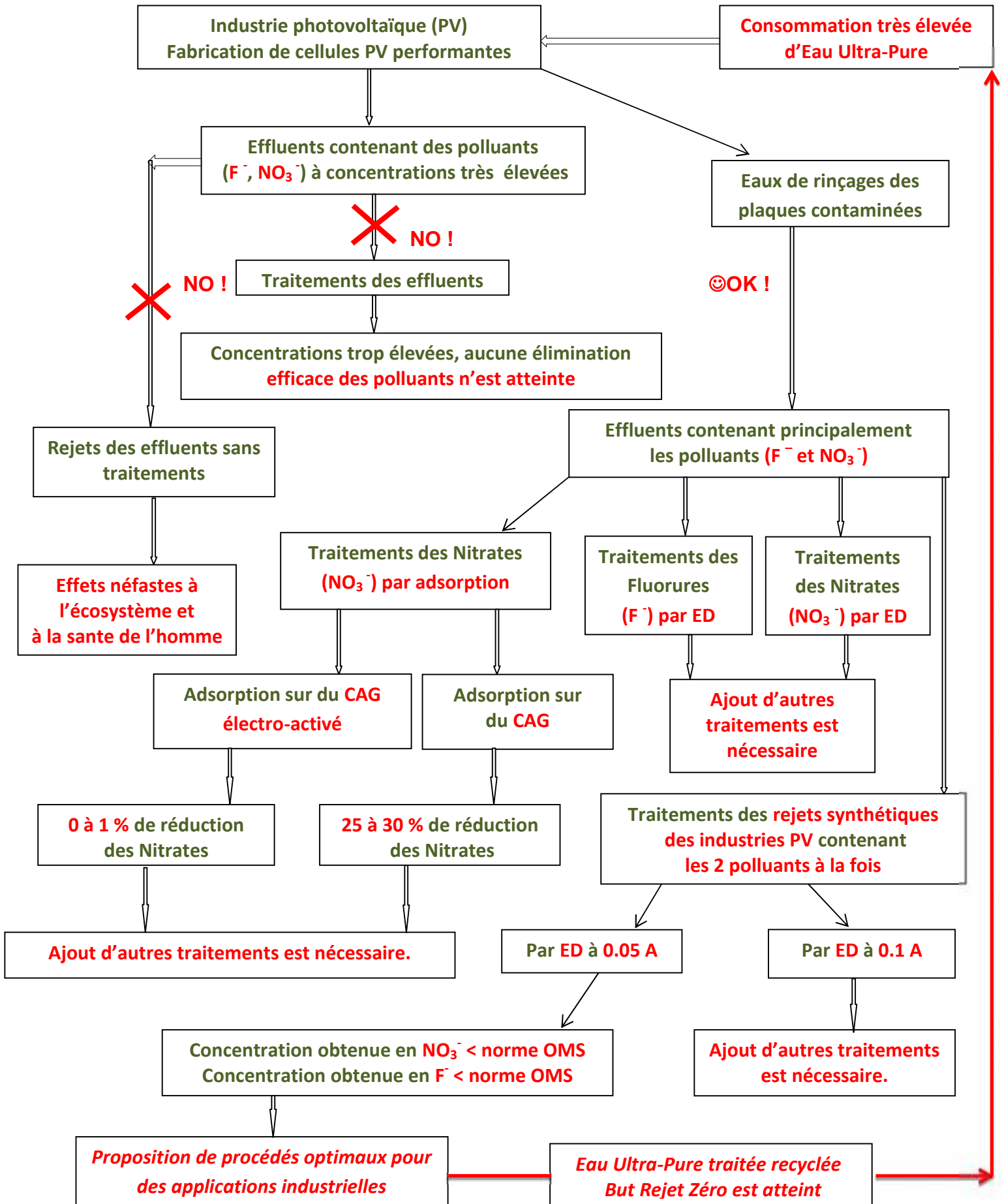
L'originalité de notre travail est de traiter les eaux usées de l'industrie photovoltaïque et en particulier pour les deux ions polluants dominants, aux concentrations initiales étudiées et en utilisant les techniques membranaires.

Ainsi tous les résultats de cette présente thèse peuvent être regroupés dans l'organigramme suivant dans lequel il est mentionné que dans certaines conditions des traitements additionnels sont nécessaires, et dans d'autres où les objectifs principaux qui sont de traiter l'eau de manière appropriée, de recycler l'eau, et de cibler ainsi les concepts de décharge zéro sont tous atteints.

Tableau n°V.8: Etudes sur différents types de traitements des eaux et eaux usées

Référence	Type d'eau ou eau usée	Méthode de traitement	Limitation	Remarques	Pourcentage d'élimination
Drouiche et al. 2013	Industrie photovoltaïque	Précipitation, Sédimentation, Filtration, Neutralisation	Polluants non complètement éliminés. Nécessité de Traitement additionnel	Possibilité de réutilisation l'eau traitée est recommandée	se conformer aux normes des rejets
Aoudj et al. 2012	Industrie photovoltaïque	Coagulation	Problème de transfert de boues	Diminution de l'élimination des ions avec augmentation de la concentration initiale des fluorures	60% (i.e., inférieur aux limites standard)
Aoudj et al. 2014	Industrie photovoltaïque	Electrocoagulation-flottation	Élimination des fluorures avec succès, non utilisé pour l'élimination des nitrates	Traitement utilisé pour des solutions à concentrations inférieur à 45 mg / L	90%
Aoudj et al. 2013	Industrie photovoltaïque	Electrocoagulation	Dissolution de la électrodes sacrificielles dans les eaux usées	L'efficacité augmente avec la diminution de la concentration initiale en fluorure moins de 100 mg / L	Up to 99%
Kabay et al. 2008	Eau et rejet industriel	Electrodialyse	Élimination des fluorures avec succès, non utilisé pour l'élimination des nitrates	Nécessite un temps de traitement plus long, et la compétition des ions en particulier en présence de ions nitrate n'est pas étudiée	-
Sanghrathna et al. 2015	Eau de boisson	Electrodialyse et autres	Élimination des fluorures avec succès, non utilisé pour l'élimination des nitrates	Traitement utilisé pour l'élimination des ions fluorures à différents gamme de concentration initiale	85%
Bagastyo et al. 2017	Industrie Des engrais	Electrodialyse	Utilisé pour l'élimination des fluorures, non utilisé pour l'élimination des nitrates	Faible taux d'élimination pour des concentrations initiales en fluorures élevées	2.7%
Myeong-Ki et al. 2010	Industrie des semi-conducteurs*	Réacteur a lit fluidisé			79.8%
Warmadewanthi et al. 2009	Industrie des semi-conducteurs*	Séparation sélective			87.47%
Myeong-Ki et al. 2010	Industrie des semi-conducteurs*	Réacteur a lit fluidisé			94.24%
Huang et al. 2017	Industrie des semi-conducteurs*	Précipitation chimique	Rapport d'inhibition du fluorure sur Struvite		91%

*Les industries des semi-conducteurs et du photovoltaïque ont des flux similaires d'eaux usées contaminées par des ions fluorures.



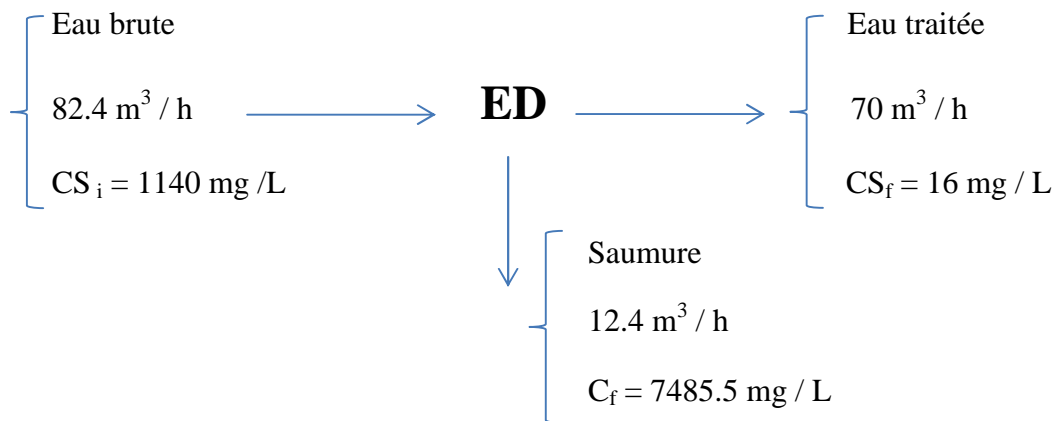
V.8) Etude technico-économique

Partant sur une production de 10.000 plaquettes / mois (wafers / months) ce qui correspond à un débit d'eau contaminée de l'ordre de $70 \text{ m}^3 / \text{h}$ (**Water use in the semiconductor manufacturing**)

Sachant que les concentrations des eaux simulées ultra-pures contaminées dans notre étude est de $1000 \text{ mg} / \text{L}$ en nitrates et $140 \text{ mg} / \text{L}$ en fluoures, en conséquence le taux de salinité est de: Taux de salinité $\text{F}^- + \text{NO}_3^- = \text{C}_{\text{si}} = 1000+140 = 1140 \text{ mg} / \text{L}$ correspondant à la somme des deux concentrations des deux polluants dans les eaux synthétiques traitées

Eaux traitée : $70 \text{ m}^3 / \text{h}$, Taux de production : 85%, Vitesse d'écoulement : $10 \text{ cm} / \text{s}$

Bilan de matière de l'ED $70 \text{ m}^3 / \text{h} + 70 \times 0.15 = 82.4 \text{ m}^3 / \text{h}$



Calcul du nombre de paires des membranes ED

Masse moléculaire moyenne de l'équivalent ionique est de 60 g

1 équivalent ionique = $96500 \text{ Coulomb} = 26.8 \text{ A} \times \text{h}$

Nombre d'équivalent de l'eau brute $1140 \cdot 10^3 \text{ g} / \text{L} \times 82.4 \text{ m}^3 / \text{h} = 1565,6 \text{ eq} / \text{h}$

Nombre d'équivalent de l'eau traitée $(70 \text{ m}^3 / \text{h} \times 16 \cdot 10^{-3} \text{ g} / \text{L}) / 60 = 18,7 \text{ eq} / \text{h}$

Saumure: $(12.4 \cdot 10^3 \text{ L/h} \times 1140 \cdot 10^{-3} \text{ g} / \text{L}) / 60 = 235.6 \text{ eq} / \text{h}$

Ainsi, $1565.6 - 18.7 - 235.6 = 1311.3 \text{ eq} / \text{h}$

Courant d'électrodialyse : $0.05 \text{ A} / 69 \text{ cm}^2 = 0.73 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Membranes utilisées

Dimensions $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$; Surface utile 1700 cm^2

Courant électrique $1700 \times 0.73 = 1.25 \text{ A}$

1 eq ionique = 26.8 A x h ; donc pour 1 eq ça serait $1.25 / 26.8 = 0.047$ eq / h

Nombre de cellules membranes ED

$1311.3 / 0.047 = 27900$ cellules ED nous arrondons à 28000

Un électrodialyse à 1 étage de 800 cellules serait utilisé

Ces résultats autorisent l'évaluation du cout du groupe **ED 1-35**

L'évaluation est faite en considérant les membranes proprement dites (anioniques et cationiques) avec support, les séparateurs, les électrodes, et les blocs d'adduction

Les calculs s'organisent selon le Tableau ci-après

Tableau n°V.9: Les prix estimés des composants

Composant	Prix Unitaire	Nombre	Prix (ECU)
Membranes	20	28.000	560.000
Séparateurs	17.5	28.000	229.600
Electrodes	70	70	4.900
Blocs d'adduction	2.500	35	87.500

Un total d'environ 882.000 Euro est obtenu

Cuve de solution poly phosphatée. **Repère T2**

Consommation de poly phosphate : $10 \text{ g} / \text{m}^3$

Consommation horaire : $10 \text{ g} / \text{m}^3 \times 50. 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{h} = 0.5 \text{ g} / \text{h}$

Pompe doseuse pour solution poly phosphatée + cuve. **Repère P4** : 7.500 Euro

Pompe doseuse pour solution chlorhydrique + cuve. **Repère P5** : 7.500 Euro

Tank de la solution à traiter $1,5 \text{ m}^3$. **Repère T4** : 20.000 Euro

Cuve de la saumure $1,5 \text{ m}^3$. **Repère T5** : 20.000 Euro

Tableau n°V.10: Les prix estimés des équipements

Repère	Dénomination	Prix (Euro)
ED 1-5	Groupe d'électrodialyse	882.000
P4	Pompe doseuse pour solution poly phosphatée + cuve	7.500
P5	Pompe doseuse pour solution chlorhydrique + cuve	7.500
T4	Tank de la solution à traiter 1,50 m ³	20.000
T5	Cuve de la saumure 1,50 m ³	20.000
	Total	937.000

L'évaluation des équipements auxiliaires tels la tuyauterie, robinetterie, appareillage de régulation, instrumentation, installation électrique de puissance et de commande a été estimée à 42 % du cout global de l'unité de l'ED, soit environ 400.000 Euro

Evaluation du prix de revient du mètre cube traité:

L'évaluation ci-après est basée sur une exploitation annuelle de 8000 heures / an

Tableau n°V.11: Les prix évalués des différents items

Item	Prix du m ³ (€)
Force motrice sur la base de 2 KWh /m ³ avec 1 KWh estimée à 0,05 €/ KWh.	0,1
Remplacement des membranes sur la base de 5 années de durée de vie.	0,325
Consommables estimation forfaitaire.	0,075
Maintenance annuelle évaluée à 3 % du coût total.	0,072
Intérêt sur investissement.	0,072
Amortissement de l'investissement sur 15 ans.	0,16
Main d'œuvre annuelle 3 %.	0,072

Le prix de revient serait de $(0.1 + 0.325 + 0.075 + 0.072 + 0.072 + 0.16 + 0.072) = 0.876$ à $\pm 20\%$, d'environ donc à $0.9 \pm 0.1 \text{ €/m}^3$

Le prix d'achat du m^3 de l'eau ultra-pure est estimé à environ de 1 à 2 €/m^3 (**Ultra-pure Water for deep sub-micron Semiconductor fabrication**). D'où un gain de pratiquement 1 € par mètre cube d'eau traitée et réutilisée en tant qu'eau ultra-pure. Le coût de l'investissement sera amorti rapidement au bout de 2 à 3 années de service ce qui rend ce procédé de traitement très intéressant d'un point de vue économique et environnemental.

A partir de la troisième année de fonctionnement, le coût du mètre cube d'eau traitée va chuter de 25 % ; suite à l'annulation des charges dues aux intérêts et à l'amortissement. D'où une rentabilité accrue du procédé et un intérêt indéniable à son application pour une réduction des coûts de production des cellules photovoltaïques par la réutilisation des eaux ultra-pures dans le processus de fabrication.

Conclusion Générale

Ces dernières dizaines d'années le système photovoltaïque de conversion d'énergie est devenu une technologie émergente, en conséquence cette technologie est graduellement vue comme une énergie alternative qui peut contribuer à la demande mondiale en énergie.

Néanmoins, pendant la fabrication des cellules photovoltaïques, des quantités considérables de produits chimiques ainsi que d'importants volumes d'eau et d'eau ultra-pure (ultra pure water UPW) sont utilisés. Il en résulte des rejets d'eaux usées dont les contaminations sont assez considérables et néfastes pour la santé des êtres vivants et pour l'environnement et en particulier, des eaux de rinçages des plaquettes de silicium contaminées par deux polluants : les ions fluorures et les ions nitrates. Cette pollution est relativement facile à traiter, ce qui est en fait une excellente opportunité pour la récupération des eaux ultra pures traitées.

Ce travail constitue une contribution dans le traitement des eaux usées des industries des cellules photovoltaïques, car les recherches actuelles traitent généralement les eaux usées des industries des semi-conducteurs et autres industries. Les travaux de recherche sont relativement limités sur les eaux usées de l'industrie PV

Ce travail a pour originalité le traitement des eaux chargées en nitrates et fluorures de l'industrie photovoltaïque par un procédé de technique membranaire qui est l'électrodialyse. Cette étude a pour objectif le traitement de ces eaux contaminées assez suffisamment pour arriver à recycler l'eau ultra pure traitée et donc atteindre l'objectif du rejet zéro.

Les résultats obtenus lors du traitement sur charbon actif en grains montrent que les ions nitrates ont été éliminés entre 30 et 40% par adsorption avec un rapport solide/liquide de 6g/L. Cette élimination est favorisée en milieu acide. Le charbon actif en grains électro-activé n'a pas pu améliorer ce rendement. Au contraire aucune élimination significative des ions nitrates dans ce cas n'a été obtenue.

En revanche, les deux ions étudiés, fluorures et nitrates ont été éliminés efficacement dans des conditions optimales et pendant une courte période de traitement de 6 minutes par électrodialyse. Les temps de fonctionnement pour les deux éliminations d'ions ont été plus courts lorsque l'intensité du courant appliqué a augmenté. La compétition entre les ions fluorures et nitrates indique que seul les fluorures sont affectés par la présence d'ions nitrates.

En effet, l'élimination des ions fluorures a été retardée par la présence d'ions nitrates. Ces eaux ultra-pures traitées ainsi nécessiteraient un traitement additionnel.

En utilisant une intensité de courant différente de 0.05 A, des résultats similaires ont été obtenus dans lesquelles le retardement des ions fluorures par la présence des ions nitrates ont bien été constatés. L'élimination des ions fluorures a été retardée de 15 minutes à 53 minutes ; en particulier, à 15 minutes de temps de traitement, le pourcentage d'élimination a diminué de 86%, dans le cas de l'élimination en absence des ions nitrates, à 10%, en leurs présences.

En dernier, avec ces dernières conditions expérimentales les concentrations finales des eaux traitées sont inférieures aux seuils fixés par l'OMS en conséquence aucun traitement additionnel n'est nécessaire.

La gestion de l'eau du compartiment concentrât qui contient les polluants à des concentrations plus élevées consiste à envoyer ces eaux pour être utilisées dans d'autres industries qui ont besoin de F^- et de NO_3^- (céramique, verre, etc ...).

Ainsi tous les résultats de cette présente thèse indiquent que dans certaines conditions des traitements additionnels sont nécessaires, et dans d'autres les objectifs principaux qui sont de traiter l'eau de manière appropriée, de recycler l'eau, et de cibler ainsi les concepts de décharge zéro, sont tous atteints.

Il est important de noter de la validité de notre procédé électro-membranaire prouvé par l'étude technico-économique qui a permis de déduire que l'investissement sera amorti au bout de 02 années seulement. Ce dernier résultat est très encourageant d'un point de vue économique tout en prenant en compte l'objectif environnemental.

Références bibliographiques

- ✓ **AFSSA** « Apports nutritionnels conseillés pour la population Française », Amboise 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.
- ✓ **Ahmed. F, Lalia, B. S, Kochkodan. V, Hilal. N., Hashaikeh. R.** Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review.. *Desalination*. 391, 1-15. doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.030. 2016.
- ✓ **Amor. Z, Bariou. B, Mameri. N, Taky. M, Nicolas. S, Elmidaoui. A.** Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*. 133 (3), 215-223. [doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00102-3). 2001.
- ✓ **Amy de la breteque e,** Etude du comportement thermique de modules photovoltaïques en vue de la prédiction de leur production électrique sur site. *Thèse Doctorat*, Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur, L'UNIVERSITE DE PROVENCE Institut des Systèmes Thermiques Industriels UMR 6595. 2006.
- ✓ **Aoudj. S, Drouiche. N, Hecini. M, Ouslimane. T, Palaouane. B.** Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater. *Procedia Engineering*. 33, 111 – 120. doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1183. 2012.
- ✓ **Aoudj. S, Khelifa. A, Drouiche. N, Hecini. M.** HF wastewater remediation by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*. 51, 1596–1602. 2013.
- ✓ **Aoudj. S, Khelifa. A, Drouiche. N, Hecini. M.** Development of an integrated electro-coagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 1–11. 2014.
- ✓ **Aroua. A.** Problèmes de santé liés à l'hyper minéralisation de certaines eaux en Algérie, *Séminaire sur la déminéralisation de l'eau potable*, Alger 14-19, Novembre, 1981.
- ✓ **Bagastyo. Y, Anggrainy. A. D, Nindita C. S, Warmadewanthi.** Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater. *Sustainable Environment Research*, 27, 230-237. doi.org/10.1016/j.serj.2017.06.002. 2017.

- ✓ **Banasiak. L, Schäfer. A. I.** Removal of boron, fluoride and nitrate in electrodialysis in the presence of organic matter. *Journal of Membrane Science*. 334, 1, 101-109. doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.020. 2009.
- ✓ **Barbier. O, Arreola-Mendoza. L and Del Razo. L.M.** Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, vol. 2, n° 188, p. 319-333, 2010.
- ✓ **Beaudoin. B.** Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales, *Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.)*, Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2012 .
- ✓ **Belaidi et Rahebaoui.** Agence Nationale Des Ressources Hydriques taux des nitrates en Algerie (ANRH). *Mémoire Online*. 2005.
- ✓ **Bellel. N et Tabet. I.** Etude, réalisation et simulation numérique D'un distillateur solaire à cascade. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa* : 49 – 57 2012.
- ✓ **Ben Sik Ali Mourad, Mnif Amine, Hamrouni Bechir, and Dhahbi Mahmoud.** Denitrification of Brackish Water by Electrodialysis: Effect of Process Parameters and Water Characteristics. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 46, 3, 253–262. 2010.
- ✓ **Berouidjel Zineb,** Dispositif de Réalisation de Couches Antireflets à Base de TiO₂ sur le Silicium monocristallin. *Mémoire de MASTER En physique énergétique et matériaux*. Université de Tlemcen. 2011.
- ✓ **Bhatnagar. A, Sillanpää. K.** A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal* 168 pp 493 - 504. 2011.
- ✓ **Billenkamp. E,** Water and wastewater treatment for solar industry, Trade J. Water Wastewater Manage (*Industrial Water Modern Methods*). 16-18. 2011.
- ✓ **Bouaricha. K.** Contribution à l'étude de l'intoxication fluorée, *Thèse Doctorat en médecine*, Alger. 1971.
- ✓ **Boumediene. M, Achour. D,** Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion, *Desalination* 168 187–194. 2004.
- ✓ **C ilean. D, Teodosiu. C, Volf. I & Ciobanu. B, Simeonov. L. I and Hassanien. M. A.** (eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution - *Contemporary Methodology*. 2009.

- ✓ **Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec**, Détermination des nitrates et des nitrites : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 300 – NO₃ 2.0, Rév. 2 *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques*, 13 p, 2014.
- ✓ **Chabane. L, Mohammedi. N.** Epuration d'un effluent provenant de la fabrication des cellules photovoltaïques sur résines échangeuses d'ions. *Projet de fin d'études*, ENP, Alger, 1992.
- ✓ **Cheikh. A.** Traitements des eaux chargées en nitrates par bioréacteur électrochimique, *projet de fin d'études*, ENP, Alger, 1999.
- ✓ **Cheikh. A, Grib. H, Drouiche. N, Abdi. N, Lounici. H, Mameri. N.** Water denitrification by a hybrid process combining a new bioreactor and conventional electro dialysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 63, 1-6. doi.org/10.1016/j.cep.2012.11.004. 2013.
- ✓ **Chen. VW, Abu-Elyazeed. RR, Zavala. DE, et al.** Risk factors of gastric precancerous lesions in a high risk Colombian population. II. Nitrate and Nitrite. *Nutr Cancer*; 13: 67-72, 1990.
- ✓ **Chen. G,** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 38, 11–41. 2004.
- ✓ **Chikuma. M, Nishimura. M,** Selective sorption of fluoride ions by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue praseodymium(III) complex, *React. Polym.* 13 131–138, 1990.
- ✓ **Claverie André,** "Electricité solaire photovoltaïque - Etat de l'art - Principes, applications, développements et programmes de promotion", *Ademe, Session Photon Réseau*. 2007.
- ✓ **Curie. F.** Rétention de nitrates dans les zones humides riveraines : rôle des facteurs hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques. Approche multi échelle dans le bassin de la seine. *thèse de doctorat*, université Paris VI, 2006.
- ✓ **Djouadi Belkada Fadila, Kitous Ouiza, Drouiche Nadjib, Aoudj Salaheddine, Bouchelaghem Ouahiba, Abdi Nadia, Grib Hocine, Mameri Nabil.** Electro dialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Separation and Purification Technology* 204 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.068>. 2018.

- ✓ **Drouiche. N, Hecini. M et Maallemi. A.** Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 9 N°1 107 – 112. 2006.
- ✓ **Drouiche. N, Aoudj. S, Hecini. M, Ghaffour. N, Lounici. H, Mameri. N,** Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products, *Journal of Hazardous Materials* 169, 65–69, 2009.
- ✓ **Drouiche. N.** Traitements des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium par réacteurs électrochimiques. *Thèse de doctorat.* ENP. Alger. Algérie. 2010.
- ✓ **Drouiche. N, Djouadi-Belkada. F, Ouslimane. T, Kefaifi. A, Fathi. J, Ahmetovic. E.** Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment.* 1–9. doi.org/10.1080/19443994.2012.763217. 2013.
- ✓ **Duveau. J, Pasquinelli. M, Tholomier. M,** *Électronique IUT Ire année.* 2e édition, DUNOD. 2017.
- ✓ **Ergun. E, Tor. A, Cengeloglu. Y, Kocak. I.** Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology.* 64, 147–153. doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.009. 2008.
- ✓ **Forman. D.** Are nitrates a significant risk factor in human cancer? *Cancer Surveys*; 8: 443-58, 1989.
- ✓ **Giles. C. H, MacEwan. T. H, Nakhwa. S. N and Smith. D.** Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids *J. Chem. Soc.*, 0, 3973-3993, [DOI: 10.1039/JR9600003973](https://doi.org/10.1039/JR9600003973), 1960.
- ✓ **Gmar. S, Ben Salah Sayadi. I, Helali. N, Tlili. M, Ben Amor. M.** Desalination and Defluoridation of Tap Water by Electrodialysis. *Environ. Process.* 2, 209-222. [doi. 10.1007/s40710-015-0112-4](https://doi.org/10.1007/s40710-015-0112-4). 2015.
- ✓ **Gray. N. F.** Water Technology: An introduction for environmental scientists and engineers, *second edition Elsevier Science & Technology Books.* 2005
- ✓ **Gupta. V. K, Jain. R and Varshney. S.** Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—An agricultural waste, *J. Hazard. Mater.* , 142, 443–448, 2007.

- ✓ **Hasni Chahrazed**, Comparaison par simulation numérique entre une cellule solaire n/p et une cellule solaire p/n en silicium cristallin par SCAPS. *Mémoire de Master*. Spécialité Physique photovoltaïque. Université Med Khider Biskra. 2014.
- ✓ **Hopkins, W. G.** Physiologie végétale, 1re éd. Bruxelles : De Boeck, xvii, 514 p.7. 2003.
- ✓ **Hu. C. Y, S. Lo. S. L, Kuan. W. H**, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes, *Water Research*. 37 4513-4523. 2003.
- ✓ https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D9%84%D9%81:From_a_solar_cell_to_a_PV_system.svg
- ✓ https://en.wikipedia.org/wiki/Polycrystalline_silicon
- ✓ <http://globalsolaratlas.info/downloads/world>
- ✓ <https://www.slideshare.net/adimandloi/wafer-manufacturing-process>
- ✓ **Huang. H, Liu. J, Zhang. P, Zhang. D, Gao. F.** Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. *Chemical Engineering Journal*. 307, 696-706. 2017.
- ✓ **Jäger-Waldau Arnulf**, Snapshot of Photovoltaics. *Sustainability* 9, 783; [doi:10.3390/su9050783](https://doi.org/10.3390/su9050783) . 2017.
- ✓ **Jay Frédéric**. Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium. *Thèse de Doctorat*. Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes. 2016.
- ✓ **Jhaveri. J. H, Murthy. Z.V.P.** A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*. 379, 137-154. doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.009. 2016.
- ✓ **Kabay. N, Arar. Ö, Samatya. S, Yüksel. Ü, Yüksel. M.** Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 107-113. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.024. 2008.
- ✓ **Kapoor. A, Viraraghavan. T.** Nitrate Removal from Drinking Water - Review. *Journal of Environmental Engineering* 123 (4) pp 371 – 380. 1997
- ✓ **Kern. W.** 'Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology', *Noyes Publications*, Westwood, New Jersey. 1993.

- ✓ **Khemis. M.** Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales, *Thèse de Doctorat*, LSGC, Nancy, Janvier 2005.
- ✓ **Labouiret. A, Villoz. M.** Energie solaire photovoltaïque le manuel du professionnel, *Dunod*. 2003
- ✓ **Lenkeit. B, Russel. R, M. J. de Wild-Scholten,** "Evaluation of High-Efficiency mc-Si Cell Processing Technologies Regarding Environmental Impact and Industrial Applicability", *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden, Germany. 2006.
- ✓ **Limousin. G, Gaudet. J-P, Charlet. L, Szenknect. S, Barthès .V, Krimissa. M.** Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2), 249-275, 2007.
- ✓ **Lounici. H, Addour. L, Belhocine. D, Grib. H, Nicolas. S, Bariou. N, Mameri. N.** Study of a new technique for fluoride removal from water. *Desalination*. 114 (3), 241-251. [doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00016-2). 1997.
- ✓ **Lounici. H, Adour. L, Grib. H, Belhocine. D, Mameri. N,** le fluor dans l'eau potable et la fluorose, Laboratoire des biotechnologies environnementales, Ecole Nationale Polytechnique. 5 Juin 2000.
- ✓ **Lounici. H, Belhocine. D, Grib. H, Drouiche. M, Pauss. A, Mameri. N.** Fluoride removal with electro-activated alumina. *Desalination*. 161 (3), 287-293. [doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00710-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00710-0). 2004.
- ✓ **Luk. G. K, Au-Yeung. W. C.** Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, *Advances in Environmental Research* 6 Ž. 441_453, 2002.
- ✓ **Mameri. N, Yeddou. A. R., Lounici. H, Belhocine. D, Grib. H, Bariou. B.** Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*. 32 (5), 1604-1612. [doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00357-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00357-6). 1998.
- ✓ **Mariotti. A.** Dénitrification in situ dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués : une revue, *Hydrogéologie* 3 pp 43-68. 1994
- ✓ **Matteo Duca & Marc T. M. Koper,** *Energy Environ. Sci.* 5, 9726, DOI: 10.1039/c2ee23062c, 2012.
- ✓ **Memotec N°15,** l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, *révision* 1, pp.1, 2, 2006.

- ✓ **Meunier Francis, SUN Lian-Ming.** Adsorption-aspect théoriques. *Technique de l'Ingénieur*, J2730, page 5, 2003.
- ✓ **Ministère de l'Energie,** Les énergies renouvelables en Algérie. Disponible à : https://www.german-energy-Solutions.de/GES/Redaktion/DE/Publikationen/Praesentationen/2016/160216-iv-algerien-10-creg.pdf?__blob=publicationFile&v=7 2016. Consulté le : 29-03-2018.
- ✓ **Miquel Cécile,** « SYSTEMES PHOTOVOLTAIQUES : FABRICATION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL ». *HESPUL. Energies Renouvelables et Efficacité Energétique.* 2009.
- ✓ **Murphy, A.P.,** Chemical removal of nitrate from water. *Nature* 350, 223±225, 1991.
- ✓ **Myeong-Ki. A, Keum-Yong. K, Hong-Duck. R, Sang-Il. L.** Treatment of Fluoride in Semiconductor Wastewater by using Fluidized Bed Reactor. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers.* 32, 437-442. 2010.
- ✓ **Myeong-Ki. A, Jin-Sik. K, Keum-Yong. K, Hong-Duck. R, Sang-Il. L.** Effects of CaF₂ dosage, pH and Treated Water Recirculation on Fluoride Removal in Treating Semiconductor Wastewater with Fluidized bed Reactor (FBR). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers.* 32, 593-598. 2010.
- ✓ **Myers D.** Surfaces, Interfaces, and colloids: Principles and applications. *Second edition, John Wiley & Sons Inc, New York,* 1999.
- ✓ **Nagasaki. Y.** *Jpn. Kokai,* 1057967 [9857967] (Cl.C02F1), Tokyo Japan, 1998.
- ✓ **Nicolas. S, Guihard. L, Marchand. A, Bariou. B, Amrane. A, Mazighi. A. Mameri. N, El Midaoui. A.** Defluoridation of brackish northern Sahara groundwater Activity product calculations in order to optimize pretreatment before reverse osmosis. *Desalination.* 256, 1, 9-15. doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.030. 2010.
- ✓ **Officier C.B., Biggs R.B., Taft J.L., Cronin L.E., Tyler M.A., Boynton W.R.** Chesapeake bay anoxia: origin, development and significance. *Science* 223 pp 22-27. 1984.
- ✓ **Olivier. M. J.** Chimie de l'environnement. 6^e éd édition, Lévis, Québec, *Productions J. Bernier,* 368 p. ((OCOLC) 480966083), 2009.
- ✓ **O.M.S,** Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève 1972.
- ✓ **Ouakouk. A. K, Youcef. L, Achour. S,** Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre, *Courrier Du Savoir* N°17, pp. 93,97, 2013.
- ✓ **Öztürk. N, Bektas. N.** Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal of Hazardous Materials* B112, 155–162, 2004.

- ✓ **Park. K. H, Kwak. D. H.** Electro-sorption and electrochemical properties of activated-carbon sheet electrode for capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 732, 66–73, 2014.
- ✓ **Paugam. L, Taha. S, Cabon. J, Gondrexon. N, Dorange. G.** Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Étude des paramètres influents, *Rev. Sci. Eau*, Vol.14, Iss.4, p.511-523. 2001.
- ✓ **Poey. J.** Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, *Eur. J. Toxicol*, n.9, 179-186, 1976.
- ✓ **Riolet Emmanuel.** L'énergie solaire et photovoltaïque pour le particulier. *RIO*. 2010.
- ✓ **Salem. Z, Lebig. H, Cherfa. W. K, Allia. K.** Valorisation of olive pits using biological denitrification. *Desalination* 204 pp 72–78. 2007
- ✓ **Sanghrathna. S. Waghmare and Tanvir Arfin.** Fluoride removal from water by various techniques: Review. *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*. 2, 9, 560-571. 2015.
- ✓ **Santé Canada,** Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), 2002.
- ✓ **Santé Canada.** Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada : Nitrate et nitrite dans l'eau potable. Document de consultation publique préparé par le Comité fédéral provincial territorial sur l'eau potable. Bureau de l'eau, de l'air et des changements climatiques. Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario). 2013.
- ✓ **SASB, 2014;** Semiconductors, research brief, SASB, <http://www.sasb.org> , April 2014.
- ✓ **Schleef. M, Worf. D, Bartels. R, Kostieva. M.** Wastewater treatment for crystalline silicon solar cell production, *Photovoltaics International (PV-Tech)*, Vol.11. 2011.
- ✓ **Sharma. K, Mayes. R.T, Kiggans. Jr.** Influence of temperature on the electro-sorption of ions from aqueous solutions using mesoporous carbon materials, *Separation and Purification Technology*. 116,206–213, 2013.
- ✓ **Tang. C. Y, Fu. Q. S, Robertson. A. P, Criddle. C. S and Leckie. J. O.** *Environ. Sci. Technol*, 40, 7343–7349, 2006.
- ✓ **Tsuo. Y. S, Gee. J. M, Menna. P, Strebkov. D. S, Pinov, V. Zaddle. A.** Environmentally Benign Silicon Solar Cell Manufacturing. *2nd World Conference and*

- exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 6-10; Vienna, Austria, July 1998.
- ✓ **Tyler Algeo**. New Opportunities in Ultrapure Water Technologies for the Semiconductor Industry. *BlueTech Research*. 2014.
 - ✓ **Ultra-pure Water for deep sub-micron Semiconductor fabrication**
<http://www.wmconlon.com/wp-content/uploads/papers/Semicon.pdf>.
 - ✓ **United States Environmental Protection Agency**, National primary drinking water regulations ; Fluoride ; *Final rule, In Federal Register* (40 CFR Part 141, November 1985), p. 47142-47155, 1985.
 - ✓ **United States Environmental Protection Agency (USEPA)**. Manual Nitrogen Control. Office of Research and Development, Office of Water, *Washington*, DC EPA 625/R-93/010. 1993.
 - ✓ **US EPA**, Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode, Method 9214, Revision 0, pp.1-8, December 1996.
 - ✓ **Warmadewanthi. B, Liu. J. C.** Selective separation of phosphate and fluoride from semiconductor wastewater. *Water Science & Technology*. 59, 2047-2053. 2009.
 - ✓ **Water use in the semiconductor manufacturing**
<http://engineeredenvironment.tumblr.com/post/30464844411/water-use-in-the-semiconductor-manufacturing>
 - ✓ **Wisniewski. C, Persin. F, Cherif. T, Sandeaux. R, Grasmick. A, Gavach. C, Lutin. F.** Use of a membrane bioreactor for denitrification of brine from an electro dialysis process. *Desalination*. 149 pp 331-336. 2002.
 - ✓ **Youcef. L, Achour. S,** Defluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium, *Courier Du Savoir-N°01*, pp. 65-71, Novembre 2001.

Annexe

I) Etablissement de la courbe d'étalonnage des ions Fluorures

La mesure de la concentration des ions fluorures par la méthode potentiométrique nécessite l'utilisation d'un ionomètre, une électrode spécifique aux ions Fluors et la solution TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer).

I.1) Solution TISAB : La solution TISAB a 3 rôles

- 1- De piéger les cations présents dans la solution pour libérer tous les ions Fluorures, ainsi ils seront bien détectés par l'électrode,
- 2- De régulariser le pH afin que ce dernier soit autour de 5 et donc les ions fluorures seront à l'état ionique et donc tous détectables,
- 3- D'ajuster le coefficient d'activité.

Les ions d'aluminium, des fluorures, du calcium, du cuivre et de chrome risquent de former des précipités, mais dans le cas de celui du sodium, NaF la solution est déjà ionique l'ion fluorure est détecté.

Le pH également avec la solution TISAB est imposé autour de 5 et donc l'ion F⁻ est à l'état ionique et donc détectable.

Remarque : La courbe d'étalonnage est à faire chaque jour car cela dépend des conditions de température du jour lui-même. Une bonne courbe d'étalonnage est caractérisée par un facteur de régression R² proche de 1 et une pente entre 54 et 60.

Préparation de la solution TISAB :

Dans un bécher de 1L, mettre approximativement 500 mL d'eau désionisée, ajouter 57 mL d'acide acétique, 58 g de NaCl et 4 g d'acide tétra-acétique cyclo-hexylène-diamine (CDTA), agiter afin de dissoudre les réactifs. Placer le bécher dans un bain d'eau froide et ajuster le pH à 5,3-5,5 avec une solution de NaOH 6N tout en agitant, compléter par la suite jusqu'à 1L avec de l'eau désionisée.

Conseils de mesure :

Pour une mesure précise, tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température, de préférence à température ambiante.

Eviter d'agiter avant de plonger les électrodes, l'air autour du Crystal des électrodes peut conduire à des lectures erronées.

Laisser l'électrode plongée dans la solution pendant 3 minutes (ou jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint) pour pouvoir faire une lecture finale du potentiel électrique.

Laver et sécher les électrodes entre chaque deux mesures, procéder à l'analyse des solutions les moins concentrées aux solutions les plus concentrées.

Conditions de l'échantillon :

Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.

La température des solutions étalons et des solutions témoin doivent être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.

Les échantillons doivent être collectés dans flacons en verres ou en polyéthylène.

1.2) Préparation des solutions :

Solution mère : généralement on doit préparer une solution mère de 200 ppm et puis préparer des solutions filles de 1, 5, 10, 25 et 50 ppm ou autre

Echantillons : les échantillons à analyser doivent être mélangés à volume égale avec la solution TISAB c'est-à-dire prendre 5ml de chaque solution fille et à mélanger à 5 ml de solution TISAB, ce mélange-là est stable environ 1 mois ; de préférences après un mois il vaut mieux refaire les préparations des échantillons

1.3) Electrode : l'électrode de référence est celle de Ag/AgCl, (remplie d'une solution interne de KCl 3M) on doit garder la même électrode de référence ou si on la change on doit refaire la courbe d'étalonnage, il y a aussi des électrodes combinées qui existent c'est-à-dire que l'électrode de références est déjà incluse.

Mesure : quand on plonge l'électrode dans la solution, nous devons attendre 1 min environ pour tous les échantillons avant de faire la lecture, le même temps est recommandé d'attendre afin d'avoir des résultats fiables.

II) Etablissement de la courbe d'étalonnage des ions Nitrates

La mesure de la concentration des ions nitrates par la méthode potentiométrique nécessite l'utilisation d'un ionomètre, une électrode spécifique aux ions nitrates et d'une solution ISISA (Interfering Suppressant Ionic Strength Adjuster).

Remarque : La courbe d'étalonnage est à faire chaque jour car cela dépend des conditions de température du jour lui-même.

Préparation de la solution ISISA :

Faire dissoudre 17.32 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, 3.43 g Ag_2SO_4 , 1.28 g H_3BO_3 et 2.52 g H_2NSO_3H dans approximativement 800 ml d'eau désionisée.

Mesurer le pH de la solution et l'ajuster à un pH 3 avec une solution de NaOH 0.1N.

Diluer à un litre et garder à l'abri de la lumière.

Conseil de mesure :

Tous les échantillons doivent être à la même température pour une mesure précise. Une différence de 1 °C dans la température aura comme conséquence une erreur de mesure de 2%.

Pour une mesure précise. Les agitateurs magnétiques peuvent produire de la chaleur et changer la température de la solution. Pour contrecarrer cet effet, placez un morceau de matériel d'isolation, tel que la feuille de mousse de styrol, entre l'agitateur et le bécher.

Rincez toujours l'électrode avec de l'eau distillée et séchez-la entre les mesures. Employez un tissu propre et sec pour empêcher la contamination transversale.

Vérifiez toujours que la membrane n'ait pas de bulles d'air après immersion dans l'échantillon.

Une électrode de réponse lente peut être provoquée par des interférences à l'électrode. Dans ce cas, imbibe l'électrode en eau distillée pendant environ 5 minutes pour nettoyer la membrane, rincez, et l'imbibe dans la solution étalon pendant environ 5 minutes.

II.2) Préparation des solutions :

Solution mère : généralement on doit préparer une solution mère de 1000 à 1500 ppm et puis préparer des solutions filles de 1, 5, 10, 25 et 50 ppm....ou autres concentrations tout dépend de la gamme de concentrations de nos échantillons

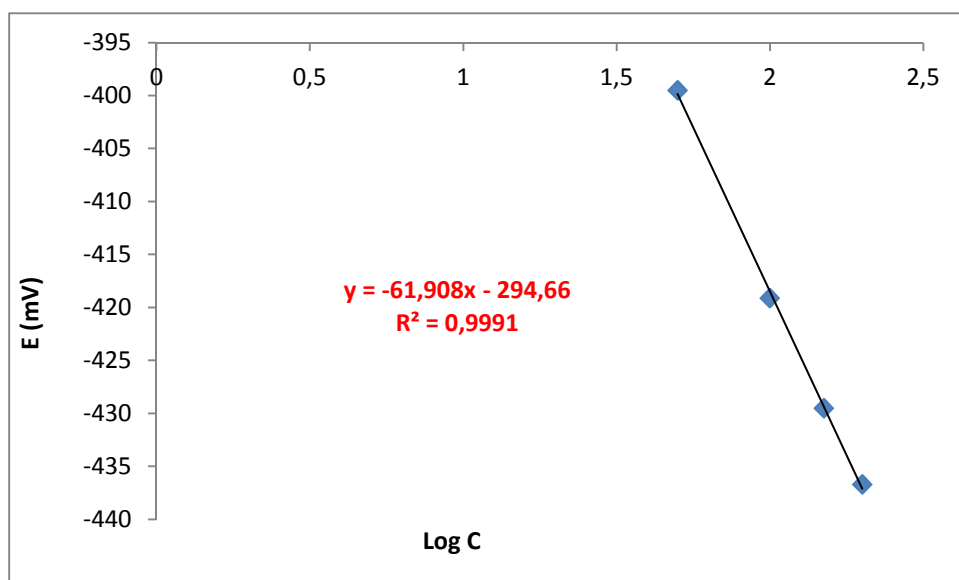
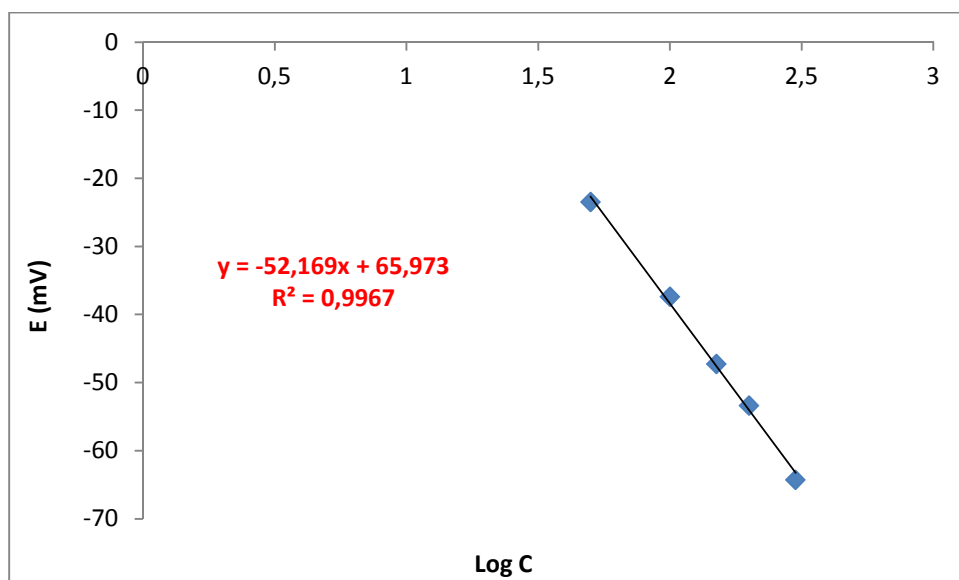
Echantillons : les échantillons à analyser doivent être mélangés de la façon suivante: à 10ml d'échantillon on ajoute 2ml de la solution ISISA

II.3) Electrode : l'électrode de référence est celle de Ag/AgCl, on doit garder la même électrode de référence ou si on la change on doit refaire la courbe d'étalonnage, il y a aussi des électrodes combinées qui existent c'est-à-dire que l'électrode de références est déjà incluse ; la solution interne de l'électrode de référence doit être du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 M) au lieu de KCl afin que les ions Cl^- n'interfèrent pas dans la détection des ions nitrates

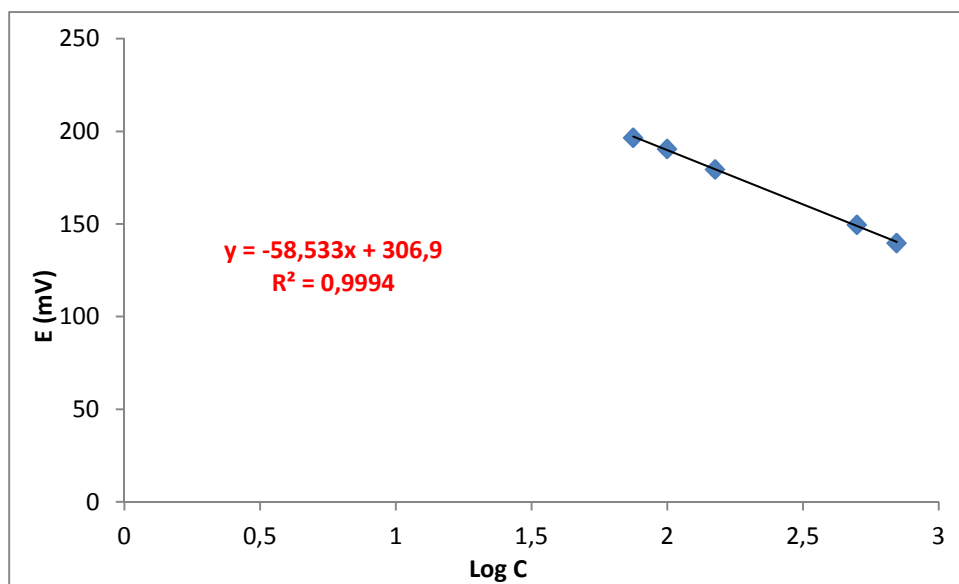
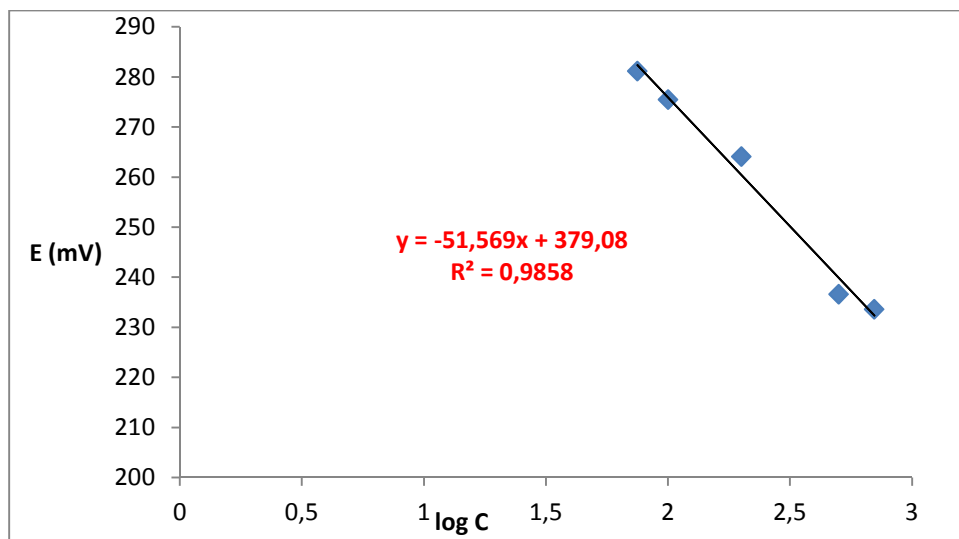
Mesure : quand on plonge l'électrode dans la solution, la lecture du potentiel est relativement rapide comparée à celle des ions fluorures.

Pour la conservation de la solution interne de l'électrode il faut rincer 3 fois ou plus l'intérieur de l'électrode avec de l'eau distillée puis rincer une fois avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 0.5 M, puis la remplir avec cette solution qui est fournis avec l'électrode.

COURBES D'ETALONNAGE (FLUORURES)



COURBES D'ETALONNAGE (NITRATES)



Isotherme d'adsorption : Une isotherme d'adsorption décrit l'équilibre qui existe entre la concentration de soluté adsorbée et la concentration non adsorbée, à une température donnée (Myers. 1999). Elle exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e), la quantité adsorbée étant calculée grâce à l'équation (Meunier. 2003) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m, \quad \text{avec :}$$

Q_e : la quantité adsorbée par g de charbon actif [mol (ou g).g⁻¹].

C_e : la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre [mol (ou g).L⁻¹].

C_0 : la concentration initiale de l'espèce qui s'adsorbe [mol (ou g).L⁻¹].

V : le volume de solution introduit au départ [L].

m : la masse de l'adsorbant [g].

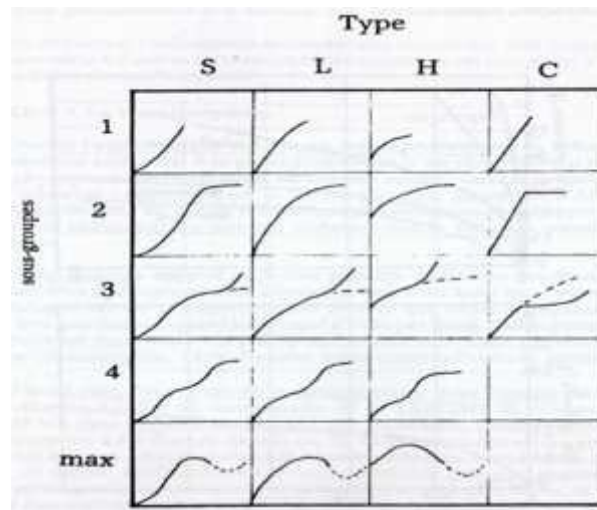
Plusieurs auteurs (GILES *et al.* 1960, Limousin *et al.* 2007), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

La forme H, dite de « haute affinité », la forme L, dite de « Langmuir », la forme C, dite de « partition constante », la forme S, dite « sigmoïdale ».

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e est constant.



Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960).

Modèles d'adsorption :

La littérature montre que les auteurs portent moins d'attention sur le type d'isotherme ' obtenue, ils se concentrent plus sur le modèle mathématique qui traduit les résultats expérimentaux. Ainsi, deux modèles sont largement utilisés : Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose que : L'adsorption se fait en monocouche, L'adsorption est réversible, Chaque site ne peut adsorber qu'un ion, Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent (Myers. 1999) Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant, Il est décrit par l'expression suivante:

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad , \quad \text{avec :}$$

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre [mg.g⁻¹].

Q_m : la capacité d'adsorption maximale [mg.g⁻¹].

C_e : la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre [mg.L⁻¹]

b : la constante de Langmuir, fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption des molécules de soluté.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{k_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich suggère que l'énergie de liaison décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de surface. Ce modèle est largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Il donne une indication sur l'hétérogénéité de surface (**Myers. 1999**). Il est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n}, \text{ avec :}$$

x : la quantité d'adsorbat [g ou ml ou mole], m : la masse d'adsorbant [g]

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre [mg.g⁻¹]

K, n : les constantes caractéristiques du système.

C_e : la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre [mg.L⁻¹].

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les constantes citées précédemment.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi, on distingue :

$1/n = 1$: l'isotherme linéaire de type C ;

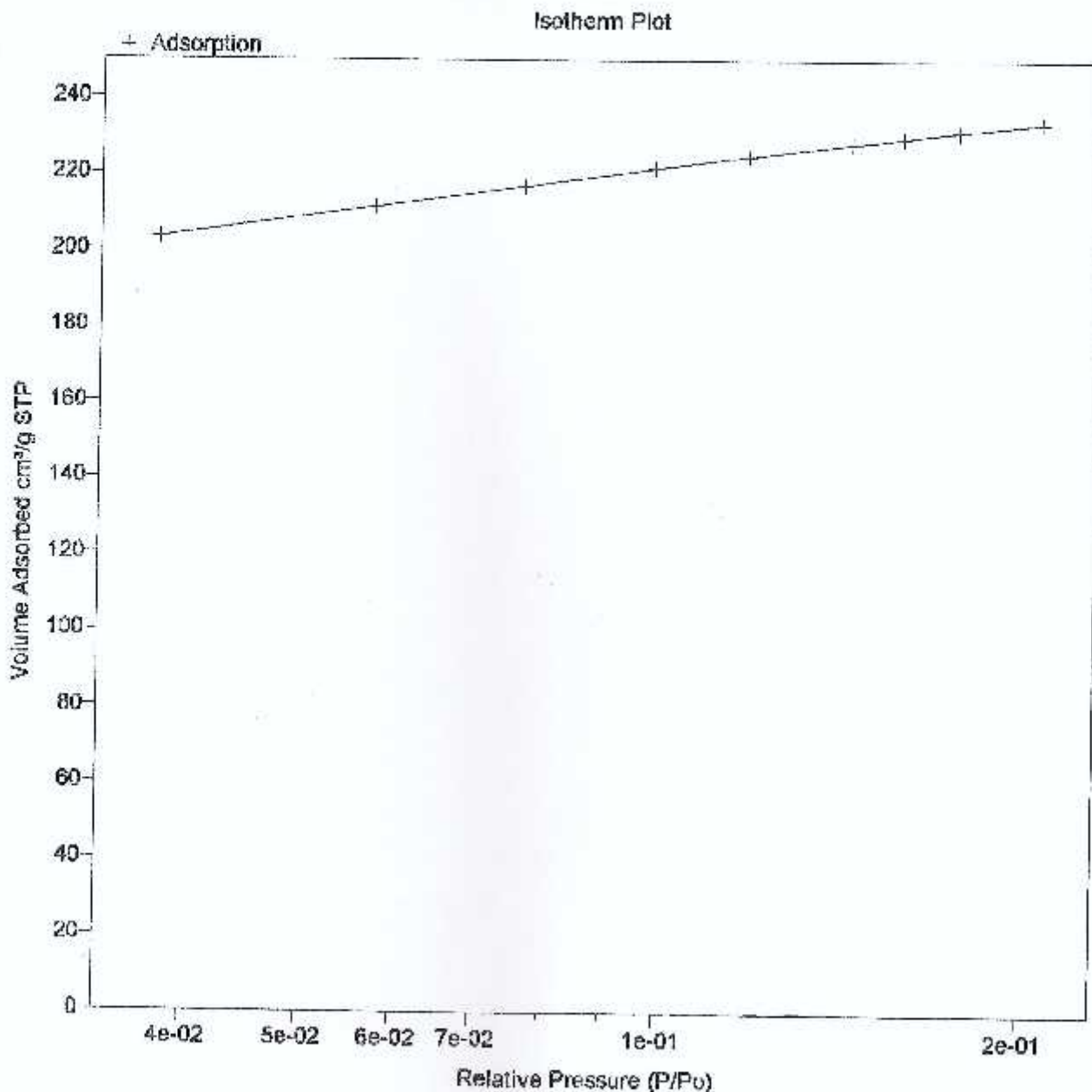
$1/n > 1$: l'isotherme concave de type S ;

$1/n < 1$: l'isotherme convexe de type L ;

$1/n \ll 1$: l'isotherme de type H.

Sample: CHARBON ACTIF +
Operator: ETC
Submitter: 100DEC PENDANT 22H
File Name: C:\... \OLDDAT-1\000-323.SMP

Started: 02/07/2013 10:14:32 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 02/07/2013 19:23:44 Analysis Bath: 77.30 K
Report Time: 03/07/2013 9:19:32 Thermal Correction: No
Sample Weight: 4.2316 g Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 14.8019 cm³ Cold Freespace: 58.8294 cm³
MEASURED
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None



Sample: CHARBON ACTIF *
 Operator: DTC
 Submitter: 100DEG PENDANT 22H
 File Name: C:\...\OLDDAT-1\000-323.SMP

Started: 02/07/2013 10:14:32 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 02/07/2013 19:23:44 Analysis Bath: 77.30 K
 Report Time: 03/07/2013 9:19:32 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 4.2316 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 14.8019 cm³ Cold Freespace: 58.8294 cm³
 MEASURED
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

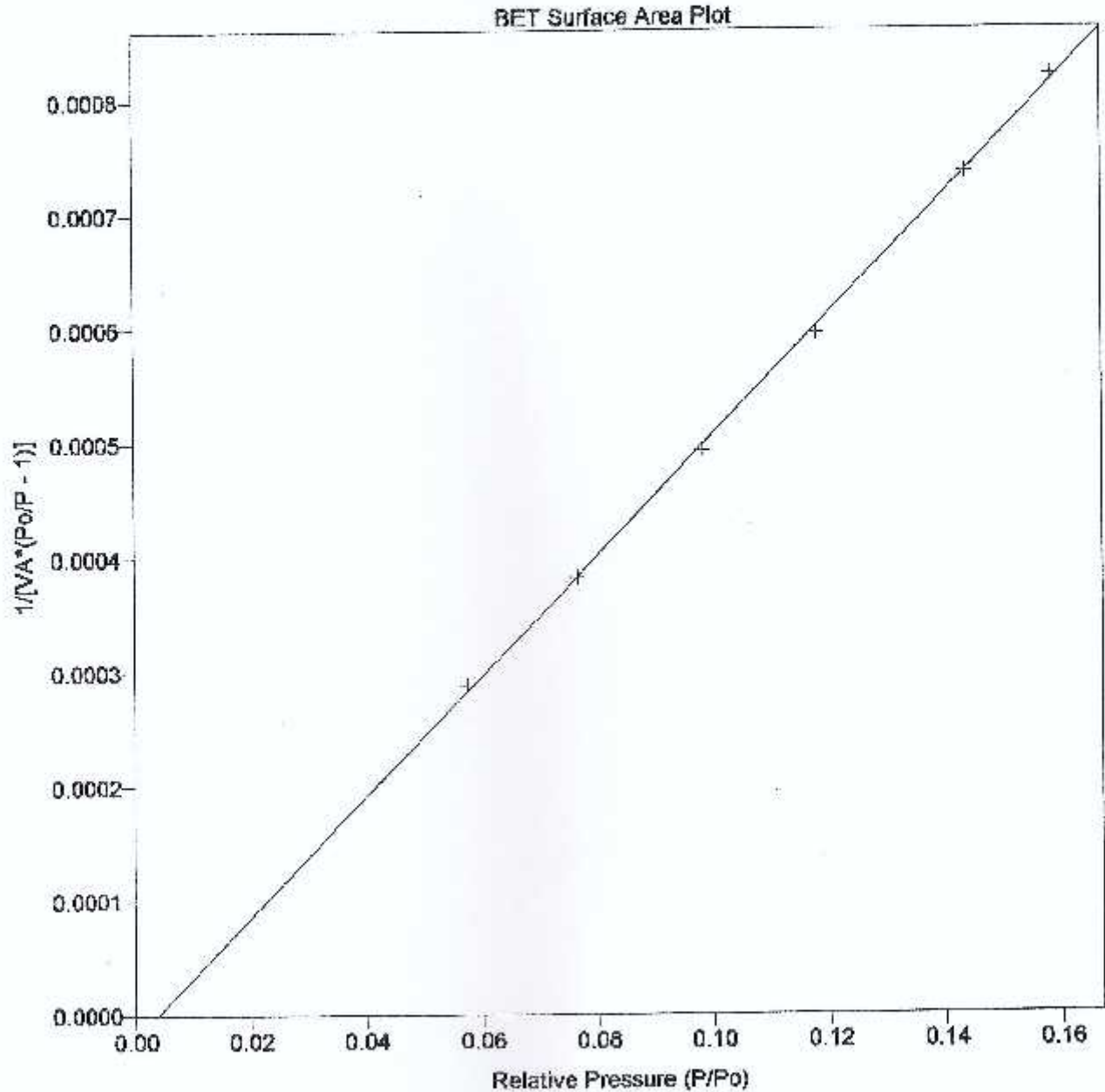
BET Surface Area: 831.3018 ± 10.5644 m²/g
 Slope: 0.005256 ± 0.000066
 Y-Intercept: -0.000019 ± 0.000008
 C: -268.669494
 VM: 190.963425 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 9.996837e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.057455839	211.3274	0.000288
0.076613064	216.8804	0.000383
0.098380360	221.5863	0.000492
0.117907935	224.8333	0.000595
0.143681483	228.1998	0.000735
0.158380871	229.7766	0.000819

Sample: CHARBON ACTIF *
Operator: DTC
Submitter: LOODEG PFNDANT 22H
File Name: C:\...\GLDDAT-1\000-323.SMP

Started: 02/07/2013 10:14:32 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 02/07/2013 19:23:44 Analysis Bath: 77.30 K
Report Time: 03/07/2013 9:19:32 Thermal Correction: No
Sample Weight: 4.2316 g Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 14.8019 cm³ Cold Freespace: 58.8294 cm³
MEASURED
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None



L'atelier d'élaboration de silicium (AES) élabore des lingots de silicium multicristallin à l'aide d'un four de croissance directionnelle (Figure 1) par la technique HEM: Heat Exchange Method (méthode d'échange de chaleur).



Figure 1 : Four de croissance directionnelle, CRTSE

Les lingots obtenus ont des dimensions de: 44cm x 44cm x 18 cm pour une masse de 80 Kg (Figure 2).

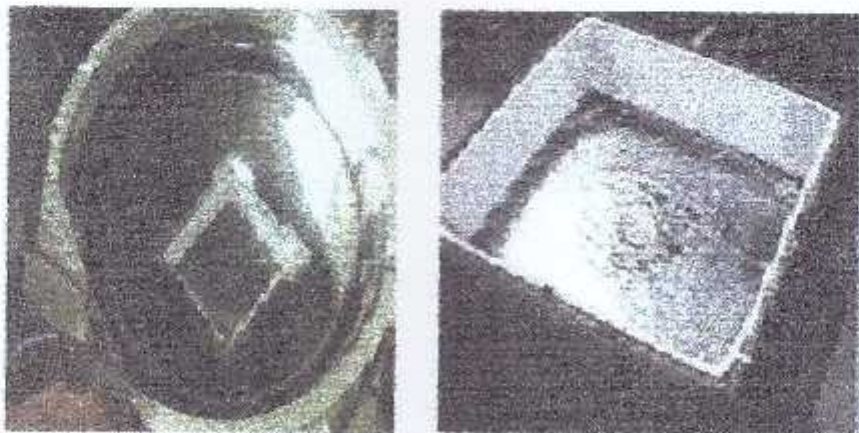


Figure 2 : Lingot de Silicium, CRTSE

Ces lingots vont être découpés en briquettes dans une machine utilisant un fil diamanté. Les briquettes, à leur tour seront découpées en plaquettes par une scie multi-fils. Cette dernière utilise comme abrasif un mélange constitué de poudre de carbure de silicium (SiC) et d'huile minérale (polyéthylène glycol) avec des proportions déterminées, le mélange est déversé en continu sur une nappe en rotation formé de fils en acier ordinaire. Les plaquettes ainsi obtenues ont une épaisseur de 350 μm .

Le nombre de plaquettes pouvant être obtenues est d'environ 5000 par lingot (environ 50% de la masse initiale est perdue en trait de scie au cours des différentes étapes du process de sciage).



16 briquettes
de 10 cm x 10 cm



Plaquettes de mc-Siil
Lavées et polies 10X10cm²

Figure 3 : Briquettes et plaquettes de Silicium, CRTSE

Pour le lavage des plaquettes l'eau ultra-pure est utilisée en grande quantité, ainsi la station d'épuration d'eau de robinet en eau ultra-pure qui nécessite plusieurs étapes telles que, la filtration, l'adoucissage, la dé-chloration, l'osmose inverse, et la déminéralisation est donnée en figure 4.



Les différentes étapes de traitement d'eau de robinet pour obtenir de l'eau ultra pure dans cette station sont:

- 1) Traitement par bar à sable, 2) Filtration, 3) Adoucissage, 4) Dé-chloration,
- 5) Traitement par Osmose inverse 2 fois,
- 6) Déminéralisation par résines,
- 7) Les 3 dernières étapes de filtration.

Figure 4 : Station d'épuration d'eau de robinet du CRTSE

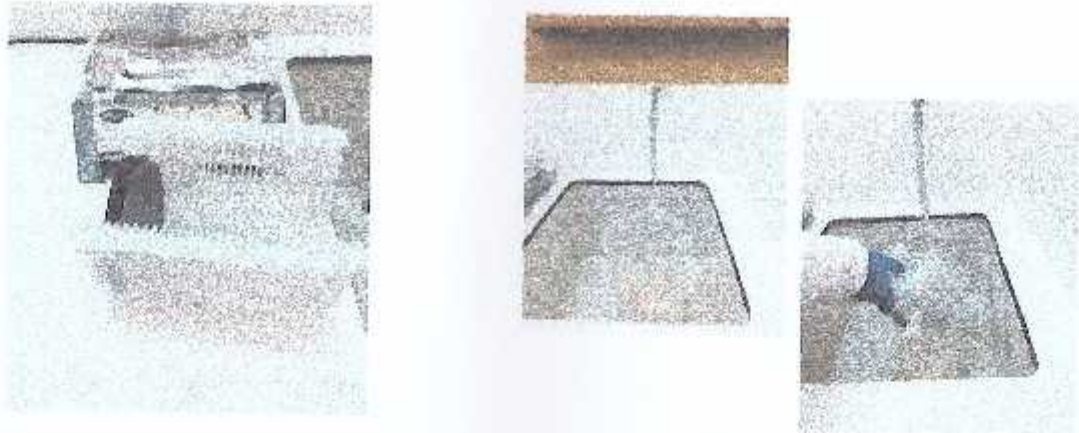


Figure 5 : Lavage des plaquettes à l'eau ultra-pure, CRTSE



Figure 6 : Panneau solaire CRTSE avec panneau de référence

Valorisation Scientifique

Présentations orales, publications et envois d'articles pour publication pour la période 2013-2018.

1- Article envoyé pour publication en **Décembre 2018:**

Fadila Djouadi Belkada, Ouiza Kitous, Nadjib Drouiche, Nadia Abdi, Hocine Grib, Nabil Mameri. *Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater - towards process optimization*

2- Présentation orale lors d'une conférence internationale en **Octobre 2018:**

Fadila DJOUADI BELKADA, Ouiza KITOUS, Amaria BENDJEBBOUR, Ouahiba BOUCHELAGHEM, Nadjib DROUICHE, Nadia Abdi, Nabil MAMERI, *Electrodialysis system for Nitrate ions present in the synthesized photovoltaic factory wastewater removal, oral presentation in the 5th international conference on computational and experimental science and Engineering, ICCESSEN-2018, Antalya-Turkey, October 12-16, 2018.* <http://2018.iccesen.org>

3- Article publié en **Avril 2018:**

Fadila Djouadi Belkada, Ouiza Kitous, Nadjib Drouiche, Salaheddine Aoudj, Ouahiba Bouchelaghem, Nadia Abdi, Hocine Grib, Nabil Mameri. *Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. Separation and Purification Technology 204 (2018) 108–115. Received 14 October 2017; Received in revised form 24 April 2018; Accepted 24 April 2018 Available online 25 April 2018*

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.068>

4- Présentation orale lors d'un séminaire national en **Avril 2018:**

Fadila Djouadi-Belkada. *Photovoltaic industry wastewater management and treatment and case of fluoride ions removal, Presentation orale lors du seminaire intitulé "Journée de restitution et lancement du projet socio-économique" CRTSE, Algiers, Algeria, April 16, 2018.*

5- Présentation orale lors d'un workshop international en **Mars 2017:**

Fadila Djouadi-Belkada, Nadjib Drouiche, Ouiza Kitous, Nadia Abdi and Nabil Mameri. *Photovoltaic industry wastewater management and treatment: Case of fluoride and nitrate ions removal, oral presentation in WISE'17 international workshop on silica raw material for energetic, CRTSE, Algiers, Algeria, March 28-29th, 2017.* <http://wise17.crtse.dz/>

6- Présentation orale lors d'une conférence internationale en **Octobre 2016**:

Fadila DJOUADI BELKADA, Ouiza KITOUS, Amaria BENDJEBBOUR, Lila BENSAADALLAH, Salaheddine AOUDJ, Ouahiba BOUCHELAGHEM, Nadjib DROUCHE, Nabil MAMERI, *Electrodialysis system for removal of fluoride ions present in the synthesized photovoltaic industry wastewater, oral presentation in ICCESEN 3rd international conference on computational and experimental science and Engineering, Kemer-Antalya-Turkey, October 19-24, 2016. <http://www.iccesen.org>*

7- Présentation orale lors d'une conférence internationale en **Novembre 2014**:

Fadila Djouadi Belkada^{1,2*}, Ouiza Kitous², Loubna Ziada², Salaheddine Aoudj¹, Ouahiba Bouchelaghem¹, Nadjib Drouiche^{1,2}, Nabil Mameri^{2,3}. *Nitrates adsorption assays as a first treatment step for the synthetic photovoltaic factory effluents, oral presentation in ICM3E'14 international conference, CRTSE, Algiers, Algeria, November 23-25th, 2014. <http://www.icm3e-2014.dz/>*



Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater



Fadila Djouadi Belkada^{a,b}, Ouiza Kitous^a, Nadjib Drouiche^{a,b}, Salaheddine Aoudj^b, Ouahiba Bouchelaghem^b, Nadia Abdi^a, Hocine Grib^a, Nabil Mameri^{a,*}

^a URIE, École Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassen Badi, BP 182, El Harrach, 16200 Algiers, Algeria

^b CRTSE, Research Center in Semi-conductor Technology for the Energetic, 2 Bd Frantz Fanon BP140, Alger – 7 Merveilles, 16038 Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

PV factory
Wastewater
Fluoride
Nitrate
Electrodialysis

ABSTRACT

Fluoride and nitrate ions are the main pollutants in the photovoltaic cells manufacturing effluent. Their presence in the effluent is due to the extensive use of HF and HNO₃ acids during the silicon wafers production process. This work deals with the electrodialysis application to remove these ions. Synthetic solutions were used for the investigation of the main operational factors affecting the treatment performance; such as current intensity, initial pollutants concentration and pH. Significant fluoride removal was obtained in an acidic or neutral medium after a relatively short treatment time of 6 min. Nitrate ions were also removed showing an efficiency of 98% after 18 min of treatment using a current intensity of 0.1 A and for an initial concentration of 1000 ppm. The study of competition between these two ions during their eliminations showed that the fluoride ions presence does not affect the nitrate removal, while; the nitrate ions presence in the solution delays the fluoride removal from 7 to 20 min, and makes the removal less effective. The results obtained can be used to optimize the pollutant removal recovery at large scale.

1. Introduction

The present regime of industrial activities still depend largely fossil fuels, until new energy technologies are developed with comparable cost and energy production. One of these technologies could be the photovoltaic (PV) energy conversion systems. Over the last decade, the PV energy conversion has become an emerging technology, while its demand is increasing rapidly, and is being considered as an alternative technology which may contribute to the world energy supply [1].

Photovoltaic is the direct conversion of sunlight into electricity; the process generates environmental-friendly renewable electricity; to appropriate market conditions, research and development –R&D– is crucial to the further PV technology development. However, to ensure that PV energy can indeed achieve this expectation, a careful consideration of PV energy conversion and environmental potential risks is necessary [2]. In this industry, large water, ultrapure water (UPW) volumes and considerable chemicals amounts are required [3,4]. The wastewaters from the production process must be treated in such way to recycle as much water as possible. The treated wastewaters must comply with the norms in order to protect the environment and the public health. As the water is becoming increasingly valuable as a raw material, an efficient water management of this resource is necessary. Notably, in this

industry, the water resistivity levels required were reported (> 17.5 Mohm) and lower sensitivities to dissolved organics were indicated (< 20 ppb). The Etch and Diffusion steps use approximately 50% of the UPW during the manufacturing process. Chemical usage in the “etch step” is limited to a variety of acids (HF/HNO₃) which are fairly easy to treat making it an excellent opportunity for reclamation.

Several researchers have suggested different treatment such as adsorption, electrocoagulation, flotation, advanced oxidation processes (AOPs), and the membranes techniques which include the ultrafiltration, the reverse osmosis, electrodialysis, and nanofiltration for the treatment of both pollutants [2,5–16]. The Thereby using membrane processes which is increasingly popular for wastewater reuse applications, and membrane technology could be considered as a reliable option for wastewater reclamation. Indeed, the membrane technology advantage over conventional separation methods are high removal capacity, operation flexibility and cost effectiveness [16]. From the different membrane processes available for the ions separation from solutions, only two, reverse osmosis and electrodialysis, have got the practical application stage for the inorganic contaminants removal from drinking water and wastewater [17–23]. The most present pollutants in these effluents are the Fluoride and the Nitrate ions. Indeed, wastewaters from PV industries have high fluoride concentrations, typically

* Corresponding author at: Unité de recherche URIE, Ecole Nationale Polytechnique, 10 ave Pasteur, 16020 Algiers, Algeria.
E-mail address: nabil.mameri@utc.fr (N. Mameri).

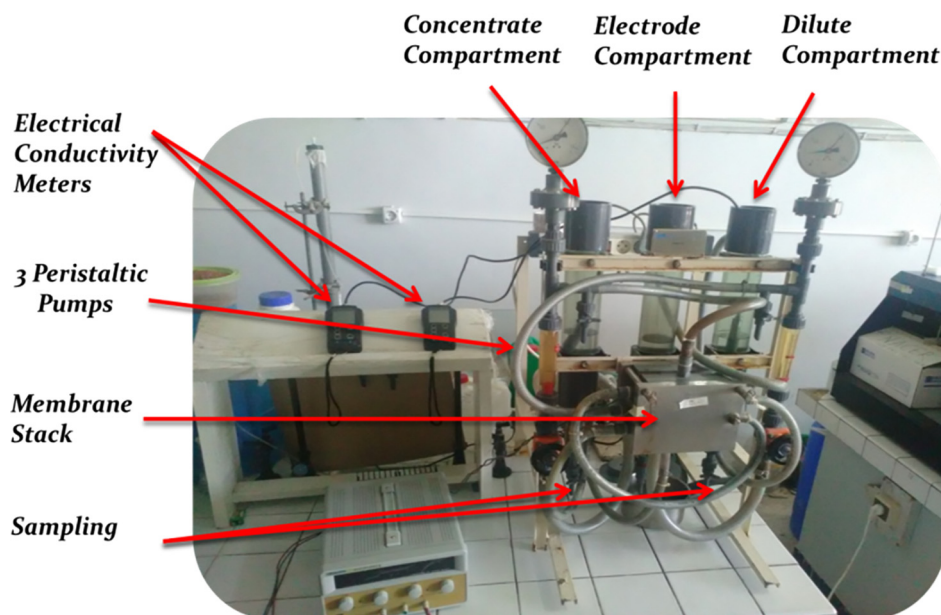


Fig. 1. A Corning P1 electrodiagnosis pilot system.

in a range of 500–2000 mg/L and a nitrate ions important amount [6,7]. The direct discharge of such wastewaters indeed represents a massive hazard for the environment.

Prolonged exposure to high fluoride amount can result in several neurological damages. In severe cases, teeth mottling, bones softening, tendons and ligaments ossification occurs [8,23]. Due to its high toxicity, industrial wastewater containing fluoride is rigorously controlled. The current discharge standards for wastewater containing fluoride vary according to different countries; Algeria and Taiwan recommend 15 mg L^{-1} . The second pollutant in our effluents is the nitrate ion which also has harmful effect on the human health (Methaemoglobinaemia and other diseases) [18], and the ecosystem (eutrophication phenomena); besides infant mortality there are several reports indicating that the use of drinking water with NO_3^- high level could result in certain cancers including stomach cancer, central nervous system, birth defects and hypertension [18,20]. In Algeria, the nitrate concentration limit in drinking water is fixed at 50 mg L^{-1} ; in some countries in Europe the same limit is retained; the World Health Organization has set the maximum limit to 10 mg L^{-1} in drinking water. One treatment step in the PV industry is the formation of calcium fluoride (CaF_2) by adding excess lime, which is insufficient to meet environmental standards. In the evaluation, the precipitation can only decrease the fluoride concentration to 20–100 mg/L [8]; definitely, additional decontamination process must be accomplished.

In this work, investigations were made on the fluoride and nitrate ions elimination by electrodiagnosis process and on these two ions competition in their elimination from the synthesized PV industry wastewater. The present work also aims to treat the water suitably, in order to recycle the water and use it, thereby attain the zero discharge concept is targeted, since the UPW is very expensive and its consumption in this industry is very important.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Electrodiagnosis in which the ionic components removal from aqueous solution through ion exchange membranes is carried out by an electrical field driving force was selected in this work. Investigations were made on the fluoride and nitrate ions elimination by electro-diagnosis process and on competition of these two ions in their eliminations

from the simulated PV industry wastewater. Synthetic solutions simulating the PV cells rinsing wastewaters were used for the study of the main operational factors affecting the electrodiagnosis performance; such as current intensity, initial pollutants concentration, and pH.

A Corning P1 electrodiagnosis pilot equipment was employed for experimental studies (Fig. 1). The P1 stack contained 10 unit cells consisting of 19 Anionic Exchange Membrane (AEM) and 20 Cationic Exchange Membrane (CEM). The effective area of each membrane is 69 cm^2 . These membranes were manufactured by Asahi Glass (Chiyodaku, Tokyo). Three peristaltic pumps Seibec 38600 models with a 50 L/h flow capacity were used to move out continuously the solutions circulation. Three solution tanks were used for holding the diluted, the concentrated and the electrode rinse solutions. The electrodiagnosis tests were performed at ambient temperature. When a direct current potential was applied, the pollutant (fluoride or nitrate ions) migrates towards the anode. The ions leave the dilute compartment and move through the anion exchange membrane and were retained by the cation exchange membrane in the concentrate compartment.

2.2. Methods

The batch tests were carried out using synthetic solutions prepared by dissolving NaF and/or NaNO_3 in deionized water at different concentrations and at ambient temperature (that means that none heating system was used, and according to the experiment day's temperature, a fluctuation of $\pm 2^\circ\text{C}$ might have occurred and it was estimated that doesn't make a significant change to the obtained results). In the case of fluoride removal, NaF solutions at various concentrations ranging from 120 to 180 ppm were introduced in the dilute compartment. Besides, a NaF solution at a lower concentration was introduced into the concentrate compartment. In the nitrate removal case, NaNO_3 solutions at different concentrations varying from 750 to 2000 ppm were introduced in the dilute compartment. Moreover, a NaNO_3 solution at a lower concentration was introduced in the concentrate compartment. For all experiments, a Na_2SO_4 solution was introduced into the electrode compartment. The solution concentrations details have been presented in the following Table 1:

In addition to the initial pollutant concentrations, the investigations of others operational factors affecting the ions removal process performance; such as current intensity, and pH were also done. After selecting the optimum experimental parameters for each pollutant

Table 1
Solutions and concentrations in the different compartments.

Compartment ions	Dilute (mg/L)	Concentrate (mg/L)	Electrode (g/L) of Na ₂ SO ₄
Fluoride	120, 140, 160, 180	50	15
Nitrate	750, 1000, 1500, 2000	300	15

removal; these two ions competition in their elimination from the simulated PV industry wastewaters was also studied. Samples were taken periodically from dilute and concentrate compartments. The fluoride concentrations were determined by potentiometric methods using an ionometer (HANNA HI 4222), and a fluoride ions specific electrode (combination fluoride electrode: HI 4110), and total ionic strength adjustment buffer (TISAB) for increasing the ionic strength and ensure that other ions do not interfere with the fluoride ions. For the nitrate ions analysis, specific electrode (nitrate half-cell electrode: HI 4013) and Interfering Suppressant Ionic Strength Adjuster (ISISA) solution which ensures that there is no interference with other ions and stabilizes the solution pH, were used.

3. Results and discussion

3.1. Effect of different parameters on the fluoride removal

The effect of different experimental parameters on fluoride separation performance from synthetic solution was investigated. Before performance tests, limiting current measurements were carried out by changing the applied current and keeping the solution of NaF at a constant Fluoride ions concentration of 100 mg/l. This concentration was chosen because it is in the range of the studied initial concentration, higher concentrations were not used because it is estimated that the initial concentration in the studied wastewater will not exceed 140 mg/l. By doing this, a linear intensity-potential curve was obtained (results not shown), and it was also verified for the maximal voltage value ($U = 29.7$ V) delivered from the generator. This means that the limiting current was not reached in this interval and in the studied initial concentration range.

3.1.1. Effect of the current intensity

The study of the current intensity effect on the electro dialysis performance was achieved with 3 values tested ($I = 0.05$ A, $I = 0.07$ A and $I = 0.1$ A) at the initial fluoride concentration of 100 mg/L in the dilute compartment. The conditions in the two other compartments are given in Table 1.

The experimental results confirmed that the elimination depends on the current intensity. Indeed, the results showed that using an intensity of 0.1 A, a most efficient elimination was obtained compared to those experiments using others current intensities during all the treatment time (Results not shown). Fig. 2 shows the removal comparison for various current intensity at a fixed treatment time of 2 min which is a relatively short time in which a fluoride elimination of almost 45% at 0.1 A was obtained. These results allowed to confirm also that the used current intensity should be 0.1 A or less; and since the treatment time is short this may minimize the energy consumption. For all remaining treatment tests, the intensity of 0.1 A was selected.

3.1.2. Effect of the initial concentration

The study of the initial fluoride concentration effect was done by using various initial concentration as given in Table 1 and by fixing the current intensity of 0.1 A. The experimental results confirmed that the elimination depends on the initial concentration. It was seen that as the initial concentration of fluoride in the feed solution increased, a lowest concentration of fluoride was reached necessitating longer period

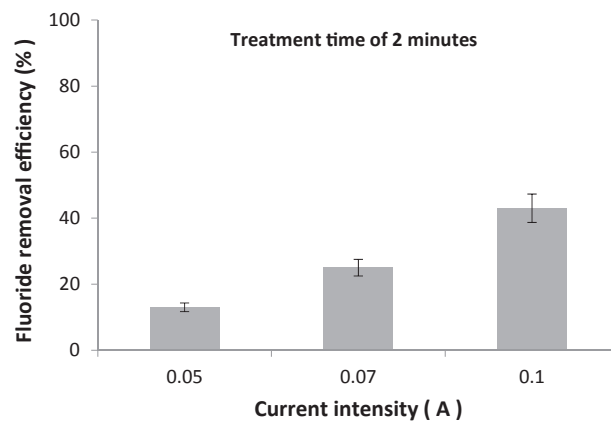


Fig. 2. Fluoride removal efficiency for different current intensity ($C_0 = 100$ mg/L, pH = 7).

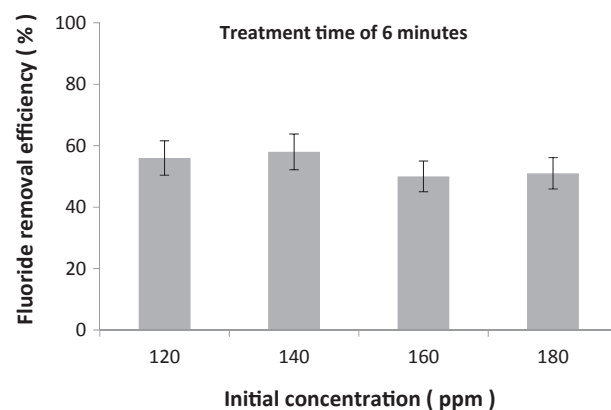


Fig. 3. Fluoride removal efficiency for different initial concentrations ($I = 0.1$ A, pH = 7).

(Results not shown) which is in accordance to other references [21].

Fig. 3 shows the removal comparison for various initial concentrations at a fixed treatment time of 6 min.

From these results, it was observed that for the initial concentrations studied, the removal efficiencies varied from 50 to 60%. Better removal efficiencies were also obtained but it requires longer treatment times. The initial concentration of 140 mg/l was selected for the following experiment, which takes a reasonable treatment time of 6 min, in which the ions could be detected even after 2 min and with an acceptable removal efficiency of about 60%, and which is also representative of the studied wastewater. A short necessary experimental time in the range of 6 min to attain eliminations of more than 50% is an interesting result, and will be used as the stay time in the electro dialysis operating at continuous mode [15].

3.1.3. Effect of the initial pH

The pH influence is an important parameter to take into consideration in membranes processes. The pH values were adjusted by adding an amount of H₂SO₄ or NaOH solutions, in which an acid pH of 4, a neutral one of 7, and a basic pH of 10 were reached, the tests were done using the previously selected parameters that are an initial fluoride concentration of 140 mg/l and a current intensity of 0.1A. The results showed that for a basic pH, a lower removal efficiency of about 30% was obtained compared to the test done in the two other mediums after 6 min of treatment (Fig. 4).

The significant decrease of removal efficiency can be explained by a possible removal competition between the hydroxide ions (OH⁻) and the fluoride ions (F⁻). Noticing that, the ions with smaller intrinsic crystal radii have higher hydration numbers, the crystal ionic radius of

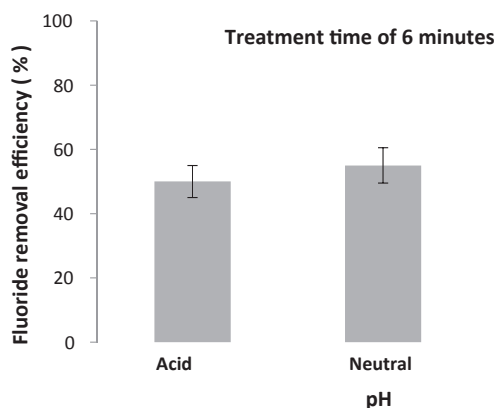


Fig. 4. Fluoride removal efficiency at different pH ($C_0 = 140 \text{ mg/L}$, $I = 0.1 \text{ A}$).

F^- is 0.116 nm and is more different comparing with 0.152 nm of OH^- ion; there is more electric charge diffusion for the ion with larger crystal ionic radius, therefore smaller quantity of water molecules border the ion. Since OH^- is less hydrated than F^- ions, they may separate from its hydration layer and pass through the membrane more easily and may diminish the fluoride elimination rate. These results are in accordance with other research works [20,24,25]. From this, it was estimated that the best solution mediums are the neutral and the acid ones.

3.2. Effect of experimental parameters on the nitrate removal

The effects of different experimental parameters (current intensity, initial concentration, and pH) on nitrate separation performance from simulated solutions were investigated. Before performance tests, limiting current measurements were also carried out by changing the applied current and keeping the $NaNO_3$ solution at a constant concentration (1200 mg/L). By doing this, a linear intensity-potential curve was obtained (results not shown). This means, as in the case of the fluoride ions removal, that the limiting current was not reached in this interval.

3.2.1. Effect of the current intensity

The study of the current intensity effect allowed us to select the optimum current intensity between the 3 tested values ($I = 0.05 \text{ A}$, $I = 0.1 \text{ A}$ and $I = 0.2 \text{ A}$), and using the following experimental conditions: 1 L of $NaNO_3$ solution at 1200 mg/L in nitrates in the dilute compartment, while the concentrate compartment contained 1 L of the same solution at a lower concentration of nitrate of 500 mg/L, the electrode compartment was at the same conditions as given in Table 1.

The tests confirmed that the elimination depends on the current intensity; the results at a treatment time of 6 min are given in Fig. 5.

A lower removal percentage was obtained using the lowest intensity of 0.05 A, in which a better removal of 72% was obtained, but it requires a longer treatment time of 20 min. After 6 min of treatment time, the best removal efficiency was obtained using a current intensity of 0.2 A, but this intensity was not selected because it may consume more energy and it could not be used for the second ion removal since the maximal one was 0.1 A. Consequently for all remaining treatment tests, the intensity of 0.1A was selected because it is the same selected current intensity for the fluoride ions elimination and it allows an acceptable elimination percentage of almost 40% with a short treatment time of about 6 min; and this same short necessary experimental time retained for the two studied ions removals might be selected as the stay time in the electro dialysis operating in continuous mode at a larger scale [15].

3.2.2. Effect of the initial concentration

The study of the initial nitrate concentration effect was done by using various initial concentrations as given in Table 1 and by fixing the

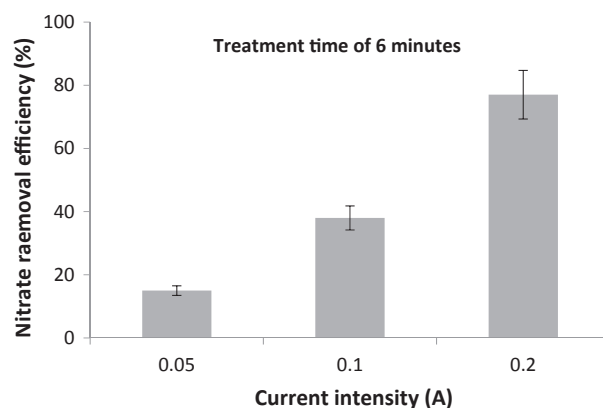


Fig. 5. Nitrate removal efficiency for different current intensity ($C_0 = 1200 \text{ mg/L}$, $pH = 7$).

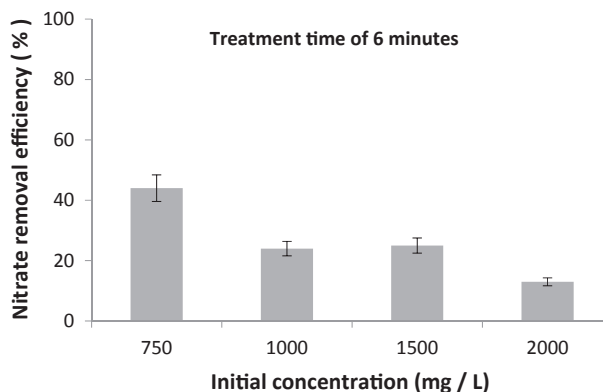


Fig. 6. Nitrate removal efficiency for different initial concentrations ($I = 0.1 \text{ A}$, $pH = 7$).

current intensity of 0.1A. The results are shown in Fig. 6.

It was observed that the nitrate removal efficiency decreased when the initial concentration increase; also using longer treatment time the efficiency increased. Similar results were observed when an increase of the initial concentration induced a decrease of the nitrate removal by electro dialysis technique [9]. These results may be explained by the fact that the removal rate calculation depends on the initial feed concentrations and the amount of transported ions. Under appropriately defined conditions (current density, duration of the process, number of cell pairs, hydrodynamic parameters) the transported ions through the membranes is practically constant. Then, the increase of total amounts of ions induced by an increase of the initial concentration explains the decrease of the nitrate removal efficiency.

The results corresponding to a treatment time of 6 min with an initial concentration of 1000 mg/l allowing a removal efficiency of about 25% was selected for the following experiment in which an ions concentration exponential increase in the concentrate compartment after few minutes of treatment was obtained. The removal percentage attained 98% using longer a treatment time of 18 min (not shown), and this concentration is more representative of the studied wastewater than a lower one even it may correspond for a higher removal efficiency. The electro dialysis appears as one treatment step in the PV industry and is insufficient to meet environmental standards in comparison with other classic process [8] which needs additional decontamination process.

3.2.3. Effect of the initial pH

Since the pH of the aqueous solution is important and is one of the key parameters to take into consideration in nitrate removal by electro dialysis technique [17], the pH effect on the electro dialysis was

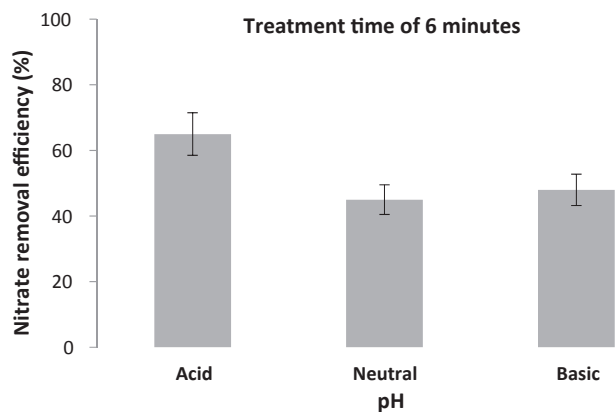


Fig. 7. Nitrate removal efficiency at different pH ($C_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $I = 0.1 \text{ A}$).

studied using various pH values. The desired pH values (pH 2, pH 7.5, pH 12) were obtained by adding solutions of H_2SO_4 or NaOH . The initial nitrate concentration of 1000 mg/l and a current intensity of 0.1 A were used. The results corresponding to a treatment time of 6 min , presented in Fig. 7, indicate that lower removal efficiency was obtained in the case of the neutral medium followed by the basic one, and the best one was in the case acid medium.

As explained previously for the fluoride ions removal case, the ions with smaller intrinsic crystal radii have higher hydration numbers, the crystal ionic radius of NO_3^- is 0.179 nm compared with 0.152 nm for OH^- . Since NO_3^- ions are less hydrated than OH^- , then the presence of OH^- does not delay the nitrate removal. Indeed, one can deduce that the nitrate removal at basic pH and neutral one was in the same order. The acidic medium showed the best removal.

3.3. Specific power consumptions

Specific power consumption (SPC) parameter calculation was also done; this can be described as the energy needed to treat unit volume of solution. SPC was calculated using the following equation that was adapted to the experimental conditions since the current intensity was fixed constant [21,26]:

$$\text{SPC} = \left(\frac{I}{Vd}\right)^t \int_0^t U dt$$

where I is the applied current intensity, U the Potential, Vd the dilute stream volume and t is the time.

The results obtained from the SPC calculation, indicated that the increase of the current intensity affects significantly the power consumption. As shown clearly in Fig. 8, for a current intensity between 0.05 and 0.1 A the SPC values decrease when the applied current intensity increase for both ions removals; for the current intensity higher

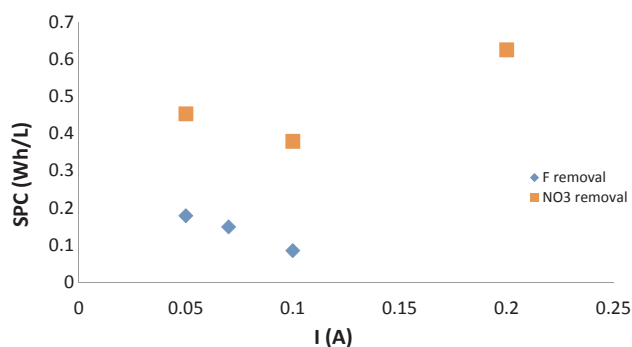


Fig. 8. Effect of the applied current intensity on the specific power consumption for the two ions removals.

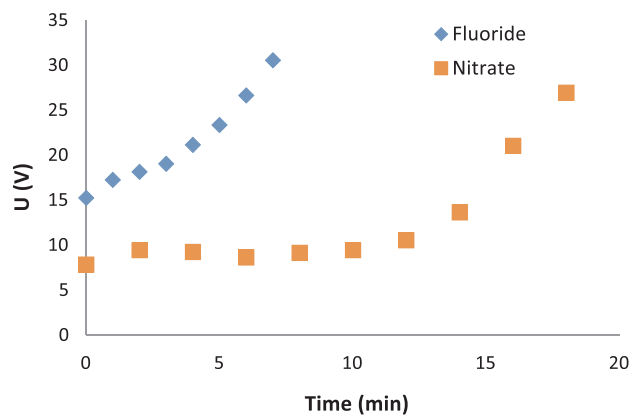


Fig. 9. Potentials versus time for the ions removal at their optimum conditions.

than 0.1 A , the fluoride ions were quickly removed and could not be detected, and for the nitrate removal the SPC start to increase. These results imply that an acceptable power consumption was obtained using a current intensity between 0.05 A and 0.1 A , and in which a minimum consumption was obtained for the value of 0.1 A , this result confirmed that the selected current intensity of 0.1 A is the optimum for the present experiment. To maintain the current density at the fixed value, the applied potential was increased during the experiment. It was observed previously that the SPC was remarkably affected by the change in applied potential and it was obtained that the specific power consumption increased when higher voltage is applied [21]. In this work, the range of the applied potential increased significantly at the current intensity exceeding 0.1 A .

Fig. 9 shows the variation of the potential versus time for the ions removal at their optimum conditions, that are a current intensity of 0.1 A , a nitrate initial concentration of 1000 ppm , an fluoride initial concentrations of 140 ppm , and both of them in acidic mediums.

The calculated SPC for the ions removal at their optimum conditions are given in the following Table 2:

According to the results obtained, the SPC values are in the same range of other data from other Refs. [21,26], and it increase significantly when the removed molecule is a polyatomic one.

Additionally, a calculation of the effective specific power consumption (ESPC), that give an idea of the energy consumed per amount of molecule removed and per unit of time, expressed by Joule/Mole. Seconds (J/M.S) was realized. The results are given in the following Table 3.

Indeed, this result confirmed that the selected intensity of 0.1 A is the maximum one that can be used, a higher one will certainly consume more energy, but a lower one can also be investigated.

3.4. Competition study of ions eliminations

After investigations on the operational factors affecting the ions removal process performance; such as current intensity, initial concentration, and pH; the best experimental parameters offering better removal in the simulated solutions containing one by one ion separately were selected. A solution containing the two pollutants were synthesized in order to simulate PV factory wastewater and to study the competitions of these two ions in their elimination from the synthesized

Table 2
Specific Power Consumptions (SPC) of the ions removals at their optimum conditions.

Ions	SPC (Wh/L)
F^-	0.247
NO_3^-	0.360

Table 3
Effective Specific Power Consumptions (ESPC) of the ions removals using different current intensities.

Current intensity (A)	0.05	0.07	0.1	0.2
ESPC (J/M.S) for F ⁻	525	335	1252	-
ESPC (J /M.S) for NO ₃ ⁻	-	49	146	291

Table 4
Solutions and concentrations in the different compartments (ions removal competition).

Compartment ions	Dilute (mg/L)	Concentrate (mg/L)	Electrode (g/L) of Na ₂ SO ₄
Fluoride	140	50	15
Nitrate	1000	300	15

PV industry wastewaters.

The previous selected experimental parameters were used; the solution concentrations details have been presented in the following Table 4:

To follow the competitions of these two ions in their eliminations, samples were taken periodically from dilute and concentrate compartments and were analyzed.

From the results, it was observed that the fluoride ion does not affect significantly the nitrate removal at any treatment time (Fig. 10). Particularly, at 6 min of treatment, the percentage removal decreased from 64 to 51%, and using a longer treatment time more than 90% of nitrate ion were removed but it requires 20 min of treatment in the both cases (fluoride presence or absence).

Inversely, the nitrate ions presence in the solution delays the fluoride removal from 7 min to 20 min for a removal percentage of about 75% (Fig. 11); particularly at 6 min of treatment time, the fluoride percentage removal decreased from 58% in the absence of nitrate ions to 20% in their presence.

These results show clearly that the fluoride removal is less effective in the co-existents anions presence. In fact, the fluoride removal delay caused by the nitrate ions presence can be explained by the ionic characteristics differences between the two ions. As mentioned previously, ions with smaller intrinsic crystal radius have higher hydration numbers. The F⁻ crystal ionic radius is 0.116 nm compared with 0.179 nm for NO₃⁻. There is more electric charge diffusion for the ion with larger crystal ionic radius; therefore, smaller water molecules quantity borders the ion. Since NO₃⁻ ions are less hydrated than F⁻ ions, they may separate from its hydration layer and passing through the membrane more easily. These results are also in accordance with

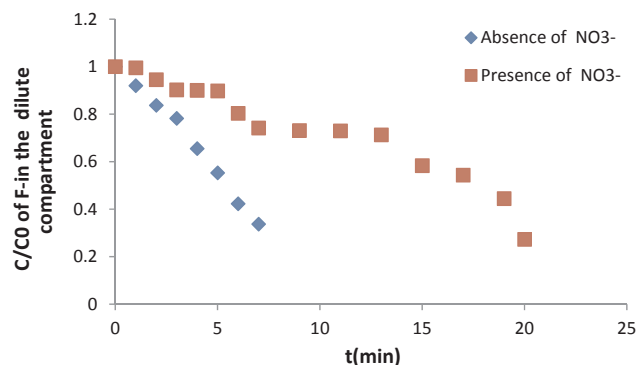


Fig. 11. Fluoride removal efficiency in the absence and presence of Nitrate ions, (I = 0.1 A, pH = 7).

results from other references [20,24,25].

Additionally, an application of a first order kinetics was done in order to determine the nature of the elimination rate of each ion alone and in the presence of the second ion by the electro dialysis system. The results are listed in the following Table 5.

These results indicate that the model is in perfect accord with the experimental data. The calculated values of the rate constant show the difference between the elimination and the co-elimination phenomena. According to these results, the rate constant of the fluoride ion alone is lower than that one of the nitrate ion, which might be explained by that the nitrate ion is a polyatomic molecule.

In the mixture, it is noticed that the rate constants of the nitrate ions in both cases were almost same, it confirms that the nitrate ion removing is not affected by the presence of fluoride. The rate constant of the fluoride ion in the mixture decreased by almost two-third, that clearly confirm that only fluoride ion is affected by the competition phenomena (Figs. 10 and 11).

This explanation was confirmed by the ESPC calculation presented in Table 6. The results indicate that the energy decreased significantly in the case of the fluoride ions removal in the mixture comparing to the case of the fluoride ions alone. For nitrate ions, the calculated ESPC values shown that the presence of the fluoride ions doesn't affect significantly the nitrate ions removals. These results reconfirm that only fluoride ions are affected by the competition phenomena.

Table 7 includes a list of some previous papers, as a source of information regarding the type of the treatment used in the field of photovoltaic wastewater and others. A common feature of all these papers is the different technologies application for the treatment of

Table 5
Parameters obtained according to the first order kinetics model for the F⁻ and NO₃⁻ eliminations.

Ions	NO ₃ ⁻		F ⁻	
	Alone	In mixture	Alone	In mixture
K (min ⁻¹)	40	39	10.6	3.4
Uncertainty	±4	±3.5	±0.4	±0.2
R ²	0.91	0.91	0.99	0.94

Table 6
Effective Specific Power Consumptions (ESPC) of the ions removals (alone and in mixture) at I = 0.1 A.

Ions	NO ₃ ⁻		F ⁻	
	Alone	In mixture	Alone	In mixture
ESPC (J/MS)	155	175	1252	694

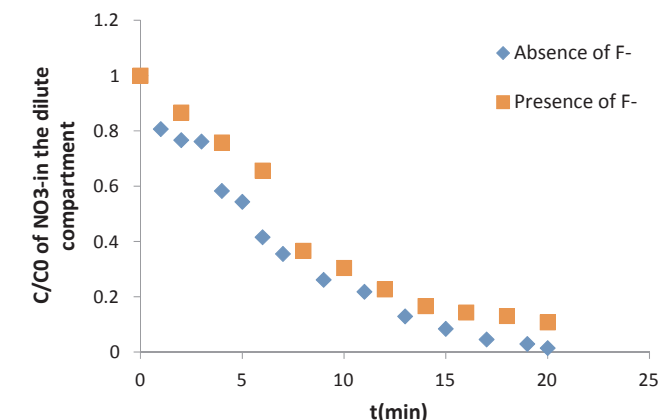


Fig. 10. Nitrate removal efficiency in the absence and presence of Fluoride ions, (I = 0.1 A, pH = 7).

Table 7
Studies on water and different type of wastewater treatment.

Reference	Water or wastewater type	Treatment methods	Limitation	Remarks	Rate of removal
[7]	Photovoltaic industry	Precipitation, Sedimentation, Filtration, Neutralization	Pollutants were not removed completely, Subsequent treatment is needed	Opportunity of reuse treated water is recommended	comply with discharge standards
[8]	Photovoltaic industry	Coagulation	Sludge transfer issue	The ion removal decrease with the increase of the fluoride initial concentration	60% (i.e., lower than standard limits)
[10]	Photovoltaic industry	Electrocoagulation-flotation	Successfully for fluoride removal, but not used for nitrate removal	Treatment used for Fluoride initial concentration less than 45 mg/L	90%
[12]	Photovoltaic industry	Electrocoagulation	Dissolution of the sacrificial electrodes into wastewater	Efficiency increase with the decrease of the initial fluoride concentration less than 100 mg/L	Up to 99%
[21]	Water and industrial wastewater	Electrodialysis	Successfully for fluoride removal, but not used for nitrate removal	Necessitate longer treatment time, and the competition of the ions removal particularly in the presence of nitrate ions not studied	-
[24]	Drinking water	Electrodialysis and others	Successfully for fluoride, but not used for nitrate removal	Treatment used for fluoride removal at different range of initial concentration	85%
[27]	Fertilizer industry	Electrodialysis	Used for Fluoride removal, but not used for nitrate removal	2.7% removal for high fluoride initial concentration	2.7%
[28]	Semiconductor Wastewater*	Fluidized Bed Reactor			79.8%
[29]	Semiconductor Wastewater*	Selective separation			87.47%
[30]	Semiconductor Wastewater*	Fluidized bed Reactor (FBR).			94.24%
[31]	Semiconductor Wastewater*	chemical precipitation	inhibition ratio of the fluoride on struvite		91%

* Semiconductor and photovoltaic industries have similar streams of Fluoride-Bearing Wastewaters.

water and wastewater by removing fluoride contaminant. The major drivers for such a research work were identified: the stringent environmental regulations for wastewater discharge, and/or reuse; a large amount of produced sludge by traditional treatment coagulation flocculation process; and the reported low elimination rates of fluoride pollutant by physico-chemical treatment.

This present work constitutes a step forward in photovoltaic wastewater treatment because actual researches treat generally the semiconductors and others industry wastewater, thereby there is a relatively limited research works related specifically to the PV industry wastewater; other references treat the fluoride and nitrate removals from drinking water, consequently at a different initial concentrations range. The originality of our work is to treat the PV industry wastewater and particularly for the two dominated ions pollutants removals at the initial concentrations studied range and using the membrane techniques.

4. Conclusion

The obtained results show that fluoride and nitrate ions were removed efficiently at optimum conditions and during a short treatment time of 6 min. The operation times for both ions removals became shorter when the applied current intensity is increased. The competition between the fluoride and nitrate ions indicated that only the fluoride was affected by the nitrate ion presence. Indeed, fluoride ions removal was delayed by the nitrate ions presence.

The water management from the concentrate compartment that contains the pollutants at higher concentrations consist on sending that water to external discharge to be used in other industries that needs the F⁻ and NO₃⁻ like (ceramic, glass, etc...), or it can be used for experimental works at universities for research projects that doesn't need a high purity quality solvents or solutions. The main aim is to treat the water appropriately, to recycle the water and reuse it, thereby targeting the zero discharge concepts is necessary. In the next step of our research, this target may be achieved by changing few operational parameters even it may necessitate longer treatment time, and a comparative study on the specific power consumption calculation will be considered. The results will be published elsewhere.

References

- [1] M. Schleaf, D. Worf, R. Bartels, M. Kostieva, Wastewater treatment for crystalline silicon solar cell production, Photovoltaics International (PV-Tech), vol. 11, 2011.
- [2] N. Drouiche, S. Aoudj, M. Hecini, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes—characteristics of products, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 65–69, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.073>.
- [3] Y.S. Tsuo, J.M. Gee, P. Menna, D.S. Strebkov, A. Pinov, V. Zaddle, Environmentally benign silicon solar cell manufacturing, in: 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, July 1998, pp. 6–10.
- [4] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, M. Mameri, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater, Desalination 214 (2007) 31–37, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.009>.
- [5] Tyler Algeo, New Opportunities in Ultrapure Water Technologies for the Semi-Conductor Industry, BlueTech Research, 2014.
- [6] E. Billenkamp, Water and wastewater treatment for solar industry, Trade J. 2011, Water Wastewater Manage (Industrial Water Modern Methods), pp. 16–18.
- [7] N. Drouiche, F. Djouadi-Belkada, T. Ouslimane, A. Kefai, J. Fathi, E. Ahmetovic, Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalin. Water Treat. (2013) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.763217>.
- [8] S. Aoudj, N. Drouiche, M. Hecini, T. Ouslimane, B. Palaouane, Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater, Procedia Eng. 33 (2012) 111–120, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1183>.
- [9] Mourad Ben Sik Ali, Amine Mnif, Bechir Hamrouni, Mahmoud Dhahbi, Denitrification of brackish water by electrocoagulation: effect of process parameters and water characteristics, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 46 (3) (2010) 253–262.
- [10] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, Development of an integrated electrocoagulation-flotation for semiconductor wastewater treatment, Desalin. Water Treat. (2014) 1–11.
- [11] Semiconductors, research brief, SASB, April 2014, < <http://www.sasb.org> > .
- [12] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, HF wastewater remediation by electrocoagulation process, Desalin. Water Treat. 51 (2013) 1596–1602.
- [13] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Purif.

- Technol. 38 (2004) 11–41.
- [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 Res.* 32 (5) (1998) 1604–1612, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00357-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00357-6).
- [15] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electro dialysis, *Desalination* 133 (3) (2001) 215–223, [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00102-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00102-3).
- [16] H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, M. Drouiche, A. Pauss, N. Mameri, Fluoride removal with electro-activated alumina, *Desalination* 161 (3) (2004) 287–293, [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00710-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00710-0).
- [17] H. Lounici, L. Addour, D. Belhocine, H. Grib, S. Nicolas, B. Bariou, N. Mameri, Study of a new technique for fluoride removal from water, *Desalination* 114 (3) (1997) 241–251, [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00016-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00016-2).
- [18] A. Cheikh, H. Grib, N. Drouiche, N. Abdi, H. Lounici, N. Mameri, Water denitrification by a hybrid process combining a new bioreactor and conventional electro dialysis, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 63 (2013) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.11.004>.
- [19] S. Nicolas, L. Guihard, A. Marchand, B. Bariou, A. Amrane, A. Mazighi, N. Mameri, A. El Midaoui, Defluoridation of brackish northern Sahara groundwater—activity product calculations in order to optimize pretreatment before reverse osmosis, *Desalination* 256 (1) (2010) 9–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.030>.
- [20] L. Banasiak, A.I. Schäfer, Removal of boron, fluoride and nitrate in electro dialysis in the presence of organic matter, *J. Membr. Sci.* 334 (1) (2009) 101–109, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.020>.
- [21] N. Kabay, Ö. Arar, S. Samatya, ü. Yüksel, M. Yüksel, Separation of fluoride from aqueous solution by electro dialysis: effect of process parameters and other ionic species, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 107–113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.024>.
- [22] J.H. Jhaveri, Z.V.P. Murthy, A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes, *Desalination* 379 (2016) 137–154, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.009>.
- [23] F. Ahmed, B.S. Lalia, V. Kochkodan, N. Hilal, R. Hashaikh, Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: a review, *Desalination* 391 (2016) 1–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.030>.
- [24] Sanghrathna S. Waghmare, Tanvir Arfin, Fluoride removal from water by various techniques: review, *Int. J. Innovat. Sci. Eng. Technol.* 2 (9) (2015) 560–571.
- [25] E. Ergun, A. Tor, Y. Cengeloglu, I. Kocak, Electro dialytic removal of fluoride from water: effects of process parameters and accompanying anions, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 147–153, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.009>.
- [26] S. Gmar, I. Ben Salah Sayadi, N. Helali, M. Tlili, M. Ben Amor, Desalination and defluoridation of tap water by electro dialysis, *Environ. Process.* 2 (2015) 209–222, <http://dx.doi.org/10.1007/s40710-015-0112-4>.
- [27] A.Y. Bagastyo, A.D. Anggrainy, C.S. Nindita, Warmadewanthi. Electro dialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater, *Sustain. Environ. Res.* 27 (2017) 230–237, <http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2017.06.002>.
- [28] A. Myeong-Ki, K. Keum-Yong, R. Hong-Duck, L. Sang-Il, Treatment of fluoride in semiconductor wastewater by using fluidized bed reactor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 32 (2010) 437–442.
- [29] B. Warmadewanthi, J.C. Liu, Selective separation of phosphate and fluoride from semiconductor wastewater, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 2047–2053.
- [30] A. Myeong-Ki, K. Jin-Sik, K. Keum-Yong, R. Hong-Duck, L. Sang-Il, Effects of CaF₂ dosage, pH and treated water recirculation on fluoride removal in treating semiconductor wastewater with fluidized bed reactor (FBR), *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 32 (2010) 593–598.
- [31] H. Huang, J. Liu, P. Zhang, D. Zhang, F. Gao, Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor waste-water using chemical precipitation, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 696–706.