



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE

**Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP - UPR 3349 CNRS)**

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

SALIM ZODI

Sujet :

**Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par
électrocoagulation et des couplages intervenants entre le
traitement électrochimique et l'étape de séparation :
application à l'industrie textile et papetière**

Soutenue publiquement le 22 mars 2012 devant la commission d'examen

Composition du jury :

Rapporteurs : Guy Mercier, Professeur INRS, Québec

Marc Arousseau, Professeur INP-Pagora, Grenoble

Examineurs : André Darchen, Professeur Emérite ENSC, Rennes

Jean-Pierre Leclerc, Directeur de recherche CNRS, LRGP, Nancy

Olivier Potier, Maître de conférences HDR ENSGSI, LRGP, Nancy

AVANT-PROPOS

Je remercie Monsieur Michel Sardin directeur du LSGC et Monsieur Gabriel Wild directeur du LRGP de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et permis d'y développer ces travaux présentés dans ce mémoire.

Je tiens à exprimer à Monsieur Jean-Pierre Leclerc, mon directeur de thèse, ma profonde reconnaissance pour l'encadrement et les conseils qu'il m'a apportés. Il m'a transmis ses connaissances scientifiques et m'a supporté pendant mes travaux en brillant par sa gentillesse, sa générosité et ses encouragements.

Je tiens également à remercier Monsieur Olivier Potier mon co-directeur de thèse pour m'avoir transmis les bonnes méthodes de travail, pour ses initiatives multiformes dans la correction de la thèse. Tout au long de la thèse, il m'a fait bénéficier de sa grande curiosité et rigueur scientifique.

Je remercie Monsieur François Lapicque et Madame Marie-Noëlle Pons, malgré leurs occupations, ils ont souvent eu le temps de me conseiller dans mes travaux et m'orienter sans oublier leur soutien pendant ma thèse. Une grande partie des résultats sont liés à leurs compétences et à leurs implications dans le projet de recherche.

Je tiens à remercier les membres du jury, Messieurs Marc Aurousseau et Guy Mercier pour avoir accepté de juger mon travail et sacrifier une partie de leur temps pour être rapporteurs de cette thèse et également à Monsieur André Darchen qui m'a fait l'honneur de juger mon travail en tant que président du jury de thèse.

Je tiens à rendre hommage à tous mes amis et collègues du LRGP et de l'équipe Sols et Eaux que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de la période de thèse et qui ont su créer une ambiance amicale agréable. La grande expérience de travailler avec cette équipe multinationale m'a fait un énorme plaisir. Une pensée très chaleureuse accompagne surtout les jeunes chercheurs Jean-Noël Louvet et Muatasem Alnnasouri.

Je remercie Steve Pontvianne, Gérard Paternotte et Hélène Poirot pour leur assistance permanente, leur disponibilité et leur aide dans mes travaux expérimentaux de thèse.

Grand merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de la thèse surtout mon père, c'est grâce à lui que je suis arrivé.

Enfin, Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à ces travaux.

PLAN GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I : Analyse Bibliographique	23
1. Le procédé d'électrocoagulation (EC)	25
1.1. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation	25
1.2. Principe du procédé d'électrocoagulation	25
1.3. Réactions électrochimiques aux électrodes	28
1.4. Coagulation-floculation	34
1.5. Séparation liquide-solide	37
1.6. Discussion sur le couplage EC-séparation physique	50
1.7. Modèles d'élimination des polluants	53
2. Conception et exploitation des réacteurs	56
2.1. Types des réacteurs de l'EC	59
3. Conclusion sur la bibliographie	63
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes	73
1. Unité EC discontinu	75
1.1. La cellule électrochimique	76
1.2. Pompe péristaltique	77
1.3. Réacteur agité	78
1.4. Générateur électrique	78
1.5. Les plaques d'électrodes	78
2. Unité EC continu	79
2.1. Réacteur continu	80
2.2. Générateur électrique	81
2.3. Pompe péristaltique	81
2.4. Les plaques d'électrodes	81
3. Méthodes analytiques	82
3.1. Mesure du pH	82
3.2. Mesure de la conductivité	82
3.3. Mesure de la turbidité	83
3.4. Mesure de la DCO	83
3.5. Mesure du COT	84

3.6. Mesure de la fluorescence	84
3.7. Mesure de l'absorbance.....	85
3.8. Mesure de Fe, Al et As dissous	85
3.9. Mesure des MES	86
3.10. Pesée.....	86
3.11. Mesure de la vitesse de décantation	86
4. Principaux effluents testés.....	87
4.1. Traitement des effluents textiles	87
4.2. Traitement des effluents de papeterie.....	88
4.3. Traitement d'un effluent synthétique textile	89
5. Optimisation du couplage EC-Décantation.....	90
CHAPITRE III : Traitement des effluents textiles par EC: Effet des paramètres du	
fonctionnement sur les caractéristiques de la décantation des boues	93
Abstract	95
Nomenclature	95
1. Introduction	95
2. Materials and methods	97
2.1. The industrial effluent.....	97
2.2. Wastewater analysis.....	98
2.3. The electrocoagulation unit.....	98
2.4. Settling tests	99
3. Results and discussion.....	99
3.1. Electrocoagulation of industrial wastewater	99
3.2. Settling process	101
4. Semi-empirical relations to represent sludge settling velocities	107
5. Sludge volume index SVI	109
6. Conclusion.....	111
CHAPITRE IV : Traitement des effluents industriels par EC: Optimisation du couplage entre	
le procédé électrochimique et la sédimentation	115
Abstract	117
Nomenclature	117
1. Introduction	117
2. Experimental	118

2.1. Materials	118
2.2. Experimental devices	119
2.3. Analyses	120
2.4. Experimental design.....	120
3. Results and discussion.....	121
3.1. Box-Behnken experiments	121
3.2. Optimization of operating conditions	123
3.3. Comparison with phenomenological conclusions	124
3.4. Discussion on sludge settling velocity (SSV)	125
4. Conclusion.....	126
CHAPITRE V : EC comme un traitement tertiaire des effluents de papeterie: Abatement de la pollution organique non-biodégradable et de l'arsenic.....	129
Abstract	131
1. Introduction	131
2. Materials and methods	133
2.1. Sampling of the paper mill wastewater.....	133
2.2. Experimental set-up	134
2.3. Analytical methods	134
3. Results and discussion.....	135
3.1. DOC and COD removal.....	135
3.2. Spectroscopic measurements	136
3.3. Arsenic removal	141
3.4. Sludge settleability	142
4. Conclusion.....	143
CHAPITRE VI : Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by EC	149
Abstract	151
1. Introduction	151
2. Experimental	152
2.1. Wastewater samples and chemicals	152
2.2. Electrochemical reactor.....	152
2.3. Pollutants analysis and quantification.....	152
3. EC of the industrial waste	153
4. EC of pure solutions of arsenic salts	154

4.1. General features of As species in wastewaters	155
4.2. Application of the electrocoagulation model to As removal	156
5. Removal of As-containing industrial waste	158
5.1. Experimental observations	158
5.2. Modeling of As-removal from the industrial waste	159
6. Conclusion.....	161
CHAPITRE VII : Elimination de colorant par un réacteur continu d'EC	165
Abstract	167
1. Introduction	168
2. Materials and methods	170
2.1. Synthetic wastewater	170
2.2. Experimental set-up	171
2.3. Analytical methods.....	172
3. Results and discussion.....	173
3.1. Effects of EC parameters	173
3.2. Energy consumption	177
3.3. Sludge formation.....	180
4. Conclusion.....	181
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL.....	187

LISTE DES PUBLICATIONS

- Salim Zodi, Belkacem Merzouk, Olivier Potier, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc. Dye removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Separation and Purification Technology*, soumis en Mars 2012.
- Salim Zodi, Jean-Noël Louvet, Clémence Michon, Olivier Potier, Marie-Noëlle Pons, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. *Separation and Purification Technology* 81 (2011) 62-68.
- Salim Zodi, Olivier Potier, Clémence Michon, Hélène Poirot, Gérard Valentin, Jean-Pierre Leclerc, François Lapicque. Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 1 (2011) 55-65.
- Salim Zodi, Olivier Potier, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination* 261 (2010) 186-190.
- Salim Zodi, Olivier Potier, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 29-36.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Cycle de l'eau : usage et consommation (d'après Holt 2002).....	17
Figure I-1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	26
Figure I-2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'électrocoagulation (d'après Emamjomeh et al. 2009, a).....	27
Figure I-3 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) (Zongo 2009).....	30
Figure I-4 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Zongo 2009 et Bensadok 2007).....	31
Figure I-5 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents (Zongo 2009).....	32
Figure I-6 : Fraction soluble des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH.....	33
Figure I-7 : Fraction soluble des hydroxydes de fer en fonction du pH (Concentration totale de fer $[Fe_T]$ prise égale à 10^{-2}) (Zongo 2009).....	33
Figure I-8 : Diagramme de Pourbaix du fer (Monero-Casillas et al. 2007).....	34
Figure I-9: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électronégative (d'après Godart 2000).....	35
Figure I-10 : Les différents régimes de décantation (Seyam 2005).....	42
Figure I-11: Évolution de l'aspect d'une suspension en sédimentation dans une éprouvette..	43
Figure I-12 : Chute de l'interface dans un essai de sédimentation en éprouvette.....	45
Figure I-13 : calcul de la vitesse et des concentrations.....	46
Figure I-14 : Illustration de la théorie des flux par la construction graphique de Yoshioka (d'après Seyam 2005).....	48
Figure I-15 : Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation (Holt et al. 2005).....	60
Figure I-16 : le réacteur d'électrocoagulation SOLVIN SEREP (Baudequin 2011).....	62
Figure II-1 : Dispositif expérimental de traitement par électrocoagulation.....	75
Figure II-2 : Cellule électrochimique.....	77
Figure II-3 : Unité d'électrocoagulation en régime continu.....	79
Figure II-4 : Séparation liquide-solide dans la chambre de sédimentation.....	80
Figure II-5 : Six électrodes d'aluminium dans le réacteur d'EC en régime continu.....	81
Figure II-6 : Courbe d'étalonnage de la conductivité.....	82
Figure II-7 : Courbe d'étalonnage du DCO-mètre HACH DR2400.....	83
Figure II-8 : Schéma des cinétiques de décantation en éprouvette (Blazy et al. 1999).....	87
Figure II-9 : Les facteurs du plan Box-Behnken.....	91
Figure III-1 : Schematic diagram of the experimental system.....	99
Figure III-2 : Sludge settling phases.....	101
Figure III-3 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes at various values of current density given in Am^{-2} (pH_0 7, conductivity $1.9 mS.cm^{-1}$, treatment period 60 min).....	102

Figure III-4 : Effect of the current density on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (pH ₀ 7, conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ , treatment period 60 min) after 1 h settling.	103
Figure III-5 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes for different initial pH of the waste (EC current density 100 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ , treatment period 60 min).	104
Figure III-6 : Effect of the initial pH of the waste on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (current density 100 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ , treatment period 60min) after 1 h settling.	105
Figure III-7 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes for various treatment periods (EC current density 100 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ , pH ₀ 7).	106
Figure III-8 : Effect of the EC treatment period on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (Current density 100 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ , pH ₀ 7) after 1 h settling.	107
Figure III-9 : Sludge settling velocity versus the initial solid concentration (test 12), EC treated effluent with Fe electrodes at pH ₀ 7, current density 50 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹ and for 1 h long EC treatment.	108
Figure III-10 : SVI at various values of current density, using Al and Fe electrodes, at pH ₀ 7, treatment period 60 min, and conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹	109
Figure III-11 : SVI at various values of pH ₀ , using Al and Fe electrodes at 50 A.m ⁻² , treatment period 60 min, and conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹	110
Figure III-12 : SVI at various values of treatment period, using Al and Fe electrodes, at pH ₀ 7, current density 50 A.m ⁻² , conductivity 1.9 mS.cm ⁻¹	110
Figure IV-1: Schematic diagram of the experimental system.	119
Figure IV-2 : Effect of current density and EC time on COD removal (%), (pH ₀ =7).	123
Figure IV-3 : Effect of current density and EC time on TS removal (%), (pH ₀ =7).	124
Figure IV-4 : Effect of current density and EC time on turbidity removal (%), (pH ₀ =7).	124
Figure IV-5 : Effect of current density and EC time on sludge settling velocity (cm / min), (pH ₀ =7).	125
Figure IV-6 : Effect of pH ₀ and EC time on sludge settling velocity (cm / min),	125
Figure IV-7 : Effect of current density and pH ₀ on sludge settling velocity (cm / min),	126
Figure V-1 : DOC (a) and COD (b) removal efficiency with respect to time. (◇) Al electrodes at 100 A/m ² , (□) Al electrodes at 150 A/m ² , (▲) Fe electrodes at 100 A/m ² , (●) Fe electrodes at 150 A/m ²	136
Figure V-2 : Variation of turbidity (a), absorbance at 254 nm (A ₂₅₄) (b), SUVA ₂₅₄ (c) and E2/E3 (d) with respect to time. (◇) Al electrodes at 100 A/m ² , (□) Al electrodes at 150 A/m ² , (▲) Fe electrodes at 100 A/m ² , (●) Fe electrodes at 150 A/m ²	139
Figure V-3 : Synchronous fluorescence spectra during EC treatment at 100 A/m ²	140
Figure V-4 : Variation with respect to time of the fluorescence at λ _{exc} = 362 nm, λ _{em} = 412 m. (◇) Al electrodes at 100 A/m ² , (□) Al electrodes at 150 A/m ² , (▲) Fe electrodes at 100 A/m ² , (●) Fe electrodes at 150 A/m ²	141

Figure V-5 : Variation with respect to time of arsenic concentration (\diamond) Al electrodes at 100 A/m ² , (\square) Al electrodes at 150 A/m ² , (\blacktriangle) Fe electrodes at 100 A/m ² , (\bullet) Fe electrodes at 150 A/m ²	142
Figure VI-1 : COD abatement from the industrial waste. The model considered is expressed by rel. (5).	155
Figure VI-2 : Validation of the model for adsorption of As species onto Fe hydroxide (rel.15): data issued from refs. [1], [4], [15] and [17] are related to treatment of synthetic As solutions or groundwater. The dotted lines correspond to 50% and 200% of the diagonal expressing perfect agreement between the model and experiments.....	157
Figure VI-3 : Iron dissolution in the treatment runs for various concentrations of As.	158
Figure VI-4 : Typical variations of As species concentrations with the amount of dissolved iron in treatment runs of the As-enriched paper mill wastewater depending of operating conditions.	159
Figure VI-5 : Validation of the model for As removal from As-enriched paper mill wastewater (rel. 17 and 18).	160
Figure VII-1 : The chemical structure of Direct Red 81.	170
Figure VII-2 : Schematic set up of a continuous flow electrocoagulation system.....	172
Figure VII-3 : Effect of current density on the dye and COD removal at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (pH ₀ = 7.5).	174
Figure VII-4 : Effect of current density on the SS and turbidity removal at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (pH ₀ = 7.5).	175
Figure VII-5 : Evolution of total Al concentration at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (A). Evolution of residual dye by total Al concentration in an EC continuous and batch reactors (B).....	176
Figure VII-6 : Evolution of current efficiency by inlet flow rate and current density in an EC continuous reactor (pH ₀ = 7.5).	178
Figure VII-7 : Evolution of the dye removal by SEEC with taking into account a various and steady current efficiency at different current densities (A). Evolution of EEC by inlet flow rate at different current densities (B).....	179
Figure VII-8 : Settling sludge volume versus current density at the different residence time in a continuous flow electrocoagulation reactor.....	180

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Les relations disponibles dans la littérature liant les paramètres V_0 (m/h), n (L/g) aux indices de décantabilité des boues mL/g (d'après Zodi 2007)	50
Tableau I-2 : Les différents procédés d'EC et leurs technologies de séparation	57
Tableau II-1 : Caractéristiques de l'effluent textile utilisé.....	88
Tableau II-2 : Caractéristiques de l'effluent de papeterie utilisé.	89
Tableau II-3 : Caractéristiques d'effluent synthétique textile.....	90
Table III-1 : Physicochemical characteristics of the textile wastewater investigated.....	98
Table III-2 : Physicochemical characteristics of EC-treated wastewater with Al electrodes.	100
Table III-3 : Physicochemical characteristics of EC-treated wastewater with Fe electrodes.	100
Table IV-1 : Physicochemical characteristics of industrial effluent used for the study.	119
Table IV-2 : Factors and level of experimental design.	121
Table IV-3 : RSM design and its observed and predicted value.....	122
Table IV-4 : Analysis of variance (ANOVA) for the RSM model	122
Table V-1 : Characteristics of the paper mill effluent used in the experiments.....	133
Table VII-1 : Main characteristics of Direct Red 81	170
Table VII-2 : Physicochemical characteristics of the synthetic textile wastewater investigated	171

INTRODUCTION GENERALE

De par le monde, les flux de polluants sont devenus depuis bien longtemps plus importants que la capacité du milieu naturel à les éliminer. Ainsi, la gestion du cycle de l'eau dans sa globalité est essentielle pour un approvisionnement durable en eau. Une solution intégrée est nécessaire pour prendre en compte toutes les exigences et répondre à la demande mondiale en eau (WHO 2008). Ceci peut-être sera réalisé grâce à l'augmentation de la réutilisation de l'eau et du recyclage, comme indiqué dans la figure 1. Il y a partout nécessité de traiter les eaux usées industrielles ou domestiques quels que soient leurs niveaux de pollution.

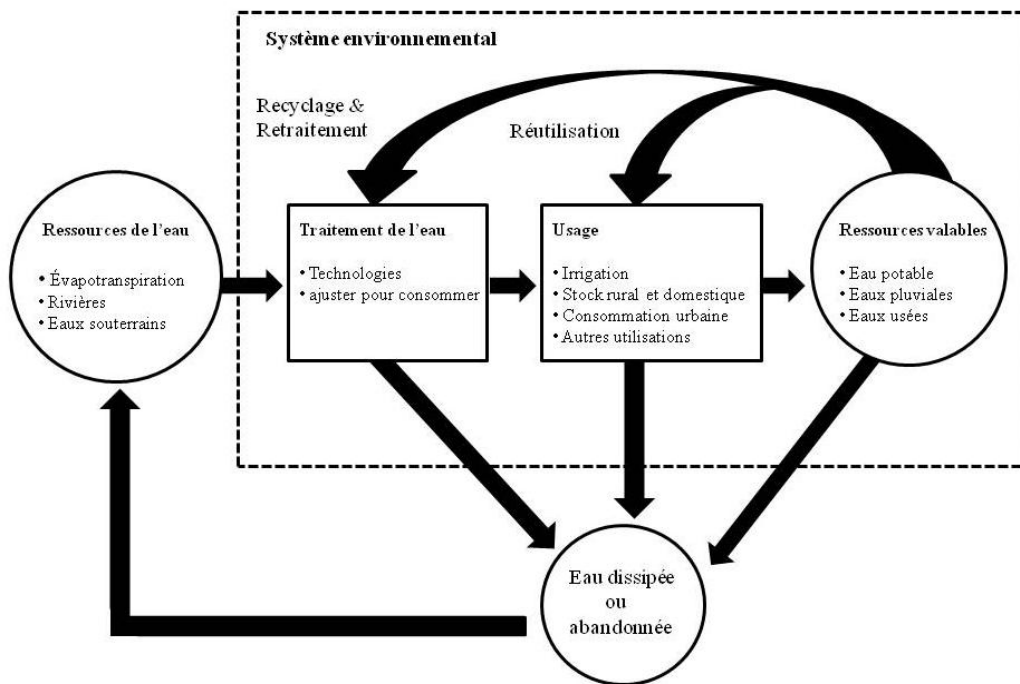


Figure 1 : Cycle de l'eau : usage et consommation (d'après Holt 2002).

Les eaux industrielles lorsqu'elles sont biodégradables sont en général traitées biologiquement, mais pour de nombreuses industries ceci est impossible notamment à cause de la non-biodégradabilité des polluants, de la toxicité envers les bactéries, de la variation importante de charge polluante au cours du temps, de la lenteur du traitement ou de la grande concentration du polluant (prétraitement, dilution). Cependant, les technologies de traitement des eaux industrielles doivent être en mesure de fonctionner sur une large gamme de polluants. De plus les petites technologies et celles de traitement délocalisé sont souvent préférables à un traitement centralisé. Le traitement centralisé nécessite des réseaux de transport coûteux tant du point de vue de l'investissement que du fonctionnement. De plus, le mélange d'eaux de qualités différentes diminue la capacité de l'épuration de l'ensemble. Ainsi, les petites installations locales de traitement d'eau sont nécessaires pour un grand nombre de pollutions industrielles. La coagulation chimique est une des techniques toujours fortement utilisées. Par contre, certains inconvénients sont induits par la présence de sels métalliques, l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues à disposer. Une alternative intéressante à ces procédés est l'électrocoagulation (EC) qui permet de former in situ un agent coagulant agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement

chargée. Ce traitement, qui semble également avoir des propriétés de désinfection, permet une diminution notable des pollutions organiques et minérales des effluents industriels.

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui utilise la dissolution des anodes lors de l'imposition du courant pour traiter les eaux usées riches en métaux, mais également en matière organique. En effet, les ions métalliques mis en solution lors du passage du courant se complexent pour former des hydroxydes, et ce sont ces composés qui jouent le rôle d'agents coagulants. Les hydroxydes réagissent avec les matières en suspension ainsi qu'avec certains composés dissous et permettent leur coagulation et la floculation de ces agglomérations de particules. Après traitement, l'effluent est décanté afin de séparer le liquide clair, qui pourra être recyclé pour un second traitement puis envoyé dans une station d'épuration biologique. En fonction des effluents et du traitement d'électrocoagulation, les boues décantent à des vitesses différentes.

L'électrocoagulation est une technologie à fort potentiel pour le traitement des eaux usées. Ce procédé est portable et a la capacité d'éliminer un large spectre de polluants (Ricordel et al. 2010). Les principaux mécanismes et les configurations idéales des réacteurs font aujourd'hui l'objet de débats dans la littérature scientifique. À l'heure actuelle, la conception du réacteur reste relativement empirique. Ces études ont toujours prouvé la viabilité de la technologie, mais à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu, un travail de recherche important semble encore nécessaire pour utiliser le procédé électrocoagulation au maximum de son potentiel. Cependant le procédé est particulièrement intéressant pour traiter des mélanges complexes comprenant une pollution organique, minérale, colorée et de métaux lourds (Meunier et al. 2009). Cette thèse vise à mieux comprendre les mécanismes d'élimination des polluants par l'électrocoagulation et plus particulièrement le couplage traitement électrochimique/séparation et l'abattement de pollution multiple. Nous avons choisi pour cette étude de travailler sur des effluents industriels typiques de Lorraine et plus spécifiquement des Vosges : les effluents textiles et les effluents de papeterie.

Afin de voir l'influence des mélanges complexes sur le traitement par électrocoagulation le premier effluent testé fut prélevé au sein du bassin primaire d'une station d'épuration qui traite un mélange issu de différentes usines textiles qui ne contient que les composants chimiques entrant dans le textile. Le traitement par électrocoagulation des effluents textiles est particulièrement efficace et économiquement raisonnable. Can et al. (2006), ont comparé l'EC à la coagulation chimique et la combinaison des deux sur un effluent textile. Ils ont montré l'intérêt de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation chimique. Le coût du traitement par coagulation chimique est plus élevé que celui par électrocoagulation seule et par le procédé combiné d'électrocoagulation avec l'ajout du chlorure de polyaluminium (EC-PAC). Même si les résultats de traitement par électrocoagulation sont assez variables d'un effluent textile à l'autre, la plupart des études confirment un abattement de plus de 80% de DCO, un bon traitement des matières inorganiques, des colorants, des matières en suspension et de la turbidité (Drogui et al. 2007). Ces différentes remarques nous ont encouragés à sélectionner

ce type d'effluent pour étudier de façon plus spécifique l'optimisation du processus global électrocoagulation/décantation.

Le deuxième effluent testé provient d'une industrie papetière qui produit du papier journal. Plusieurs procédés physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer la couleur des effluents des usines de papier, y compris la filtration rapide à travers le sol, l'ultrafiltration, l'échange d'ions, la chromatographie, la précipitation à la chaux, et l'adsorption sur charbon actif et des composés allophaniques. Toutefois, le problème reste sans solution idéale. Les précédents traitements ne sont pas totalement satisfaisants et l'effluent ainsi épuré reste coloré et trouble, et son niveau de DCO reste élevé, en raison de la présence des dérivés de la lignine qui persistent soit sous leur forme initiale soit sous une forme dégradée (Panizza et al. 2000). D'autre part, cet effluent de papeterie peut contenir parfois des traces d'arsenic, que le procédé biologique classique ne peut pas éliminer. Le procédé d'électrocoagulation sera ainsi étudié comme un traitement tertiaire après traitement biologique d'effluent d'une industrie papetière qui produit du papier journal.

Enfin, nous avons réalisé une étude sur les performances du couplage EC-décantation pour le traitement d'un effluent synthétique textile en réacteur continu. Ce dernier est composé de deux chambres, la cellule électrochimique suivie par une chambre de sédimentation. Les essais ont été effectués pour étudier l'influence de la densité de courant et du débit d'alimentation sur la réduction du colorant, de la DCO, des matières en suspension et de la turbidité. La formation des floccs et la consommation énergétique seront aussi analysées.

Nos résultats ont fait l'objet de cinq publications internationales. Elles constituent le corps de ce mémoire qui se structure ainsi :

- Le chapitre I présente une étude bibliographique du traitement des effluents industriels par l'électrocoagulation en mettant en évidence l'état de l'art de l'électrocoagulation et son histoire. Ce chapitre vise surtout à décrire l'ensemble des processus qui interviennent dans le procédé et les grandes conclusions de la littérature. Nous avons abordé le couplage EC-décantation et l'élimination de polluant en essayant éclaircir les points fondamentaux qu'il reste à résoudre afin de justifier notre choix scientifique. La bibliographie plus précise et plus détaillée sur l'avancement des récents travaux de recherche apparaît de façon plus spécifique dans les articles.
- Le chapitre II décrit le dispositif expérimental mis au point, les effluents industriels étudiés, les analyses effectuées et le détail des conditions opératoires choisies pour les expériences.

Les cinq chapitres suivants sont les publications issues de notre travail :

- Chapitre III : il s'agit d'un article publié dans *Separation and Purification Technology* qui détaille l'influence des paramètres de l'EC sur la cinétique de décantation de floc. L'objectif du troisième chapitre est d'étudier les mécanismes d'élimination concurrente, afin de quantifier la séparation des polluants et déterminer le rôle de la densité du courant, du temps du traitement et du pH, ainsi que l'élimination de polluants produits in situ par la

décantation. Le courant électrique appliqué a de nombreux effets, comprenant l'ajout de coagulant, le flux de production de bulles, et le degré de mélange. De toute évidence, ces aspects sont liés entre eux, et leur combinaison détermine la voie de l'élimination de polluants dominante et le taux d'élimination. L'évaluation de l'élimination des polluants et sa relation à l'électrocoagulation, sont discutées dans les sous-sections. Les résultats ont été utilisés pour comparer l'efficacité de différents modèles empiriques pour l'estimation de la vitesse de décantation des boues. Enfin, la décantabilité des floccs a été étudiée en termes d'indice de volume des boues pour déterminer les meilleures conditions d'exploitation du procédé. Ce problème n'avait pas ou très peu été abordé dans la littérature.

- Chapitre IV : il a pour objectif de proposer une première interprétation des résultats issus du chapitre III, il présente une optimisation statistique du couplage EC-décantation par la méthode de surface de réponse, publiée dans la revue *Desalination*. Cette méthode a été employée pour dériver un modèle statistique de l'effet des paramètres étudiés sur la DCO, la turbidité, l'efficacité d'élimination de floccs et la vitesse de décantation en optimisant les conditions de fonctionnement. Elle a permis d'identifier les conditions optimales de fonctionnement. Les effets de ces trois paramètres sur la vitesse de décantation seront discutés.

- Chapitre V : dans ce chapitre, à la différence de ce qui est généralement pratiqué, nous avons testé l'efficacité du procédé en tant que traitement tertiaire pour un effluent industriel d'une papeterie. Cet effluent est traité par boues activées ce qui réduit fortement sa charge polluante. Cependant, ce traitement biologique n'est pas totalement satisfaisant à lui seul car l'effluent ainsi épuré reste coloré et trouble, et son niveau de DCO est encore relativement élevé. De plus, cet effluent peut contenir de l'arsenic. Dans ce cas le procédé biologique est inefficace. L'effluent de papeterie sera traité par l'électrocoagulation et nous étudierons l'efficacité de l'EC pour éliminer les pollutions organiques et l'arsenic. Cet article a été publié dans *Separation and Purification Technology*.

- Chapitre VI : cette partie, tout en mettant en évidence la problématique de la consommation d'eaux contaminées en arsenic, discute de la modélisation d'élimination de l'arsenic par EC. La modélisation de l'abattement de la DCO nous permet d'avoir un modèle global dérivé de celui de la DCO pour éliminer l'arsenic. Cette partie a été publiée dans une revue de type « open Access » *Journal of Electrochemical Science and Engineering*.

- Chapitre VII : il sera consacré à l'étude des performances du couplage EC-décantation pour le traitement d'un effluent synthétique textile en réacteur continu. Ce dernier est composé de deux chambres, la cellule électrochimique suivi par une chambre de sédimentation. L'élimination d'un colorant rouge utilisé dans l'industrie textile et l'abattement de la DCO, turbidité et MES seront étudiés en optimisant les différents paramètres tels que le débit d'entrée et la densité de courant, et en discutant la formation des floccs et l'énergie spécifique consommée.

Une conclusion générale et les perspectives pour de futures recherches viendront clore ce manuscrit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

C

Can, O.T. Kobyas, M. Demiebas, E. Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.

D

Drogui, P. Asselin, M. Brar, S.K. Benmoussa, H. Blais, J.F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology* 61 (2007) 301-310.

H

Holt, P. Electrocoagulation: Unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process. Thèse de doctorat (2002), Université de Sidney.

M

Meunier, N. Drogui, P. Mercier, G. Blais, Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 110–116.

P

Panizza, M. Bocca, C. Cerisola, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* 34 (2000), 2601–2605.

R

Ricordel, C. Darchen, A. Hadjiev, D. Electrocoagulation–electroflotation as a surface water treatment for industrial uses. *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 342–347.

W

WHO. Guidelines for drinking-water quality, Third edition incorporating the first and second addenda, Volume 1 recommendations. World Health Organization (2008).

CHAPITRE I

Analyse Bibliographique

1. Le procédé d'électrocoagulation (EC)

1.1. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (Picard 2000) qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium (Holt 2002). En 1912, aux Etats-Unis, deux autres stations de traitement des eaux usées furent construites sur ce principe. Cependant, leur fonctionnement fut arrêté, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement biologique (Bennajah 2007). Au cours des années 1940, Stuart (1946) et Bonilla (1947) ont publié des études sur les processus électrochimiques du traitement de l'eau, mais leur publication ne semble pas avoir été motrice à cette époque. Ce n'est que plus tard, dans les années 1970 et 1980, que les recherches sur l'application de l'électrocoagulation pour le traitement de différents types d'eaux ont généré un intérêt notable. Le développement industriel du procédé d'électrocoagulation a cependant été freiné par le coût jugé trop élevé de l'investissement nécessaire et par la concurrence des procédés de traitement chimique, sans pour autant que son utilisation soit totalement écartée. L'électrocoagulation a commencé à regagner de l'importance à la fin du XXe siècle avec les progrès des procédés électrochimiques et la réglementation sur les rejets de plus en plus stricte (Khemis 2005), imposant d'étendre le spectre des solutions de traitement. Son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels utilisent maintenant l'électrocoagulation pour le traitement de leurs effluents. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Celle-ci a été démontrée sur divers polluants (Daneshvar et al. 2007, Petsriprasit et al. 2010, ...). Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. L'électrocoagulation est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), du Carbone Organique Total (COT), des Matières En Suspension (MES), des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses ; beaucoup d'autres effluents industriels variés ont été épurés avec succès (Moreno et al. 2007, a). Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est dû en partie aux coûts d'investissement et d'exploitation relativement moins élevés que pour les autres procédés (Yilmaz et al. 2007).

1.2. Principe du procédé d'électrocoagulation

Un réacteur d'électrocoagulation est composé d'une cellule électrochimique, dans laquelle une anode en métal sacrificiel (composé généralement de fer ou d'aluminium) est utilisée pour dépolluer l'eau en générant une dose de coagulant métallique. Le procédé

d'électrocoagulation crée, au sein de l'eau que l'on souhaite épurer, des floccs d'hydroxydes métalliques par électro-dissolution des anodes solubles (le fer et l'aluminium sont les matériaux les plus utilisés pour les anodes). Les floccs vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Lorsque l'on impose un courant continu entre l'anode et la cathode, un champ électrique se produit. Cela permet de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes, et facilite leur rencontre (Arslan-Alaton et al. 2008) et ainsi la coagulation – floculation. D'autre part, en utilisant les anodes de fer ou d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante pour la séparation. L'action directe du champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer les conditions d'une bonne coagulation-floculation. L'électrolyse de l'eau entraîne aussi la formation de petites bulles d'oxygène (en quantité très faible) mais surtout d'hydrogène (dont la taille moyenne est inférieure à 100 micromètres) (Essadki et al. 2007), à l'anode et à la cathode respectivement.

La séparation des phases est réalisée par flottation ou par décantation (Linares-Hernandez et al. 2007). En général la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique par un système de décantation (Gao et al. 2005). Il existe aussi certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même (Hansen et al. 2007) par des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation-flottation. Le principe général du procédé est présenté Figure I-1.

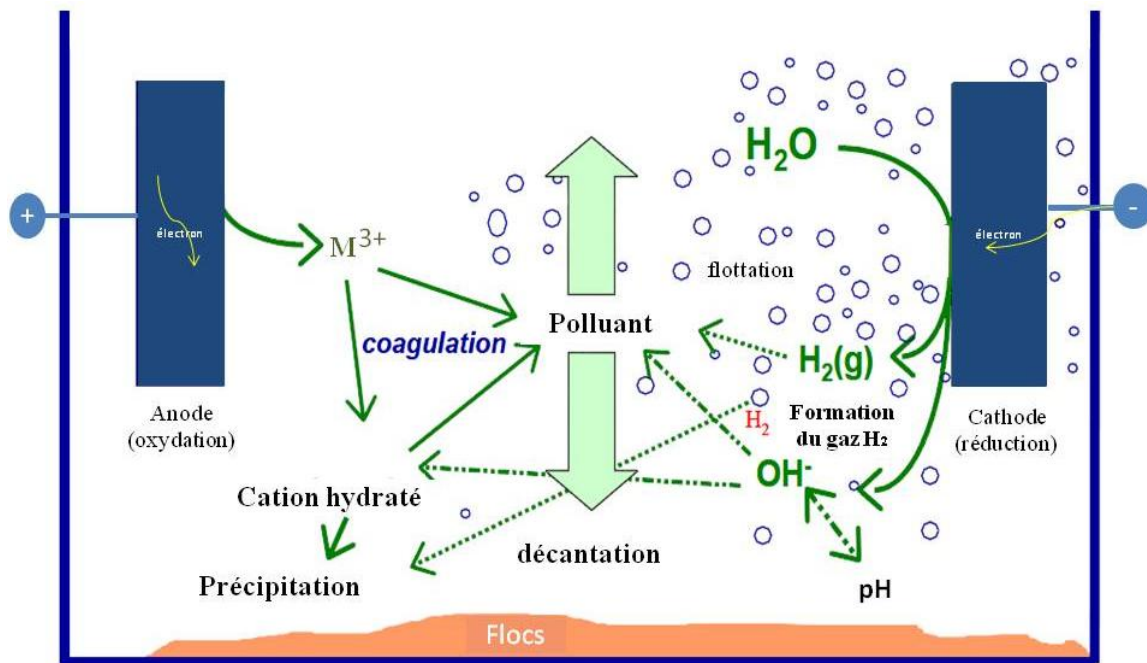


Figure I-1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.

Les différentes étapes sont les suivantes (Mollah et al. 2001):

-
- a) Formation de coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.
 - b) Déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et cassure des émulsions.
 - c) Agrégation des phases déstabilisées pour former des floes.

La figure I-1 montre le caractère complexe et interdépendant, des processus mis en œuvre lors de l'électrocoagulation. Le coagulant et ses produits d'hydrolyse peuvent avoir de nombreuses interactions avec le polluant, ainsi qu'avec d'autres espèces ioniques et les bulles du gaz électrolytique. Ces interactions sont toujours insuffisamment comprises et assez mal quantifiées. Une approche scientifique centrée sur la compréhension des mécanismes est nécessaire pour aller plus loin dans l'amélioration du procédé d'électrocoagulation.

Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. Il est possible d'identifier trois processus : le processus électrochimique, la coagulation et la phase de séparation (par flottation ou décantation). Ces trois processus ne sont pas tout à fait indépendants, et peuvent interagir (Holt 2002). Le fait que ces processus sont difficiles à étudier séparément dans un réacteur opérationnel explique partiellement l'absence d'une compréhension détaillée du traitement par l'électrocoagulation. La contribution de ces différents processus peut être conceptualisée grâce à un diagramme de Venn (Figure I-2). Des chercheurs ont déjà adopté une approche plutôt empirique pour la compréhension du traitement par électrocoagulation (Abuzaid et al. 1998; Chen et al. 2000). Ils ont aussi validé la capacité de cette technologie à l'élimination de polluants, mais n'ont pas réussi à extraire (et à quantifier) les principaux mécanismes conduisant à l'abattement. Cela s'est traduit par la proposition de nombreux systèmes d'électrocoagulation conçus et exploités pour traiter et éliminer les polluants d'un effluent spécifique. Ce chapitre décrit les bases de chaque processus intervenant dans le fonctionnement global de l'électrocoagulation.

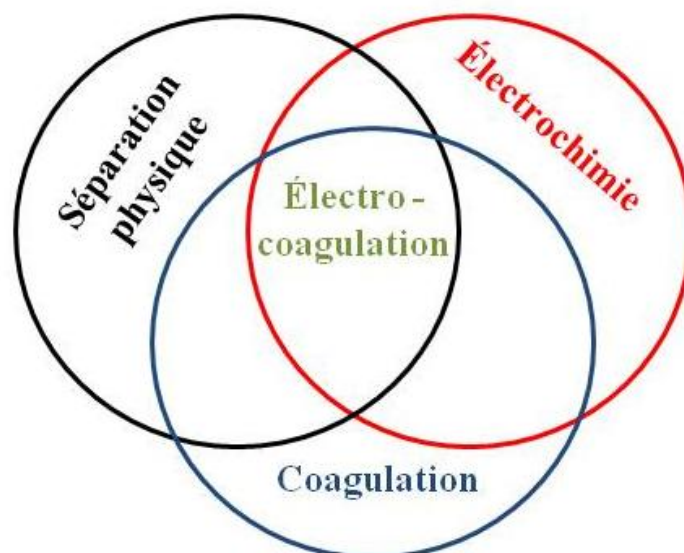


Figure I- 2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'électrocoagulation (d'après Emamjomeh et al. 2009, a)

1.3. Réactions électrochimiques aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Il est nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

A l'anode se produit l'oxydation et le passage du métal de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :

- Anode en aluminium : $Al_{(s)} \rightarrow Al_{(aq)}^{3+} + 3e^{-}$
- Anode en fer : $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$

Les ions ferreux précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissous dans l'eau, ou à la surface de l'anode :

- $2Fe_{(aq)}^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe_{(aq)}^{3+} + 2OH^{-}$
- $Fe_{(aq)}^{2+} \rightarrow Fe_{(aq)}^{3+} + e^{-}$

Du fait du potentiel standard très négatif du couple Al/Al^{3+} , l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions catalyseurs tels que les chlorures (Zongo 2009).

- $Al + 3H_2O \rightarrow Al^{3+} + 3OH^{-} + 3/2H_2$

A la cathode, l'électrolyse de l'eau se produit. Dans le cas d'un milieu acide, on a les réactions suivantes :

- $2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$
- $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}$

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques (Yilmaz et al. 2005). On peut distinguer:

- Les mono complexes tel que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_4^{-}$.
- Les polycomplexes tel que $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^{+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$.
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, Al_2O_3 .
- Les polymères $nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$ (Can et al. 2006).

Dans le cas du fer, on a les complexes tels que $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^{-}$, $FeO(OH)$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$ (Solak et al. 2009). Ces espèces complexes

jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables. Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation de gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, dont le diamètre est estimé à environ 10 à 100 μm (Essadki et al. 2007), et qui contribuent à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant-polluant) et favorisent leur flottation. Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours s'intéressent peu aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu (Kilonzo et al. 2006).

1.3.1. Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont l'oxydation du métal à l'anode, et la réduction de l'eau à la cathode, il est possible de déterminer la quantité de matière produite et consommée lors d'une réaction électrochimique qui se calcule par la loi de Faraday, et qui est fonction de la durée de l'opération t et de l'intensité du courant I .

$$\bullet \quad m = \frac{I \cdot t \cdot M}{V_e \cdot F}$$

où M est la masse molaire de l'espèce considérée, V_e est le nombre d'électrons et F est nombre de faraday. La loi de Faraday est utilisée pour relier l'intensité du courant I à la masse m de matériaux générés à l'intérieur du réacteur, ce qui donne une estimation théorique de la quantité du métal dissous dans la solution. Cette relation suppose que les électrons échangés ont uniquement servi à la réaction considérée. Une partie du courant imposé peut cependant être utilisée par des réactions secondaires, d'où la notion de rendement faradique. Il se détermine par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de B sur la quantité d'électricité réellement nécessaire pour produire ou consommer une mole de B . Le rendement faradique est donné par :

$$\bullet \quad \varnothing = \frac{V_e \cdot F \cdot m_B}{Q \cdot M_B}$$

où Q la charge électrique et m_B la masse de l'espèce B formée. Le rendement faradique peut souvent être supérieur à l'unité en raison de la dissolution chimique du métal.

1.3.2. Chimie de l'aluminium et du fer

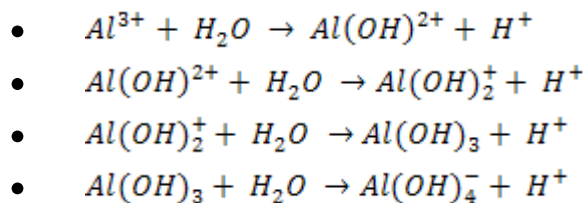
1.3.2.1. Aluminium

L'aluminium est utilisé le plus souvent sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments ajoutés. Selon l'élément ajouté, on

trouve sept familles d'alliages d'aluminium. L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde Al_2O_3 protecteur. La formation de ce protecteur empêche l'aluminium pur de réagir avec l'eau, l'utilisation des alliages limite ce phénomène. L'aluminium peut être attaqué par les acides minéraux. Plus l'acide est concentré, plus la dissolution est rapide. Il se dissout aussi dans les solutions aqueuses alcalines. En milieu aqueux acide, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais on écrit Al^{3+} pour simplifier l'écriture. L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les ions hydroxydes proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires, les réactions de Al^{3+} sont résumées comme suit :



Sur la base de ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH, figure I-3. Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E pour les réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique (Zongo 2009).

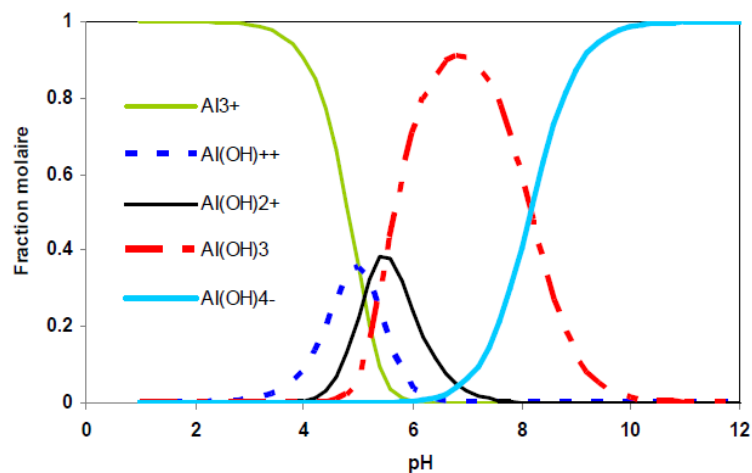


Figure I-3 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) (Zongo 2009)

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien deux espèces solides. Pour l'aluminium, les espèces solides sont Al, Al_2O_3 hydraté, Al_2O_3 anhydre et $Al(OH)_3$; les

espèces ioniques mettent en jeu Al^{3+} et AlO_2^- ainsi que les réactions d'oxydation de l'aluminium permettent d'établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (figure I-4). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé (zone III, figure I-4) en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

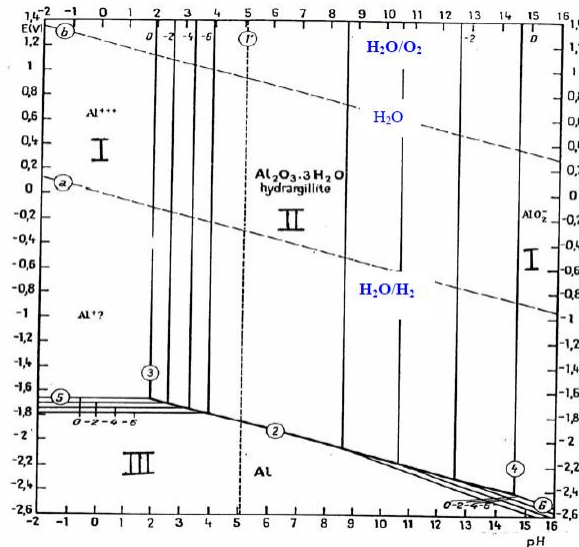
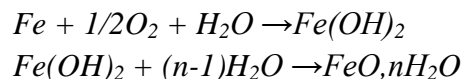


Figure I-4 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Zongo 2009 et Bensadok 2007)

1.3.2.2. Fer

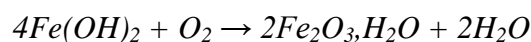
Tout comme l'aluminium la plupart des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par coulage et éventuellement trempe, ce qui leur confère une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes (Moreno et al. 2007, b) :

- L'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux. L'oxydation du fer en présence d'eau forme dans un premier temps l'hydroxyde ferreux, puis toujours en présence d'eau donne l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes :



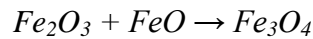
Les sels ferreux ont une couleur verte mais du fait de la présence de l'oxygène, l'oxyde prend une couleur très sombre à cause de la présence de fer trivalent.

- L'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique. A la surface extérieure soumise aussi à la corrosion, l'exposition à l'air par la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique selon la réaction suivante :



Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge-brune, pouvant parfois être très sombre. Il existe plusieurs formes d'oxydes ferriques, non magnétique α - Fe_2O_3 ou magnétique δ - Fe_2O_3 .

- L'oxyde magnétique hydraté ferreux-ferrique (magnétite). La magnétite de fer est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique qui forme une couche protectrice de couleur noire. Elle peut être représentée comme résultant de la réaction :

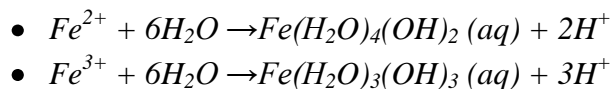


Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. Certaines de ces réactions se déroulent pendant l'électrocoagulation. La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH (figure I-5), de la composition de la solution en présence de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré d'hydratation. Observant les différentes réactions et les polluants à éliminer, Zongo 2009 a remarqué une certaine similarité entre la rouille verte (qui est un mélange d'oxydes de fer II et de fer III dont la formation est un des facteurs conduisant à l'élimination des polluants par le fer) et l'électrocoagulation. Au niveau des électrodes, nous avons les réactions suivantes :

- Génération des ions métalliques à l'anode :



- Hydrolyse des ions métalliques et génération des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes. Cela a été souvent étudié et expliqué lors d'études de la coagulation pour le traitement des eaux. Les réactions sont les suivantes :



- Electrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui crée des bulles du gaz qui sont à l'origine de la flottation des floccs.

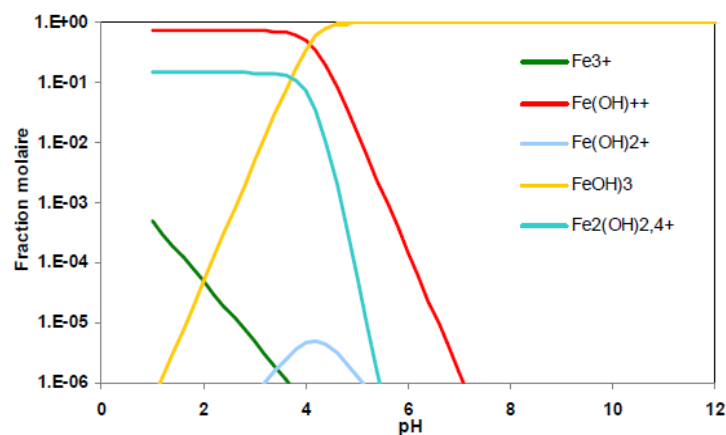
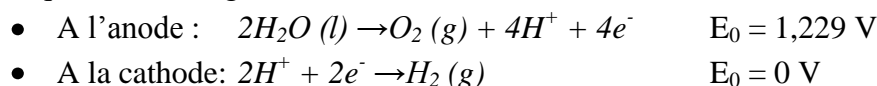


Figure I-5 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents (Zongo 2009)

Le dégagement d'oxygène à l'anode n'est pas responsable de l'oxydation du fer. La formation des oxydes provient de la déshydratation des hydroxydes de fer et la formation de la rouille qui se passe à la surface de la boue en flottation (Zongo 2009).

Les figures I-3 et I-6 montrent que pour l'aluminium, la forme neutre $\text{Al}(\text{OH})_3$ ne représente qu'une fraction des différentes formes hydroxydes, et ainsi, il existe toujours pour ce métal une certaine solubilité, quel que soit le pH du milieu. Pour le fer, les choses sont très différentes et les espèces solubles ne sont théoriquement plus présentes au-delà de pH 6 (figures I-5 et I-7). La figure I-8 donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix.

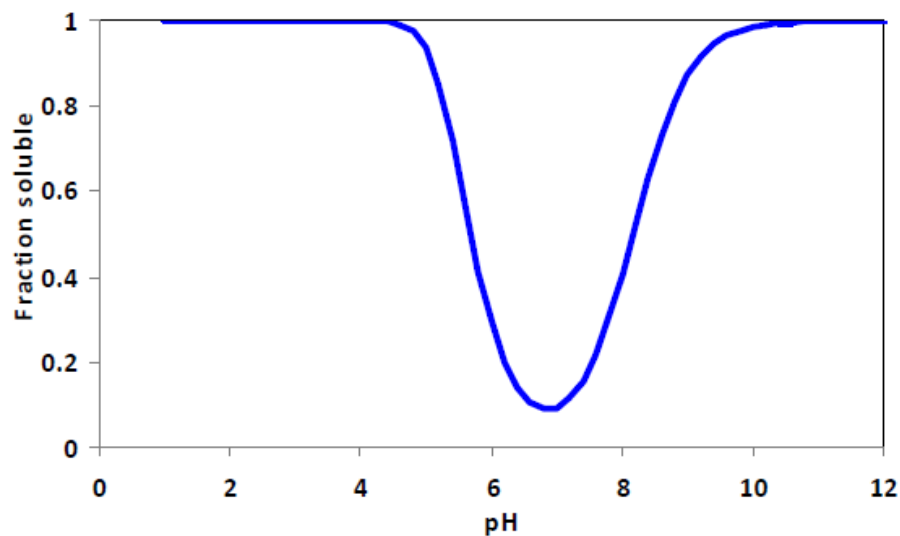


Figure I-6 : Fraction soluble des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH (Zongo 2009)

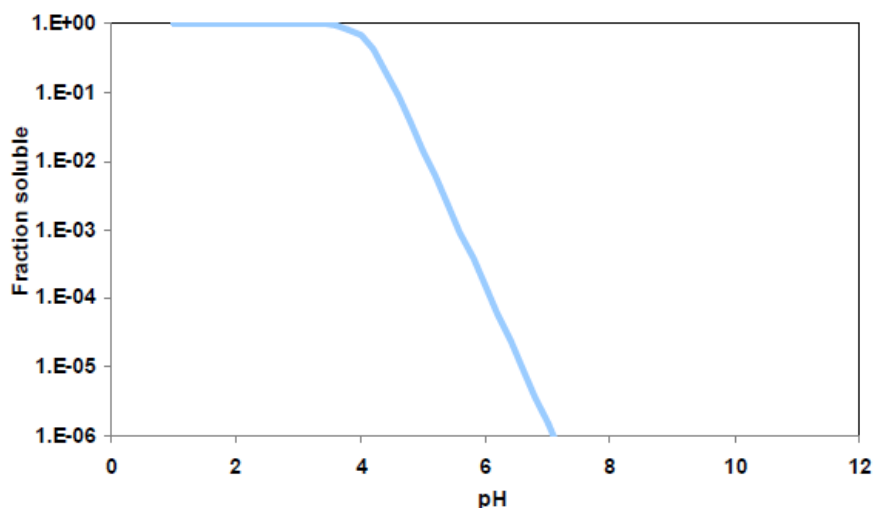


Figure I-7 : Fraction soluble des hydroxydes de fer en fonction du pH (Concentration totale de fer $[\text{Fe}_T]$ prise égale à 10^{-2}) (Zongo 2009)

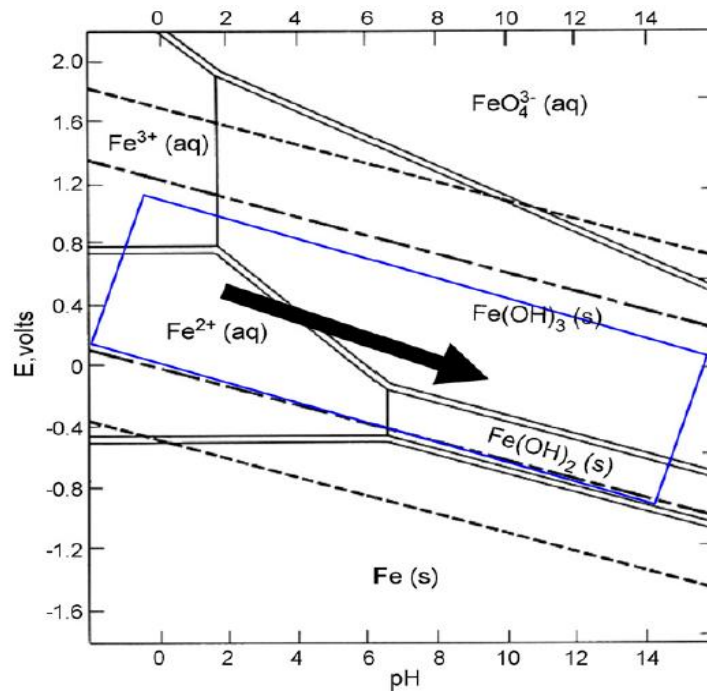


Figure I-8 : Diagramme de Pourbaix du fer (Monero-Casillas et al. 2007)

1.4. Coagulation-floculation

La coagulation est définie comme étant l'étape de déstabilisation des substances colloïdales de nature minérale et organique. Elle est réalisée en deux étapes, en premier la neutralisation des charges électrostatiques à la surface des particules de polluant par adsorption des ions. Cette étape est importante du fait qu'elle diminue le potentiel zêta des particules. Dans un deuxième temps, les hydroxydes métalliques s'adsorbent à leur tour à la surface des particules. Les colloïdes s'agglomèrent en micro-flocs et la taille des particules augmente. La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation, ou flottation. C'est donc un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique (Larue et al. 2003). Il est donc impossible que certaines particules, notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée, décantent naturellement de par leurs charges de surface et leur très faible taille. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faut assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle permet aussi d'expliquer comment les colloïdes sont traités par coagulation.

1.4.1. But et théorie

Les colloïdes sont des particules qui ne décantent pas naturellement de taille entre 2 nanomètre et 2 μm , en raison de leur grande surface spécifique et de leur très faible différence de densité par rapport à la phase continue (eau). Les colloïdes sont soumis à des forces d'attraction (de Van der Waals) et à des forces de répulsion électrostatique. Ils sont généralement chargés négativement à $\text{pH} > 3-4$. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute (ou éventuellement ajoutés) sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Lorsque la surface du solide, chargée électriquement se trouve au contact d'une solution aqueuse d'électrolytes, les ions de cette solution sont affectés par un champ de forces électrostatiques : les ions chargés de même signe que la paroi du solide sont repoussés par celle-ci, les autres étant attirés. Il va finalement s'établir une distribution spatiale constituant une double couche ionique à l'interface solide-liquide. Elle est assimilable à un condensateur moléculaire dont une partie est une armature formée d'ions adhérant fortement à la paroi (partie fixe), tandis que l'autre partie constituée d'un nuage d'ions diffus est mobile (couche diffuse). Le concept de la double couche ionique a permis d'exprimer dans la pratique l'importance des forces répulsives de nature électrostatique par la mesure du potentiel électrocinétique de Freundlich ou potentiel zêta, qui renseigne sur la charge électrique superficielle des colloïdes (figure I-9).

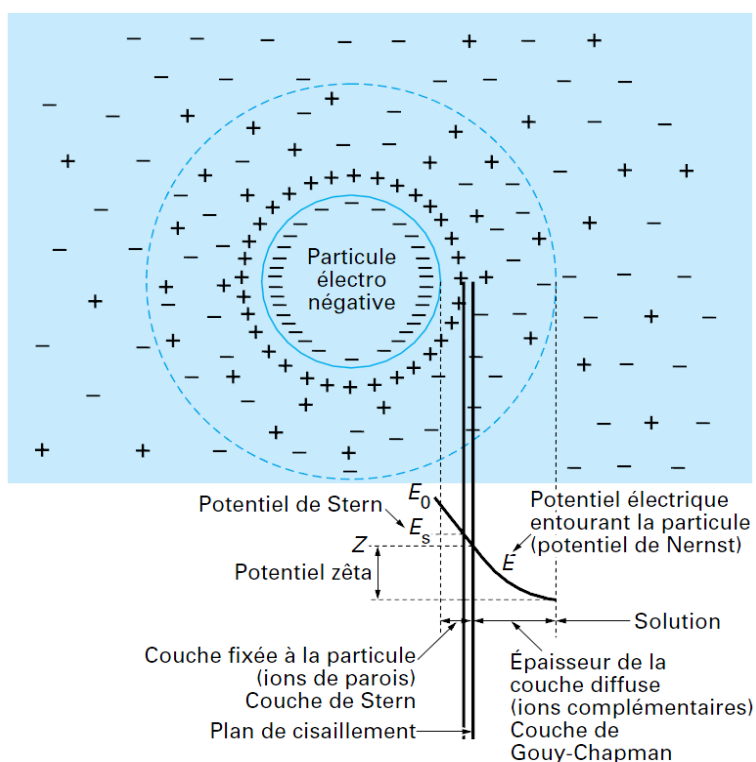


Figure I-9: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électro-négative (d'après Godart 2000)

Comme souligné précédemment, les particules colloïdes sont soumises à deux types de force de direction opposée : d'une part la force d'attraction de Van der Waals, liée à la surface

spécifique et à la masse des colloïdes, ainsi qu'à la nature du milieu, d'autre part la force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (pZ). Il en résulte que les colloïdes sont chargés négativement dans la plupart des effluents aqueux. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels : (i) le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ; (ii) le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique. Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde, mais il est malheureusement non mesurable par des méthodes simples. Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse (Kiliç et al. 2010). La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern ; les charges positives de l'ion métallique neutralisant les charges négatives du colloïde, ce qui correspond à l'annulation du potentiel zêta. Les particules peuvent alors se rassembler sous l'effet des forces attractives de Van der Waals et il se produit une précipitation simultanée et conjointe, sous forme d'un gel d'hydroxyde de certains ions multivalent, qui adsorbe le colloïde naturel coagulé. Ce gel amorphe se présente sous la forme de flocons que l'on va ensuite s'efforcer de faire grossir progressivement (floculation) pour le séparer efficacement de l'eau dans les phases ultérieures de décantation. L'ensemble de ces flocons est appelé le floc. La coagulation est optimale pour une introduction de charges électriques positives correspondant à l'annulation du potentiel zêta, potentiel que l'on mesure en observant la vitesse de déplacement des particules colloïdales sous l'action d'un champ électrique dans un appareil d'électrophorèse dit zêta-mètre. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes, ainsi il faudra que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé. Ainsi, pour être efficace, la coagulation demande une dispersion immédiate du coagulant dans l'eau, afin que les charges électriques des particules colloïdales soient déchargées uniformément ; à cet effet, on utilise soit des mélangeurs statiques mis en place à l'intérieur d'une tuyauterie (système hélicoïdal, diaphragme, cône...) qui créent une turbulence suffisante pour permettre la diffusion instantanée du coagulant, soit des mélangeurs rapides qui comportent un agitateur. L'efficacité du traitement dépend du pH. Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal). Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7,4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer. La quantité de coagulants à ajouter peut être optimisée par une étude du potentiel zêta, le traitement idéal correspondant à un potentiel zêta de zéro. Pour rendre le traitement plus efficace, certains adjuvants tels que des polysaccharides contribuant à former des flocons résistants de plus grand diamètre sont utilisés.

1.4.2. Comparaison entre la floculation-coagulation chimique et l'EC

La coagulation chimique ou la floculation/coagulation chimique a souvent été opposée à l'électrocoagulation pour justifier le choix de l'une ou de l'autre. Toute coagulation est l'agrégation des particules colloïdales résultant d'une diminution de la charge statique surfacique ou/et de la création d'une liaison inter-particules, conduisant ainsi à un pontage des particules. Quand cela se fait par l'ajout de produits chimiques, on parle de coagulation chimique. L'électrocoagulation se base sur une production in situ de cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Ces agrégats produits peuvent être ensuite éliminés par décantation, filtration ou sédimentation. Malgré leur ressemblance, le procédé d'électrocoagulation et la coagulation chimique diffèrent tant sur la mise en œuvre pratique que sur les processus mis en jeu. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre. De plus, la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation, facilite la migration des espèces chargées et leur adsorption sur les particules polluantes. En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique, pour dissoudre l'anode sacrificielle, dans le dégagement d'hydrogène et par effet Joule dans la solution. On distingue de plus la coagulation-floculation par des électrolytes, de la coagulation-floculation par des polyélectrolytes.

- Coagulation-floculation par des électrolytes : les sels les plus utilisés dans le traitement des eaux sont les sels de fer et d'aluminium. Ces sels, électrolytes forts, fournissent, par dissociation dans la solution, des cations trivalents à fort pouvoir déstabilisant. Certains électrolytes peuvent agir, par réaction ou adsorption chimique, avec les composés de la surface des particules et modifient de façon irréversible la charge particulaire. Si la quantité d'ions adsorbés est plus élevée que le nombre de sites à la surface, on assiste à une re-stabilisation due à l'inversement de la charge.

- Coagulation floculation par des polyélectrolytes : dans ce cas, le coagulant est un polyélectrolyte. C'est donc un cas particulier de coagulation par adsorption, où l'un des groupes fonctionnels du polymère peut s'adsorber à la surface de la particule alors que le reste de la chaîne est momentanément libre. L'autre groupe fonctionnel peut à son tour s'adsorber sur une ou plusieurs autres particules : c'est la coagulation par pontage.

1.5. Séparation liquide-solide

La séparation des polluants est le principal objectif de l'électrocoagulation ; on transfère une pollution diluée dans un liquide, vers une pollution concentrée dans un solide. La combinaison des processus physico-chimiques qui se produisent au sein d'un réacteur d'électrocoagulation donne l'avantage au mécanisme de séparation dominant. Il en existe deux principaux, qui séparent les polluants de l'eau claire : la décantation et la flottation (qui dépendent tous deux de la force de gravité). Du point de vue de la recherche, l'étape d'électrocoagulation a été rarement combinée avec les technologies de séparation, telles que

la flottation à l'air dissous (Pouet et al. 1995), l'électroflottation (Merzouk et al. 2009, a), ou la décantation (Allegre et al. 2004). Lorsqu'elle est réalisée la séparation des polluants est soit directement intégrée dans la conception du réacteur, soit réalisée dans un élément distinct en aval de l'unité électrochimique (Holt et al. 2002). Les technologies de séparation ont deux objectifs; faire la séparation liquide-solide, puis éliminer les boues formées sur lesquelles les polluants sont adsorbés. Dans la littérature scientifique, ces deux technologies de séparation ont été très peu abordées, la séparation des phases est en général réalisée à l'échelle du laboratoire dans le simple but d'obtenir un liquide clair pour réaliser les dosages des différents polluants résiduels comme par exemple dans les travaux de Emamjomeh et al. (2009, b), Wang et al. (2009) et Kobya et al. (2006).

1.5.1. Flottation

La flottation est un procédé de séparation solide-liquide qui s'applique à de petites particules de faible masse volumique. Dans la technique de flottation, on agit indirectement sur la différence de densité entre les phases. On génère au sein du liquide des bulles d'air, qui au cours de leur ascension à travers la phase aqueuse, interagissent avec les particules en suspension. L'effet de séparation est obtenu par association d'une particule solide et d'une ou plusieurs bulles d'air qui forment un complexe bulle-particule ayant comme conséquence de diminuer la densité apparente de la particule solide et par conséquent de la faire flotter, conformément à la loi de Stokes modifiée par Hadamard (Raymond 1990). La séparation par flottation a été en premier lieu développée dans l'industrie minière, l'idée est ensuite venue d'appliquer ce procédé au traitement des eaux (Merzouk 2009). Il y a différents procédés de flottation :

- La flottation est dite naturelle si la différence de masse volumique entre les particules solides et le liquide est naturellement suffisante pour une séparation. La flottation concerne des particules liquides ou solides de densité réelle inférieure à celle de l'eau, de diamètre suffisamment important pour que leurs forces de répulsion entre elles soient négligeables. La flottation est dite assistée s'il y a mise en œuvre de moyens extérieurs pour améliorer la séparation des particules naturellement flottables. La vitesse de séparation des phases peut être augmentée par une insufflation directe d'air au sein de la masse liquide sous forme de bulles de quelques millimètres de diamètre.

- La flottation mécanique s'applique pour la séparation et la concentration des pulpes de minerais, il s'agit de minerai broyé, de taille souvent inférieure à 0,2 mm. Ce procédé demande beaucoup d'énergie. Elle est mise en œuvre dans des flottateurs à air dispersé et consiste à disperser des bulles d'air de 0,1 à 2 mm de diamètre dans le flottateur. La formation des bulles d'air peut avoir plusieurs origines, soit provenir d'un milieu poreux qui diffuse directement l'air dans la masse liquide, soit être générée par un système mécanique ; système rotor/stator ou hydroéjecteur.

- La flottation à microbulles se subdivise en deux catégories de procédés : d'une part la flottation à air dissous (FAD) qui consiste à saturer l'eau en air sous pression de 3 à 7 bar et à détendre ensuite brutalement pour provoquer l'apparition spontanée de bulles d'air très fines

et très nombreuses (Bennajah 2007). Ces microbulles, mélangées aux matières en suspension préalablement conditionnées ou floculées dans l'eau à traiter, provoquent leur flottation. D'autre part l'électroflottation : technologie de séparation qui utilise la génération électrolytique de gaz pour enlever les matières hydrophobes et particulaires d'une suspension aqueuse. Elle est semblable à la flottation à air dissous (FAD), qui se fonde sur la production des fines bulles pour faire flotter les particules en suspension, sauf que dans ce cas, les bulles de gaz sont produites par l'électrolyse de l'eau.

Comme exemples d'utilisation de la technologie de séparation par flottation après l'électrocoagulation, on peut citer Bennajah 2007, qui a travaillé sur le traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift (gaz-siphon). L'objectif de son travail de recherche est d'analyser les potentialités des réacteurs airlift pour réaliser des unités d'électrocoagulation. Ces réacteurs airlift constituent un cas particulier des colonnes à bulles, dans lesquelles une différence de densité (taux de vide ou rétention gazeuse) entre deux compartiments (nommés communément riser et downcomer) conduit à une circulation du liquide à travers ces deux sections sans aucune agitation mécanique. Ces réacteurs sont largement utilisés dans les industries des procédés pour réaliser des réactions chimiques et biochimiques moyennement lentes. Cependant, le réacteur airlift n'a jamais été testé pour mettre en œuvre un procédé d'électrocoagulation. Merzouk 2009 a travaillé sur le traitement des eaux usées industrielles par électrocoagulation/électroflottation. L'objectif de son travail de recherche est de mieux connaître les capacités et les limites du procédé d'électrocoagulation/électroflottation et d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques et électrochimiques mis en jeu dans le traitement de la pollution. Les principales différences entre cette flottation électrolytique et les techniques de flottation plus conventionnelles sont la méthode de production de bulles et la taille des bulles qui en résultent. L'expertise des autres techniques de flottation, y compris électroflottation, flottation à air dissous de (FAD) et réacteurs air-lift, peut être employée pour comprendre le processus de flottation dans les réacteurs de l'électrocoagulation. Dans les deux cas, réacteur continu ou discontinu, l'électrochimie détermine le taux et le type de la production des bulles. Un des principaux avantages de la flottation par les gaz d'électrolyse est la petite taille des bulles d'hydrogène produites au niveau des électrodes (Belongia et al, 1999). Pour de tels systèmes, Matteson et al. (1995) a étudié l'interaction des bulles de gaz avec le matériel polluant agrégé en montrant que les bulles d'électrolyse sont généralement de petite taille (moins de 50 μm de diamètre) présentes en faible concentration. Elles modifient la structure des flocs et donc leur capacité à flotter ou décanter. Pour un volume de gaz donné, des bulles de plus petits diamètres donnent à la fois une plus grande surface et un plus grand nombre de bulles, qui augmentent ainsi la probabilité de collision et la capacité à éliminer les fines particules polluantes. En outre, comme indiqué, les bulles d'hydrogène renforcent le mélange dans la solution, ce qui augmente la probabilité de contact efficace entre le coagulant et les particules polluantes. La taille relativement faible des bulles permet d'avoir une probabilité de collision avec les fines particules polluantes élevée et donc une meilleure capacité d'élimination (Matteson et al. 1995). L'électroflottation a deux avantages principaux qui la différencient des autres techniques de flottation ; elle produit des bulles très fines et dispersées. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles. De plus, en variant la

densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration de bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules. D'ailleurs, l'augmentation de la densité du courant, n'augmente pas seulement la densité de bulles, mais change aussi le comportement hydrodynamique du réacteur et le degré de mélange. Des forces de cisaillement élevées induites par le mélange ou l'agitation magnétique dans le réacteur discontinu peuvent endommager et briser les floes, et ainsi réduire l'efficacité de l'élimination des polluants.

1.5.1.1. Conditions nécessaires pour la flottation

La flottation est un procédé physico-chimique complexe par le nombre important de paramètres qui peuvent influencer sa performance. Ces paramètres peuvent être classifiés de façon grossière selon leur nature physique ou chimique. Les bulles jouent un rôle crucial dans la séparation des solides de la phase liquide. La taille des bulles est intimement liée au processus de séparation (Gregory 1998). Cette taille est donc un des principaux paramètres physiques influençant l'efficacité de la flottation. Pour assurer la flottation, il faut respecter les trois conditions suivantes :

- formation des bulles gazeuses dans le milieu liquide, assurer un contact bulle-particule suffisant du point de vue temps, durée de contact et celle de séjour des eaux dans l'installation,
- assurer une forte liaison entre les particules et les bulles pour garder longtemps l'agrégat obtenu.
- Le temps d'existence de cet agrégat doit être supérieur à la somme du temps de flottation et du temps d'accumulation des agrégats à la surface du liquide.

L'efficacité de cette liaison est évaluée par la mesure de l'angle de mouillage θ entre la bulle et la particule (Merzouk 2009). Si $\theta = 0^\circ$, le mouillage du solide par le liquide est total, l'adhérence solide-gaz est impossible. Si $\theta = 180^\circ$, le mouillage du solide par le liquide est nul, le contact solide-gaz est optimal. En fait, il s'agit d'un cas limite qui n'existe jamais dans la pratique. Car aucun liquide ne donne un angle θ plus grand que 110° (cas du mercure). La valeur de l'angle θ montre l'hydrophobie ou l'hydrophilie des particules en suspension (Brandon et al. 1985). Si $\theta > 90^\circ$, les particules sont hydrophobes et flottent assez bien. Si $\theta < 90^\circ$, les particules sont hydrophiles et flottent mal. Lors de l'adhérence d'une bulle à un solide, la bulle déplace de l'eau. On passe donc de l'état initial où il existe une interface SL et donc une énergie de mouillage W_1 , à l'état final où il existe deux interfaces et donc une nouvelle répartition de l'énergie de surface W_2 .

- $W_1 = \omega \cdot \gamma_{SL}$ (avec ω , la surface de contact)
- $W_2 = \omega \cdot \gamma_{LG} + \omega \cdot \gamma_{SG}$

Lors de l'insertion de la bulle, W_1 est une énergie potentielle qui disparaît, alors que W_2 apparaît. La résultante vaut donc : $W = W_2 - W_1$ et pour une surface unitaire ($\omega=1$), il reste $W_{SL} = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ qui est l'équation de Dupré. D'où γ_{LG} la tension superficielle de l'eau

(dyn/cm), γ_{SG} la tension superficielle de la particule solide et γ_{SL} tension interfaciale liquide-solide.

L'objectif est donc de minimiser cette énergie. L'équation de Young-Dupré est donnée par la formule suivante :

- $W_{SL} = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta)$

Cette équation ne contient pas γ_{SG} et γ_{SL} qui sont difficiles à mesurer. Elle montre que W_{SL} diminue si γ_{LG} diminue et θ augmente. Des études ont montré que des bulles de diamètre assez faible peuvent faire flotter même les particules hydrophiles avec un angle $\theta = 1^\circ$ à 2° (Brandon et al. 1985).

1.5.1.2. Formation du complexe bulle-particule

Deux principaux facteurs influencent considérablement le processus de la flottation (Dai et al. 2000) ; la probabilité de rencontre bulle-particule, et l'aptitude des bulles gazeuses à se fixer sur les particules. La probabilité de rencontre bulle-particule P dépend en général :

- Du nombre de bulles N rapporté à l'unité de volume du liquide à épurer ou par rapport à l'unité de masse de particules à éliminer. Ce nombre est déterminé par :

$$N = K_n \left(\frac{1}{d_d} \right)^3$$

d_d : diamètre des bulles (μm);

K_n : coefficient de proportionnalité entre le nombre de bulles et le volume de gaz mis en œuvre dans la flottation.

- De la section de captage S , de chaque bulle sur laquelle passe l'action réciproque d'accrochage entre la bulle et la particule pendant le processus de flottation. Elle est égale à :

$$S = K_d \cdot d_d^2$$

K_d : coefficient de proportionnalité entre le diamètre de la bulle et la section de captage.

- Du temps de séjour des bulles et des particules dans l'appareil de formation des agrégats (sec). Il est fonction inverse de la vitesse de flottation des bulles

$$T = K_z \left(\frac{1}{d_d} \right)^2$$

K_z : coefficient de proportionnalité entre la distance parcourue par les bulles et leur vitesse de flottation.

- De la turbulence qui règne dans le milieu liquide. Si celle-ci est constante et les conditions de la flottation sont stables, la probabilité de rencontre bulle-particule est une fonction des paramètres N , S et T

$$P = N \cdot S \cdot T$$

Après transformation, on obtient : $P = K \left(\frac{1}{d_d} \right)^3$;

Avec : $K = K_n \cdot K_d \cdot K_z$ le coefficient de la flottation.

Cette équation obtenue montre que la probabilité de rencontre entre la bulle et la particule est inversement proportionnelle au diamètre des bulles. Plus elles sont fines, plus la probabilité est grande. L'augmentation de P peut être assurée par la formation des bulles gazeuses aussi petites que possible ; et par la formation de conditions préalables de rencontre par l'augmentation de K . La valeur de K est plus grande pour les particules hydrophobes. Les particules huileuses, les produits pétroliers, les graisses et autres, sur lesquelles est formée la couche de matières tensioactives toujours présentes dans les eaux à épurer.

1.5.2. Décantation

Le but de cette partie est de faire le point sur la connaissance des processus mis en jeu lors de la décantation des boues après le traitement par EC. Par définition la décantation est la séparation par gravité de deux phases non miscibles dont une au moins est liquide ; dans notre cas, il s'agit de la séparation des floes solides produits par EC, de la phase liquide aqueuse. Ce processus est gouverné par la concentration en solide et la tendance des particules à la cohésion. Les particules en suspension peuvent décanter dans un des quatre modes de sédimentation répertoriés. Les relations entre la concentration et la floculation des particules et les quatre modes de sédimentation sont présentées en figure I-10.

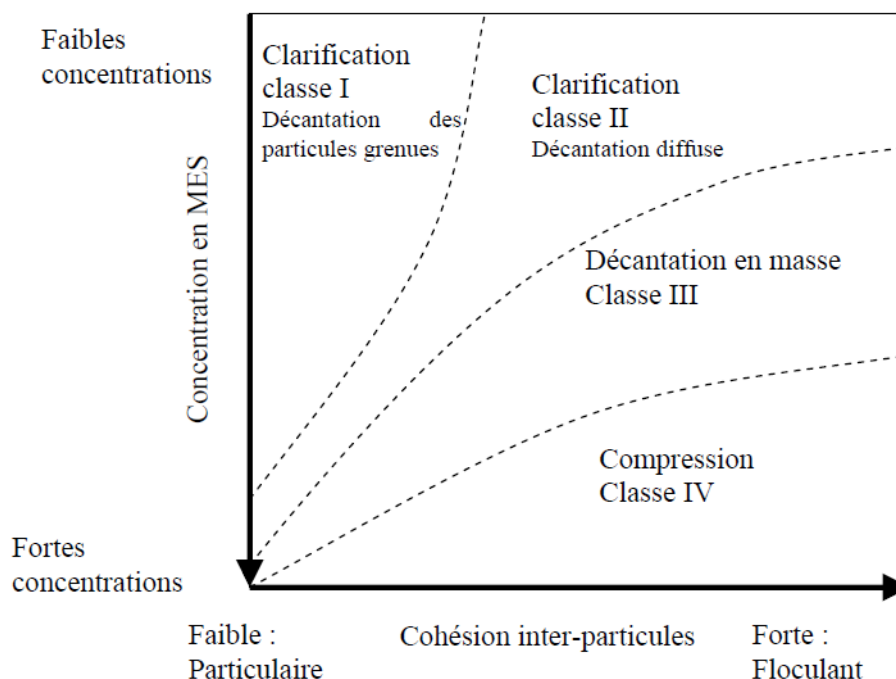


Figure I-10 : Les différents régimes de décantation (Seyam 2005)

On a représenté de façon qualitative sur l'axe vertical la concentration en MES dans le liquide décroissante et sur l'axe horizontal la tendance croissante à floculer. Les particules représentées dans le coin gauche supérieur sont complètement dispersées, sans aucune

tendance à flocculer. Chacune d'elles décante à sa propre vitesse sans interaction avec les autres. Un exemple typique de ce type de sédimentation est la séparation des particules de sable. Ce régime s'appelle sédimentation des particules grenues « classe I ». Les particules représentées à la droite supérieure sont dispersées mais ont une tendance forte à flocculer (Seyam 2005). Au cours du temps, comme les particules se regroupent dans un processus de floculation, elles ont tendance à accélérer leurs vitesses. Ce type de sédimentation se développe par exemple dans la couche supérieure de décanteur secondaire appelé le clarificateur dans la station d'épuration. Ce régime s'appelle sédimentation des particules floculées « classe II ». Les deux régimes de sédimentation mentionnés ci-dessus sont connus comme clarification, où les particules soit décantent individuellement ou forment un floc individuel. Une caractéristique de ces deux régimes de sédimentation est que la suspension est clarifiée graduellement au fur et à mesure que les particules décantent et que la vitesse de décantation est différente pour chaque floc (bilan des forces). Si la concentration augmente, et si les particules montrent une tendance à la floculation, le régime de sédimentation se transforme en sédimentation en masse (classe III, le secteur moyen sur la figure I-10). Durant cette phase, les particules sont assez proches pour former un réseau et une masse uniforme. Le comportement de toutes les particules devient unique et on assiste alors à une interface clairement marquée entre les particules unies et le surnageant ; la décantation devient piston, et la vitesse de décantation devient fonction de la concentration locale en particule. La concentration augmentant encore, les particules deviennent plus proches les unes des autres ; jusqu'au moment où aux forces hydrauliques s'ajoutent des forces mécaniques, le régime de sédimentation devient alors un régime nommé classe IV « compression », ce qui est montré dans le secteur inférieur de la figure I-10. Il s'ensuit un compactage et une expulsion de l'eau interstitielle des particules. Ces régimes de sédimentation apparaissent dans les tests en éprouvette et l'on peut aisément distinguer leurs effets sur la vitesse de décantation enregistrée (figure I-11).

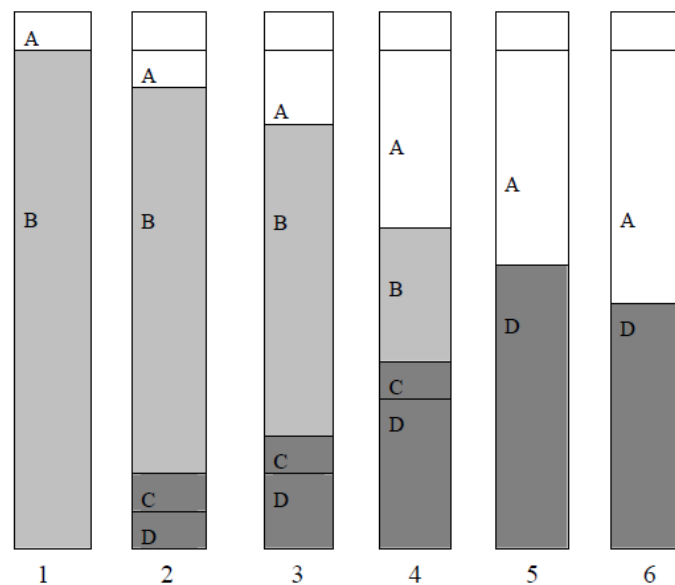


Figure I-11: Évolution de l'aspect d'une suspension en sédimentation dans une éprouvette

Au fond de la colonne, il y a augmentation de la concentration locale. Cette zone D représente une zone de dépôt de la boue flocculée qui se comprime progressivement, le liquide transitant par les interstices des floccs. La zone D est surmontée par une zone de transition C, elle-même surmontée par une zone B de concentration constante en boues flocculée. Enfin, au dessus le surnageant clair remplit la zone A.

1.5.2.1. Indices de décantabilité

Il existe des indices pour caractériser et/ou quantifier la décantabilité des boues. La littérature fait état de trois principaux indices qui, selon les pays sont plus ou moins utilisés pour la mesure de la décantabilité d'une boue. A noter que pour ces indices, de faibles valeurs indiquent une bonne décantabilité et qu'à l'opposé des valeurs élevées rendent compte d'une très faible aptitude à décanter.

- **SVI, Sludge Volume Index** : cet indice est plus connu, en France, sous le nom d'indice de Mohlman, noté IM. C'est le test le plus utilisé pour évaluer la décantabilité de boue. Il est défini comme le volume (en mL) occupé par 1 g de la boue après 30 minutes de sédimentation, il est calculé de la façon suivante :

$$SVI = \frac{VD_{30}}{m} = \frac{h_{30}}{h_0 \cdot C_0} \quad [\text{mL/g}]$$

VD_{30} : volume de boues décantées après 30 mn, à partir d'un litre d'effluent mixte traité exprimé en ml, m : masse de boues en g, h_{30} : hauteur de boues décantées après 30 mn, h_0 : hauteur initiale de boues en g/mL, C_0 : concentration en MES des boues en g/L.

Un point particulier est considéré sur la courbe de Kynch : dont la théorie est donnée plus loin, celui d'abscisse 30 minutes, l'indice de Mohlman IM destiné principalement à la caractérisation des boues. Pour une même boue, l'indice de Mohlman dépend en partie des caractéristiques géométriques de l'éprouvette d'essai, mais surtout de la concentration initiale de la boue. C'est pourquoi, il est recommandé si nécessaire de diluer au préalable la boue avec de l'eau épurée pour que le volume final décanté soit voisin de 250 mL (dans une éprouvette d'un litre). Le maintien d'une lente agitation pendant l'essai est prévu dans certains protocoles mais son intérêt est aléatoire. Les boues de bonne décantabilité possèdent des indices de Mohlman de 50 à 100 g/mL.

- **DSVI, Diluted Sludge Volume Index ou IB, Indice de Boue** : Pour s'affranchir de l'influence de la concentration sur le résultat d'un indice de Mohlman, Kalbskopf a proposé de diluer les boues trop concentrées avec de l'effluent épuré en créant le DSVI. Cette dilution permet de ramener systématiquement le volume occupé, après une demi-heure, d'un litre de boues en suspension homogène, à une valeur comprise entre 150 et 250 mL, valeurs pour lesquelles la décantation est indépendante de la concentration (Poinsot 2002):

$$DSVI = \frac{DSV_{30}}{m \cdot d} = \frac{h_{30}}{h_0 \cdot C_0 \cdot d} \quad [\text{mL/g}]$$

DSV_{30} : volume de boues décantées après 30 mn, à partir d'un litre de boues diluées jusqu'à obtention de $150 < DSV_{30} < 250$, exprimé en mL, m : masse de boues en g, h_{30} : hauteur de boues décantées après 30 mn, h_0 : hauteur initiale de boues en g, C_0 : concentration en MES des boues en g/ml, d : coefficient de dilution.

- $SSVI_{3,5}$, Stired Specific Volume Index à 3,5 g/L ; cet indice, peu utilisé en France, est défini par le volume occupé par 1 g de boue après 30 mn de décantation sous une agitation à 3 tr/mn à l'aide d'une petite tige et pour une concentration en boue de 3,5 g/L. En pratique, celui-ci est établi par interpolation entre des indices mesurés quand les concentrations varient entre 2 et 6 g/L de boues.

1.5.2.2. Théorie de Kynch

Lors de la sédimentation d'une suspension à la concentration C , dans les conditions statiques, il est possible de suivre la chute de l'interface liquide / suspension au cours du temps. Comme le montre la courbe de décantation type (figure I-12), qui représente le suivi de l'interface en fonction du temps, il est possible d'identifier plusieurs zones distinctes qui sont les suivantes :

- Tronçon A-B : la surface de séparation est plus ou moins nette, c'est la phase de coalescence des flocons ; apparition progressive de l'interface.
- Tronçon B-C : une partie rectiligne correspondant à la sédimentation proprement dite pour laquelle la vitesse de chute des particules est constante V_0 (pente de la droite). Seul le tronçon B-C est linéaire, V_0 est fonction, pour un tube de dimensions données, de la concentration initiale en MES et des caractéristiques de floculation de la suspension. Lorsque la concentration initiale C_0 augmente, la vitesse de décantation V_0 de la masse diminue.
- Tronçon C-D : concave tendant vers une asymptote, il correspond à un ralentissement progressif de la vitesse de chute lié à une augmentation de la concentration locale. A partir de D, les flocons se touchent en exerçant une compression sur les couches inférieures.

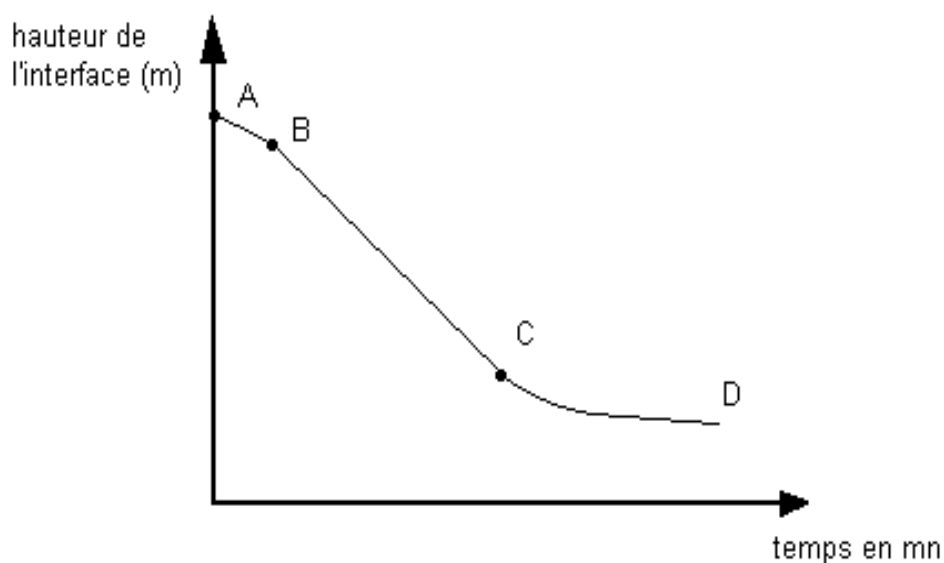


Figure I-12 : Chute de l'interface dans un essai de sédimentation en éprouvette.

Kynch et al. (1952) présentent une étude théorique de la décantation. Ils développent une méthode pour déterminer directement la concentration à l'interface, à partir de la courbe de sédimentation obtenue dans un seul essai. L'hypothèse de Kynch suppose que la vitesse de chute d'une couche de particules est uniquement fonction de sa concentration. La théorie de Kynch s'applique aux tronçons B-C et C-D qui couvrent le domaine essentiel de la décantation des boues activées. Si l'on considère une suspension dont la décantation ne comporte pas de phase de coalescence (figure I-13) le calcul montre que :

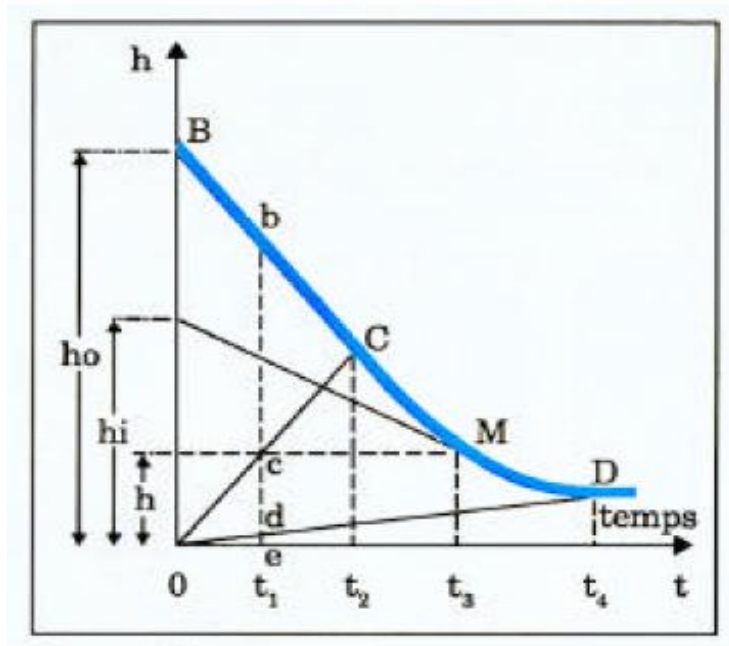


Figure I-13 : calcul de la vitesse et des concentrations

- En sédimentation en masse, on peut enregistrer la chute de l'interface (hauteur en fonction du temps) d'une suspension de concentration initiale C_0 . La courbe $h=f(t)$ débute par une portion rectiligne; chute à vitesse constante. Toutes les particules tombent à la même vitesse V_0 . Dans le triangle BOC, la concentration est uniformément égale à la valeur initiale régnant en B (C_0).
- Après un certain temps, les particules qui étaient proches du fond touchent celui-ci et il se forme une zone de concentration plus élevée au fond, dont la limite supérieure va monter. Kynch a prouvé que ces couches de concentrations croissantes montent selon des lignes droites à partir du point O. Plus leur pente est faible, plus elles correspondent à des concentrations élevées. Ce ne sont évidemment pas les particules qui montent, mais les lignes de concentrations égales.
- Ces zones d'égale concentration finissent par remonter jusqu'à l'interface (au point C). Et la concentration à l'interface croît donc de façon continue de C à D. En D le tassement est complet et la sédimentation s'arrête. Aux concentrations croissantes de C à D correspondent des vitesses de chute décroissantes $V = f(C)$, selon l'hypothèse de Kynch. Ces vitesses sont données par les tangentes successives à la courbe CD.

- Dans le triangle COD, les courbes d'équiconcentration sont des droites passant par l'origine, ce qui signifie que, dès les premiers moments de la décantation, les couches les plus voisines du fond sont amenées à passer par toutes les concentrations comprises entre la concentration initiale et celle correspondant au point D, début de la compression. Le milieu boueux de hauteur eb , à l'instant t_1 par exemple présente donc trois zones distinctes :

- Une zone supérieure bc où la concentration et la vitesse de chute sont uniformes et ont gardé leurs valeurs initiales C_0 et V_0 .

- Une zone intermédiaire cd dans laquelle la concentration augmente progressivement de c en d et la vitesse de chute diminue en conséquence.

- Une zone inférieure où les flocons de boue se touchent et sont soumis à la compression.

Dans le milieu considéré au temps t_2 la zone supérieure disparaît, et au temps t_4 la zone inférieure de compression seule subsiste. Pour le point M de la partie CD , la concentration peut être définie C_M . Pour une tangente au point M , on calcule V_i par la pente de cette tangente, et on calcule C_i à partir du point d'intersection h_i . On admet pour cela que toute la suspension avait été initialement à la concentration C_i . L'interface serait descendue à la vitesse constante V_i , et par conséquent serait partie du point h_i . La masse totale de particules étant la même, on a :

$$\frac{C_M}{C_0} = \frac{h_0}{h} \quad \text{d'où} \quad C_M = C_0 \frac{h_0}{h}$$

Les parties BC , CD de la courbe de Kynch (figure I-12) trouvent leur application dans le calcul des ouvrages en sédimentation freinée. La phase BC correspond au domaine des décanteurs à contact de boue. La phase CD est relative aux ouvrages dans lesquels une concentration de la boue est recherchée. La phase DE est exploitée pour l'épaississement de boues. D'après le travail fondamental de Kynch (1952), les analyses théoriques de sédimentation effectuées, sont basées sur la théorie de Coe et Cleverger (1916). Kynch a conclu que le flux solide des particules causé par la sédimentation gravitaire ne dépend que de la concentration locale des boues et de sa vitesse de sédimentation (Seyam 2005). La sédimentation statique (réacteur batch), dans une colonne, a été analysée, comme étant un processus où les niveaux de concentration constante, du fond, va progresser vers le haut à cause du mouvement des particules vers le bas. Les hypothèses principales de la théorie de Kynch (1952) (théorie des flux) sont les suivantes (Zodi 2007):

- La vitesse de sédimentation des particules dépend uniquement de la concentration locale des particules.

- La concentration est homogène dans chaque couche horizontale.

- La suspension est homogène (même particule).

- Une concentration maximale est immédiatement formée au fond de l'éprouvette.

- Au niveau de sédimentation continue la vitesse totale de sédimentation ne dépend que de la vitesse de sédimentation des particules vers le fond et la vitesse du fluide entraînée du fond vers le puits de recirculation.

Cette théorie est développée par de nombreux ouvrages, on peut en fournir la définition suivante : on définit le flux de particules, comme la masse de particules qui franchit une unité de surface par unité de temps. Cette valeur correspond au produit de la vitesse de sédimentation et de la concentration de la suspension. A noter que l'ensemble de la théorie des flux suppose que les lois de sédimentation statique sont toujours valables pour une sédimentation dynamique. A l'échelle du décanteur et en régime permanent, le flux total de sédimentation est la somme du flux de matières décantant sous l'effet de la gravité et sous l'effet d'entraînement par le fluide (soutirage et recirculation). Le flux total s'écrit alors (figure I-14) :

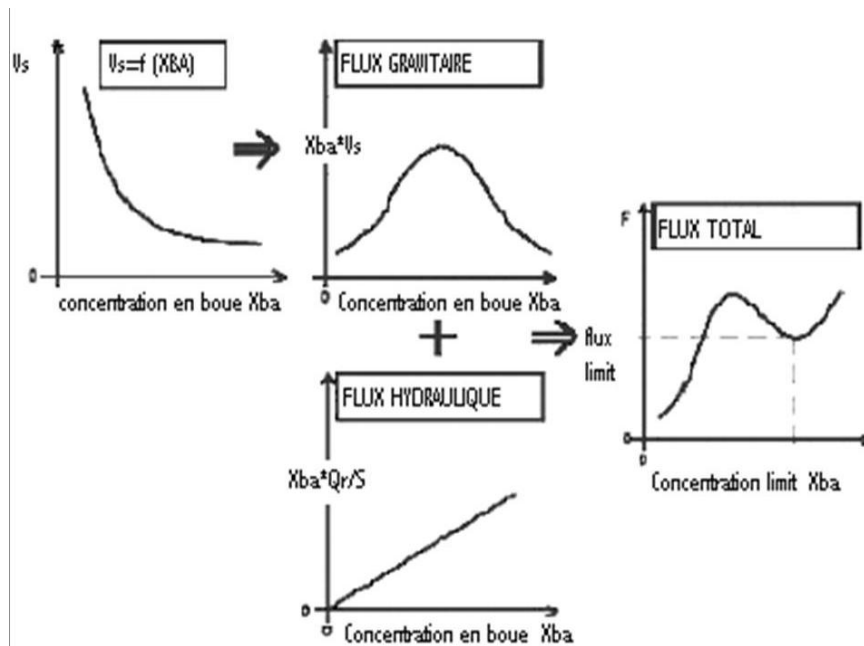


Figure I-14 : Illustration de la théorie des flux par la construction graphique de Yoshioka (d'après Seyam 2005)

- $F_T = V X + V_S X$

V : vitesse hydraulique verticale = $\frac{Q_R}{S}$ (m. h⁻¹)

Q_R : débit de recirculation ou sortie (m³.h⁻¹)

V_S : vitesse de sédimentation (m. h⁻¹)

X : concentration en solide (kgMES.m⁻³)

F_T : flux solide total (kgMES.m⁻².h⁻¹)

S : surface du décanteur (m²)

On peut conclure qu'on ne peut déterminer la vitesse de sédimentation d'une suspension floculée par un seul essai en éprouvette puisqu'il n'existe pas de courbe de vitesse unique, mais que la courbe $v=f(X)$ dépend de la concentration initiale.

1.5.2.3. Modèles de vitesse de sédimentation

Depuis longtemps le phénomène de sédimentation des boues activées a été étudié théoriquement par plusieurs auteurs. De nombreuses expressions de la vitesse de sédimentation ont été proposées. Cho et al. 1993 ont dérivé l'expression de la vitesse de sédimentation à partir de la description analytique des écoulements en milieux poreux comme un pseudo-fluide, seuls deux relations empiriques sont généralement utilisées pour le calcul de la vitesse de sédimentation (Poinsot 2002, Zodi 2007). Elles sont :

- le modèle puissance : $V = K \cdot X^{-n}$ (Dick et Young 1972, Poinsot 2002)
- le modèle exponentiel : $V = V_0 \cdot e^{(-n \cdot X)}$ (Vesilind 1968, Poinsot 2002)
- le modèle pseudo-fluide : $V = V_0 \cdot e^{(-n \cdot X)} / X$ (Cho et al. 1993)

V : vitesse de sédimentation en m/h

X : concentration en mg/l de la suspension

V_0 : vitesse de sédimentation en m/h, pour $X=0$

K et n : coefficients.

Le modèle puissance a été utilisé par Yoshioka (1955) et Dick et Young (1972). Smollen et Ekama (1984), Wilson et Lee (1982) tracent des courbes permettant de calculer un décanteur en appliquant le modèle puissance avec le flux limite. Mais Pitman (1980) mentionne que ce modèle n'est pas applicable lorsque la concentration de solide est inférieure à 2g/l (Seyam, 2005). Le modèle exponentiel est appliqué par Thomas (1963), Vesiland (1968), Smollen et Ekama (1984). Ceux-ci montrent que ce modèle est aussi bien adapté que le modèle puissance : la courbe de flux de solide est applicable dans la zone de faible concentration tandis que celle du modèle puissance monte à l'infini dans cette zone. Ekama et Marais (1986) utilisent les résultats de Pitman (1984), et obtiennent une relation pour déterminer les paramètres V_0 , n du modèle exponentiel à partir de $SSVI_{3.5}$ (Zodi 2007). Daigger et Ropper (1985), Härtel et Pöpel (1992) proposent des modèles exponentiels qui permettent, à partir de l'indice de Mohlman ($IM=SVI$), de déterminer la vitesse de sédimentation. Dans la recherche d'une relation pour valider les mesures de terrain, de nombreux auteurs ont cherché à déterminer des relations permettant le calcul des paramètres de décantation à partir de la connaissance d'un indice de décantation. Les relations présentées dans le tableau suivant sont choisies en vue de l'étude. Ces relations reposent sur le modèle classique de type simple exponentielle. Les modèles exponentiels disponibles dans la littérature et leurs paramètres (V_0 , n) sont présentés dans le tableau I-1.

Tableau I- 1 : Les relations disponibles dans la littérature liant les paramètres V_0 (m/h), n (L/g) aux indices de décantabilité des boues mL/g (d'après Zodi 2007)

Modèle	Indice utilisé mL/g	Coefficients de l'équation $V=V_0 \cdot e^{(-n \cdot X)}$	
		V_0 (m/h)	n (L/g)
Daigger et Ropper 1985	SVI (IM)	$V_0=7,8$	$n= 0,148 + 0,0021.SVI$
Ekama et Marais 1986	DSVI (IB)	$V_0=11,9 - 0,06.SSVI_{3,5}$	$n= 0,16 + 0,0027.SSVI_{3,5}$
Froes 1996	-----	$V_0=9,6$	$n=0,74$
Härtel et Pöpel 1992	SVI (IM)	$V_0=17,4.exp(-0,0113SVI) + 3,931$	$n= -0,9834.exp(-0,00581.SVI) + 1,043$
Koopman et Cadee 1983	DSVI (IB)	$V_0=exp(2,605-0,00365.DSVI)$	$n= 0,249+0,0022.DSVI$
Wahlberg et Keinath 1988	SSVI 3.5	$V_0=15,3 - 0,0615.SSVI_{3,5}$	$n= 0,426 - 0,00384.SSVI_{3,5} + 5,43.10^{-5}SSVI_{3,5}^2$
Wahlberg et Keinath 1995	SSVI 3.5	$V_0=24,3.exp(-0,01073.SSVI_{3,5})$	$n= 0,245 + 0,00296.SSVI_{3,5}$
Pitman 1980	SSVI 3.5	$V_0/n=67,9.exp(-0,016.SSVI_{3,5})$	$n= 0,22015.exp(0,00657.SSVI_{3,5})$
Pitman 1980	SVI (IM)	$V_0=10,5595.exp(-0,002290SVI)$	$n= 0,2751.exp(0,0017SVI)$

1.6. Discussion sur le couplage EC-séparation physique

La décantation et la flottation sont les principaux mécanismes de séparation de la phase solide contenant les polluants de la phase liquide épurée lors du traitement par électrocoagulation. Aussi, la combinaison des paramètres de conception et d'exploitation du procédé électrochimique a une influence relativement importante sur ces deux mécanismes de séparation. Par exemple, la densité du courant appliquée joue un rôle important dans les processus de la flottation et la coagulation. La densité du courant détermine la dose de coagulant et la quantité de production de bulles du gaz hydrogène dégagées, et influence sur le régime du fluide dans le réacteur où ces bulles vont générer. Un faible courant électrique produit une faible quantité de bulles, conduisant à un flux ascendant des floccs lent, et donc, du

fait de la faible agitation à l'intérieur du réacteur, les conditions favorisent la sédimentation par rapport à la flottation. Plus la densité du courant augmente, plus la quantité de bulles et le taux de mélange augmentent, ceci favorisant plutôt la flottation. Par conséquent, la densité du courant est non seulement un paramètre opérationnel fondamental, mais aussi un facteur important pour la détermination du mécanisme de séparation d'un polluant. De plus, le temps de traitement et le pH, peuvent également chacun modifier la trajectoire dominante de l'élimination des polluants. Ainsi, pour un polluant donné, le processus dominant de séparation est fonction à la fois des conditions du fonctionnement du réacteur (par exemple, la densité de courant, pH, temps de traitement, conductivité, ...) ainsi que le type de réacteur utilisé. Ainsi, il convient d'étudier scientifiquement les interactions entre les différents mécanismes. Par conséquent, la modélisation du procédé ne peut pas être prise isolément en raison de la nature même complexe du procédé électrocoagulation. Le défi avec l'électrocoagulation vient du fait que tous les paramètres de fonctionnement sont liés, et ne peuvent pas être considérés isolément. Un changement dans un paramètre de fonctionnement peut influencer l'action des autres paramètres. Ainsi, un changement de la densité du courant change la quantité des bulles dégagées, ce qui influe sur le mélange dans le réacteur. En outre, l'augmentation de la densité du courant augmente la concentration de coagulant dissous, qui diminue le temps de traitement nécessaire. Ce sont ces interactions qui rendent l'électrocoagulation complexe à modéliser. Ainsi, en plus du nécessaire développement de modèles mécanistiques, la modélisation mathématique permet une quantification des interactions entre les différents paramètres. Cette modélisation donne une aide pour trouver les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur et peut servir de base sur laquelle peut s'appuyer une modélisation mécanistique qui cherche à expliquer les phénomènes physico-chimiques.

La flottation est un aspect inséparable de ces réacteurs d'électrocoagulation de par leur conception. La production électrolytique de l'hydrogène produit à la cathode, et la production de bulles d'électrolyse ont deux principales influences dans le réacteur d'électrocoagulation, elles jouent un rôle dans le mélange et de la séparation des polluants. La production de gaz d'hydrogène est un sous-produit inévitable de l'électrocoagulation (paragraphe 1.3). Ces bulles de gaz amènent des particules de polluant et des agrégats coagulants à la surface, tout en encourageant les contacts entre les particules polluantes et coagulantes en provoquant une certaine quantité d'action de mélange. Les bulles créent un flux d'impulsion vers le haut notamment, parce qu'un certain volume de liquide est entraîné dans le sillage d'une bulle. Si les bulles sont présentes en volume suffisant pour créer un mouvement ascendant suffisant, les particules du polluant agrégées flottent vers la surface.

La production des bulles induit également le mélange dans le réacteur. Le déplacement de fluide autour des bulles crée une agitation et des tourbillons qui aident le contact entre les particules (coagulants et polluants), ainsi qu'entre les bulles et les particules. Ainsi, la production de gaz électrolytique fournit une source d'agitation (mélange) et un chemin de séparation. Ces effets doivent être pris en compte en rapport avec le temps de séparation dans les réacteurs d'électrocoagulation. Le temps de traitement est également majeur, pour les deux techniques d'élimination des polluants (flottation et décantation).

Comme la densité du courant détermine le taux de production du gaz d'hydrogène, et donc la densité des bulles, tandis que la géométrie du réacteur (taille, la hauteur, la position de l'électrode, la surface effective de l'électrode par rapport à leur volume) détermine le chemin de la bulle, il existe un fort couplage entre la partie électrochimique et la partie séparation physique du procédé.

Il est à noter que les forces de cisaillement de toute source de mélange affectent la croissance des agrégats. Le traitement EC à une faible densité du courant produit une quantité des bulles relativement faible, entraînant en agitation douce qui est idéale pour la croissance globale et la floculation. La densité de bulles augmente avec la densité du courant et favorise le flux montant. Ces augmentations changent le comportement hydrodynamique du réacteur et le degré de mélange. Les forces de cisaillement élevées induites par le mélange peuvent endommager et casser les floccs, et ainsi réduire l'efficacité de l'élimination des polluants (Holt et al. 2004). Cependant, comme la décantation est l'option la plus commune, le fait que le gaz électrolytique soit produit est souvent considéré comme une complication (Mameri et al. 1998). Les floccs sont petits et faibles et peuvent aisément être cisailés et cassés avec une turbulence relativement faible. Les particules plus grandes décantent rapidement, laissant les fines en suspension dans le surnageant. La plupart des boues décantent et sont bien compactées, résultat d'une bonne décantabilité, mais les floccs en suspension provoquent une concentration en solides plus élevée dans le surnageant. Ainsi, la flottation est liée à l'ajout de coagulant adéquat pour l'agrégation de polluants et à la concentration des bulles formées pour l'élimination des polluants. La décantation est aussi liée à la dispersion du coagulant adéquat suivie encore par le règlement des conditions. Ce paragraphe examine la séparation des polluants dans l'électrocoagulation et met l'accent sur la décantation. La relation entre le temps de traitement et la densité du courant détermine la répartition des polluants entre la base du réacteur et la surface. Flottation et décantation ont des temps différents pour séparer les floccs. Pourtant, le coagulant et les taux de production de bulles sont liés aux réactions électrochimiques. Par conséquent, le courant électrique détermine à la fois l'ajout de coagulant et les taux de production de bulles. Ces paramètres avec le pH sont nécessaires pour définir la voie de l'élimination des polluants.

La densité du courant électrique utilisé dans le réacteur joue le rôle principal pour définir la phase de l'élimination des polluants soit par décantation ou par flottation. Ainsi, l'agitation douce est la condition idéale pour la croissance globale et de floculation, elle joue également le rôle de la séparation du gaz, l'hydrogène, de la phase émulsion, et facilite ainsi la décantation des floccs. Une faible densité du courant produit une faible quantité de bulles, ce qui conduit à un flux de faible tendance aux mouvements ascendants, des conditions qui favorisent la sédimentation plus que la flottation (Koren et al. 1995).

Les floccs formés par électrocoagulation, par rapport à ceux produits par la coagulation sont relativement grands, ils ont une faible teneur en eau liée. Ils sont plus stables et donc plus propices à la séparation. La décantation (sédimentation) est la séparation des matières en suspension particulières plus lourdes que le milieu aqueux continu: la capacité à décanter

dépend de la différence de densité entre les particules et le fluide, et de leur taille. Les floccs grands et denses sont préférables, car ils ont des vitesses de décantation plus élevées et sont plus facilement séparés. Les caractéristiques de sédimentation des boues jouent un rôle important dans la détermination de la performance du système de décantation qui est connu comme une opération de l'unité de séparation d'habitude. Il est nécessaire donc, pour bien comprendre le processus de séparation, de vérifier l'influence des paramètres opératoires sur le processus de sédimentation, par le calcul des vitesses de sédimentation après l'électrocoagulation, les comparer avec des modèles empiriques, ce qui permet de représenter les résultats obtenus et de déterminer les paramètres des relations des modèles. Ensuite, étudier la décantabilité des boues, en termes d'indice de volume des boues (SVI), et vérifier l'influence des paramètres du procédé sur cet indice pour déterminer les meilleures conditions d'exploitation. L'objectif est d'étudier ces mécanismes d'élimination concurrente, afin de quantifier la séparation des polluants et de déterminer le rôle de la densité du courant électrique appliqué qui a de nombreux effets, comprenant l'ajout de coagulant, la production de bulles, et le degré de mélange, mais aussi du temps du traitement et du pH. De toute évidence, ces aspects sont liés entre eux, et leur combinaison détermine la voie de l'élimination de polluants dominante et le taux d'élimination. Après traitement par EC, l'effluent est décanté afin de séparer le liquide clair, qui pourra être recyclé pour un second traitement puis envoyé dans une station d'épuration biologique. En fonction des effluents et du traitement d'électrocoagulation, les boues décantent à des vitesses différentes. Les influences de l'électrode, de la densité de courant, du pH, de la période de traitement sur les caractéristiques de décantation de boues sont importantes à étudier, cependant, elles ont été très peu traitées dans la littérature.

1.7. Modèles d'élimination des polluants

Une modélisation en EC peut se faire à plusieurs niveaux. On peut modéliser les phénomènes qui se passent dans la cellule électrochimique, les paramètres globaux tels que la densité de courant et la tension de cellule. On peut modéliser les abattements ou les cinétiques d'élimination des polluants au cours du traitement ; de plus, il y a des modèles électrochimiques pour tenter de caractériser les réactions électrochimiques. Des modèles des courbes intensité-potentiel ont été développés sur la base de la loi de Tafel (Khemis 2005). Des modèles ont été développés, en les appliquant sur les électrodes d'aluminium non passivées ou bien passivées en EC (Mollah et al. 2004 ; Chen et al. 2002). La modélisation de la cellule électrochimique permet de déterminer les différentes valeurs des résistances de transfert de charges et de capacités. Les résistances représentent la difficulté du système à transférer les charges électroniques sous forme d'ions ou réciproquement au niveau de la surface de l'électrode. Les capacités électriques représentent la potentialité des doubles couches à stocker les ions (Zongo 2009). La modélisation de l'impédance de la cellule électrochimique peut être faite en considérant des circuits électriques équivalents composés de résistances et de capacités (Khemis et al. 2005) pour représenter l'électrode plongée dans la solution. Il y a des modèles d'électrocoagulation pour permettre de prévenir l'abattement de divers polluants en termes de DCO, turbidité et absorbance (Zongo et al.2009). D'autres modèles conduisent à la détermination prédictive des abattements des différents polluants

dans les effluents à traiter. On a le cas du modèle de Khemis et al. (2005) qui repose sur l'adsorption d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sur l'espèce éliminée. Il donne avec une bonne corrélation l'évolution d'abattement de la DCO sur des effluents d'huile de coupe, de latex et de silice anionique. Également, le modèle de Carmona et al. 2006 qui repose sur l'adsorption des polluants sur la particule solide de $\text{Al}(\text{OH})_3$; ce modèle a permis de déterminer la concentration en Al au sein de la cellule électrochimique sur la base de la distance inter électrodes, la longueur de l'électrode et la densité de courant. Ce modèle a aussi permis de voir les effets de la densité de courant et de la charge de pollution sur l'efficacité du traitement. Des nombreux modèles ont été développés sur l'électrocoagulation notamment sur l'aspect élimination de polluants organiques, moins des modèle sont préposés sur l'élimination des métaux lourds, celui le cas de Zongo 2009. Dans tous les cas, ces modèles sont quasiment semi-empiriques et se focalisent sur un processus particulier. Il n'existe pas comme pour certains procédés des modèles détaillés permettant de simuler l'hydrodynamique, les transferts et matière, les réactions électrochimiques et les processus physico-chimique d'abattement des polluants couplés.

1.7.1. Cas de l'arsenic

Un préambule offre un état des lieux sur la problématique actuelle de l'arsenic et de son élimination. Il présente les origines et les localisations de cette pollution ainsi que les espèces arséniées majoritairement rencontrées dans les différents milieux environnementaux et les toxicités qui leurs sont associées. L'ampleur de la contamination des eaux du milieu naturel en arsenic et l'importance des risques sanitaires engendrés lors de sa consommation, même à de faibles doses, ont entraîné l'application de normes de potabilisation plus strictes. L'abaissement à $10\mu\text{g.L}^{-1}$ de cette dose maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine nécessite de développer et optimiser des procédés d'élimination efficaces et innovants facilement applicables sur site (WHO 2008). C'est particulièrement vrai lorsqu'une rivière est la source d'eau potable comme par exemple la Moselle près de Nancy. Parmi les procédés physico-chimiques déjà existants le procédé le plus utilisé est la coagulation floculation avec des sels de fer ou d'aluminium. Cependant, l'ajout de réactifs chimiques et la nécessité de dimensionner des bassins de contact de tailles importantes conduisent à s'intéresser à une alternative à ce procédé : l'électrocoagulation qui est un procédé connu pour son efficacité à traiter des effluents chargés. L'effluent a préalablement été traité par boues activées ce qui a réduit fortement sa charge polluante. Cependant, ce traitement biologique n'est pas totalement satisfaisant à lui seul car l'effluent ainsi épuré reste coloré et trouble, et son niveau de DCO reste encore important, la concentration d'arsenic reste au-dessus des normes mondiales. De plus, la matière organique dérivée de la lignine qu'il contient génère de la fluorescence qui impacte fortement le niveau de fluorescence du milieu aquatique récepteur.

Le polluant tel que l'arsenic s'adsorbe à la surface des floccs générés au cours du traitement par l'électrocoagulation. Ainsi, l'élimination des polluants est similaire à l'adsorption conventionnelle. Puisque la quantité de coagulant peut être estimée pour un moment donné

par la loi de Faraday, l'élimination des polluants peut être modélisée par le phénomène d'adsorption (Balasubramanian et al. 2009). La cinétique donne des informations sur l'adsorption de l'arsenic sur la phase solide adsorbant (Ayoob et Gupta 2008). Ainsi, les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich sont les modèles d'adsorption les plus couramment utilisés dans les études de sorption de l'arsenic dans le procédé d'électrocoagulation (Balasubramanian et al. 2009 et García-Lara et Montero-Ocampo 2010). Balasubramanian et al. 2009 a tenté de tester les deux modèles d'adsorption pour éliminer l'arsenic. L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir qui suppose une adsorption monocouche sur une surface absorbante homogène est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{k_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

où : q_e est la quantité d'arsenic adsorbée à l'équilibre, C_e est la concentration d'arsenic adsorbée à l'équilibre, k_L est la constante d'équilibre et a_L est la capacité de l'adsorbant qui peut être estimée en traçant C_e/q_e par rapport à C_e . L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique qui représente l'adsorption d'une particule sur la phase solide. L'isotherme est adoptée pour décrire l'adsorption réversible et non restreinte à la formation de monocouches (Balasubramanian et al. 2009). L'expression mathématique du modèle de Freundlich peut être écrite comme suit:

$$q_e = k_F C_e^{b_F}$$

où : k_F et b_F sont des constantes qui donnent la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption, respectivement. Une forme linéaire du modèle de Freundlich peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln k_F + b_F \ln C_e$$

certaines chercheurs ont démontré que le modèle de Lagergren peut également être utilisé pour expliquer ce mécanisme (Soon-An et al. 2007, García-Lara et Montero-Ocampo 2010 et Kobya et al. 2011). Par conséquent, les données cinétiques de l'adsorption de l'arsenic sur l'oxyhydroxyde ferrique ont été analysées par García-Lara et Montero-Ocampo 2010 en constatant que l'équation de Lagergren décrit avec précision les données expérimentales. La cinétique de second ordre pour ce modèle est exprimée comme suit:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

où : q est la quantité des espèces d'arsenic adsorbé sur le solide au temps (t), k_2 est la constante de second ordre de la vitesse d'adsorption. Les valeurs de q ont été calculées à partir de la concentration de l'arsenic à l'équilibre en utilisant le bilan de masse :

$$q = V(C_0 - C)/m$$

où : C_0 est la concentration initiale des espèces d'arsenic dans la phase aqueuse, V est le volume de la phase aqueuse, C la concentration d'équilibre de l'arsenic dans la phase

aqueuse, et m est la masse de l'adsorbant. Les valeurs de q_e et k_2 ont été calculées à partir de la pente de la courbe représentant la variation de t/q par rapport à t . En mettant en évidence la problématique de la consommation d'eaux contaminées en arsenic, il est nécessaire d'étudier la modélisation d'élimination de l'arsenic par EC.

2. Conception et exploitation des réacteurs

La littérature ne révèle aucune approche systématique de conception et d'exploitation des réacteurs d'électrocoagulation. Les configurations rapportées au laboratoire varient entre les pilotes et les réacteurs à l'échelle industrielle, qui sont des unités entièrement intégrées au sein d'un système de purification des eaux usées. Il n'y a pas un réacteur d'électrocoagulation dominant en cours d'utilisation aujourd'hui. Par exemple, les électrodes utilisées varient selon la nature du matériau, la conception et le mode de fonctionnement. Elles peuvent être une simple plaque, placée dans des réacteurs. De même, les conditions opératoires dans le réacteur varient énormément; les densités du courant rapportées entre les électrodes varient de 0,1 à 500 A/m². Le facteur clé pour le développement d'une technologie particulière a été généralement l'abattement d'un polluant particulier (et non la compréhension de l'électrocoagulation en général). Par exemple, Emamjomeh et al. (2009, c) ont réussi à enlever des fluorures des eaux synthétiques contenant plusieurs concentrations des fluorures, le traitement a été suivi par une décantation. Ici, le flux est injecté à travers les électrodes, puis dans un décanteur où les polluants agrégés se déposent. Par ailleurs, Merzouk et al. (2011) ont utilisé les électrodes de plaque d'aluminium dans un réacteur en continu d'électrocoagulation pour éliminer la couleur d'un effluent synthétique contenant un colorant rouge. Les boues formées dans le réacteur sont remontées à la surface par de l'hydrogène généré à la cathode, puis écrémées de la surface pour l'élimination. Bien que les deux réacteurs soient des systèmes fonctionnant en continu, chaque système a sa propre conception d'électrode bien distincte, et ses propres modes de fonctionnement du réacteur et de séparation, qui ont été fixés en considérant les propriétés des polluants. Chaque groupe a utilisé un réacteur d'électrocoagulation spécifique résultant d'une approche de conception centrée sur le polluant spécifique et non sur une base scientifique. La séparation n'est jamais étudiée de façon spécifique mais a pour simple but de rendre le surnageant clair pour réaliser les analyses nécessaires. La résolution d'un problème particulier dû aux connaissances acquises est limitée à un cas spécifique, c'est-à-dire un polluant donné, une conception particulière du réacteur et pas de couplage avec une technologie de séparation. Cela s'est traduit par l'accumulation régulière de nombreux renseignements très empiriques, qui éprouve souvent sur la viabilité de l'électrocoagulation comme une technologie, mais ne parvient pas à améliorer son potentiel grâce à une approche généralement applicable à l'élimination des polluants. Ce qui suit est un regard critique sur les principaux aspects de la conception et de l'exploitation d'un réacteur d'électrocoagulation, avec une discussion sur la façon dont elles s'appliquent au processus d'électrocoagulation. Des travaux fondamentaux ou plus appliqués ont été entrepris pour le traitement par EC de nombreux effluents liquides.

Le tableau I-2 présente des différents exemples de procédés d'EC associés à leurs technologies de séparation. Ainsi, il résume le type de réacteur d'électrocoagulation utilisé, et les effluents et les polluants à traiter.

Tableau I- 2 : Les différents procédés d'EC et leurs technologies de séparation

Référence	Effluent à traiter	Types de polluants	Technologie de séparation	Réacteur
Bennajah et al. (2010)	Eau potable	Fluorures	Electroflottation	Réacteur Airlift continu
Balla et al. (2010)	Effluent textile industriel et synthétique	Colorants réactifs et dispersés	Electroflottation	Réacteur Airlift continu
Meas et al. (2010)	Effluent Industriel chargé en huile fluorescente	DCO, turbidité et couleur	Décantation et filtration	Réacteur continu
Phalakornkule et al. (2010)	Effluent synthétique coloré	Couleur et récupération du gaz Hydrogène	Séparation du gaz et décantation	Réacteur continu
Moisés et al. (2010)	Effluent industriel	Couleur, Turbidité et DCO	Décantation	Réacteur continu
Labanowski et al. (2010)	Effluent industriel	Matière organique	Décantation et filtration	Réacteur continu
Petsriprasit et al. (2010)	Effluent industriel d'une usine de billettes	Métaux lourds	Filtration	Réacteur continu et discontinu
Kumar et al. (2010)	Eau potable	Arsenic et nitrate	Décantation et filtration	Réacteur continu
Emamjomeh et al. (2009, c)	Eau Synthétique chargé en NaF	Fluorures	Sédimentation	Réacteur continu
Hu et al. (2008)	Effluent synthétique chargé en NaF	Fluorures	Bassin de flottation	Réacteur continu

Sayiner et al. (2008)	Acide borique dissous en eau distillée	Bore	Décantation et filtration	Réacteur continu
Feng et al. (2007)	Effluent industriel d'une tannerie	DCO, COT, Ammoniac, sulfure et couleur	Filtration	Réacteur discontinu
Hansen et al. (2007)	Eau synthétique chargée en arsénite de sodium	Arsenic	Décantation	Réacteur continu
Yang et al. (2006)	Effluent d'industrie de polissage mécano-chimique	Mes, COT et silicium	Électrofiltration	Réacteur continu
Hutnan et al. (2006)	Boue de digestion anaérobie	COD, MVS	Bassin de décantation	Réacteur continu
Hansen et al. (2006)	Eau distillée chargée en arsénite de sodium	Arsenic	Décantation et flottation	Réacteur continu
Gao et al. (2005)	Eau distillée chargé en bichromate de potassium	Chrome (VI)	Électroflottation	Réacteur continu
Parga et al. (2005)	Eau distillée chargé en arsenic	Arsenic	Flottation par injection de l'air	Réacteur continu
Zhu et al. (2005)	Eau chargé en virus	Virus	Microfiltration	Réacteur discontinu
Shin et al. (2004)	Effluent d'industrie de teinturerie	MES, Couleur et COD	Séparation magnétique	Réacteur continu
Mostefa et al. (2004)	Emulsion d'huile	COD et turbidité	Bassin de flottation	Réacteur discontinu
Fan et al. (2004)	Effluent synthétique chargé en colorant azoïque	Couleur	Décantation	Réacteur continu

2.1. Types des réacteurs de l'EC

Indépendamment de la conception du réacteur utilisé, les bases d'électrocoagulation ne changent pas. C'est un processus fondé sur les interactions entre l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide-solide (figure I-2). Ces bases peuvent être combinées pour former un large spectre de modèles de réacteurs (apparemment sans rapport). Par conséquent, les clés générales sur la compréhension, l'exploitation et la conception du réacteur sont les interactions entre les composants de l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide-solide. Plus précisément, la conception du réacteur dicte la manière des interactions entre les processus intervenants dans le fonctionnement global de l'EC. Les réacteurs d'électrocoagulation publiés dans la littérature ont été classés comme le montre la Figure I-15 (Holt et al. 2005). La première distinction majeure entre les conceptions des réacteurs était de savoir si le réacteur a été configuré pour une utilisation en batch ou en continu. Le deuxième critère distinctif utilisé était le rôle de la flottation. Le dernier critère est le type de technologie de séparation utilisé. La structure hiérarchique obtenue résume succinctement la conception pratique d'un réacteur d'électrocoagulation. Holt et al. (2005) ont nommé les réacteurs qui ignorent les effets de flottation comme des processus "coagulation seulement", tandis qu'ils ont classé les réacteurs qui intègrent dans leur conception de la flottation comme des processus "coagulation et flottation". Si aucun processus de séparation supplémentaire n'était nécessaire, c'est-à-dire la séparation se produit « in situ » dans le réacteur d'électrocoagulation. Les références correspondantes sont indiquées sur le schéma. Les procédés supplémentaires de séparation sont signalés avec des références regroupées en conséquence (figure I-15). Le cadre de conception des réacteurs mis au point peut être utilisé pour faciliter les décisions de conception de nouveaux systèmes. Holt et al. (2005) ont considéré cette structure hiérarchique importante pour trouver une approche conceptuelle et utile pour les futures conceptions de réacteurs de l'électrocoagulation. La multitude de modèles de réacteurs est réduite à trois démarches de conception de base. Sans détails et sans caractéristiques individuelles, ils ont résumé les démarches de conception d'un réacteur de l'électrocoagulation comme suit:

- Réacteur en batch ou en continu.
- Réacteurs prenant en compte le processus de coagulation seulement ou les deux processus : coagulation et flottation.
- Choix de la technologie de séparation.

Les conséquences de ces choix de conception d'un réacteur de l'électrocoagulation servent à établir un réacteur efficace et économique à la fois. Les réacteurs en continu ont une alimentation continue en polluants, avec un système d'exploitation soumis à l'état d'équilibre. Les réacteurs discontinus, ont généralement un volume fixe avec des concentrations évoluant avec le temps de réaction. La performance d'un réacteur d'électrocoagulation est liée au temps de traitement, celle d'un réacteur discontinu est liée au temps de séjour dans le réacteur. En général les performances varient en fonction du temps tant que le coagulant est fourni dans le réacteur et que l'anode en métal se corrode. Le métal est hydrolysé, tel que discuté précédemment, en une forme capable d'agréger le polluant. En conséquence, il y a des

modifications des concentrations de polluant, coagulant, et du pH au cours du temps. Ainsi, ce comportement intrinsèquement dynamique, est couplé avec l'interaction entre des considérations thermodynamiques qui déterminent la position d'un système lors d'un moment donné, et des considérations cinétiques qui déterminent la vitesse à laquelle un processus évolue vers l'état thermodynamique stable. Les espèces fondamentales de l'électrocoagulation sont le coagulant, les polluants et les bulles. Les interactions entre ces espèces sont essentielles. Le mélange et le débit déterminent ce modèle de contact. Ainsi, le mécanisme de transport et le régime liquide sont importants. Ils déterminent le transport et les collisions entre les particules polluantes, le coagulant et les bulles. Ce contact se produit dans le réacteur.

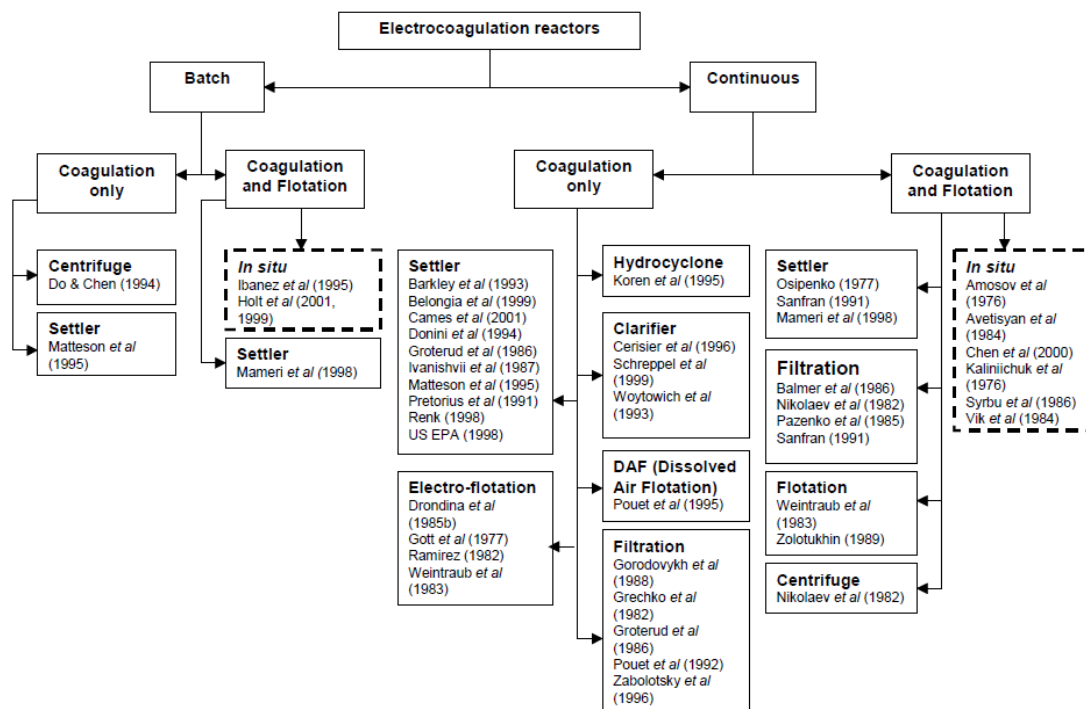


Figure I-15 : Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation (Holt et al. 2005)

D'où l'exploration de la relation entre la conception du réacteur et le type de contact entre ces espaces est essentielle pour l'électrocoagulation. Ceux-ci rendent la modélisation d'un réacteur d'EC difficile. Le contact est dépendant de la diffusion de la matière, des mécanismes de transport et du régime de fluide à l'intérieur du réacteur. Ils ont un impact significatif sur le mécanisme de floculation et l'efficacité de l'élimination des polluants (Merzouk et al. 2009, b). Les réacteurs batch ont généralement un bon système de mélange et on peut les considérer comme des réacteurs parfaitement mélangés. Le mélange dans un réacteur discontinu est essentiellement fonction de l'écoulement du fluide et de son agitation. L'agitation augmente l'homogénéité dans le réacteur et est généralement due à une source mécanique, comme par exemple la rotation d'un mobile d'agitation ou d'un barreau magnétique. Dans un réacteur continu, le mélange est déterminé par le temps de séjour et la

voie d'écoulement. Le temps de séjour est fonction de la géométrie du réacteur et de son débit. Les débits élevés produisent des forces de cisaillement supérieures, par conséquent la dispersion augmente l'homogénéité, ce qui favorise le mélange.

Le procédé d'électrocoagulation « SOLVIN » conçu et commercialisé par SEREP met en œuvre des anodes cylindriques creuses en aluminium ou en fer. Il traite des effluents industriels par voie électrochimique. Parfaitement adapté au traitement des eaux contenant des hydrocarbures, des huiles émulsionnées, des encres, des vernis, des peintures, des métaux, colloïdes et matières en suspension, il accepte des variations importantes de charges polluantes. L'originalité du procédé « SOLVIN » réside dans le système d'auto nettoyage des électrodes assurant ainsi la propreté des surfaces réactionnelles et la constance des réactions électrochimiques mises en œuvre. Les phases de traitement – coagulation / floculation / séparation - sont réalisées dans un seul et même appareil, d'où une emprise au sol réduite et une exploitation facilitée de l'installation.

Les réacteurs « SOLVIN » de 2 types « 220 » et « 400 » permettent d'atteindre des débits de traitement unitaire variant de 200 à 2500 litre par heure ; le choix du débit se fait en fonction de la charge polluante, des performances recherchées, du montage en série ou en parallèle des réacteurs et de la nature de l'effluent. L'électrocoagulateur SOLVIN SEREP offre une grande souplesse d'exploitation et une réactivité importante liée au temps de contact très court dans le réacteur. Son faible encombrement et sa modularité en font un équipement compact facile à implanter et à intégrer dans une filière nouvelle ou existante. Le réacteur SOLVIN SEREP type 400 permet de traiter un débit allant de 20 à 60 litre/minute. Tandis que le réacteur SOLVIN SEREP type 220 permet de traiter un débit allant de 4 à 18 litre/minute. Le montage en parallèle de deux réacteurs sur le même module permet de traiter jusqu'à 2 m³/h pour le type 220 et 7 m³/h pour le type 400 (www.serep.fr).

De nombreuses options peuvent être fournies avec l'électrocoagulateur SOLVIN SEREP :

- Poste de neutralisation ou ajustement du pH
- Poste de préparation de l'effluent
- Traitement primaire / déshuilage
- Traitement des boues / filtre presse-égouttage
- Filtration ou traitement complémentaire

L'électrocoagulateur SOLVIN SEREP standard se compose (figure I-16) :

- D'un réacteur avec support, coffret de commande, redresseur, câble d'alimentation (6 mètres), anode Ø 400 cm (alu 52 kg) ou anode Ø 220 cm (alu 8.3 kg) de première monte.
- D'une cuve de flottation ou décantation avec colonne d'équilibrage.
- D'une goulotte de récupération des boues.
- D'un châssis mécano soudé traité époxy (sans accès).

L'effluent à traiter doit présenter des caractéristiques, en termes de conductivité et de pH, compatibles avec la nature du procédé appliqué et la qualité du traitement recherchée. Cela

nécessite dans certains cas un conditionnement en amont de l'effluent soit en ligne soit au niveau du stockage. Gravitairement ou par pompage l'effluent parvient au cœur du réacteur à un débit constant préalablement fixé. Le flux est diffusé entre la cathode (partie mobile située au-dessus) et l'anode creuse soluble (posée en contact du plateau support placé en dessous). Le courant appliqué entre l'anode et la cathode alimente l'électrolyse de l'effluent et entraîne la dissolution lente de l'anode en aluminium (ou fer). Un écarteur-racleur balaie en permanence les surfaces actives évitant tous dépôts isolants sur l'anode et la cathode et assure un écartement constant entre les électrodes. La réaction est immédiate, les hydroxydes d'alumine libérés par l'électrolyse se combinent avec les particules polluantes et forment des floccs. L'électroflottation due à la présence des micros bulles d'hydrogène et d'oxygène libérées aux électrodes favorise une séparation naturelle de l'eau et des boues dans la cuve de flottation située au-dessous du ou des réacteurs. Le niveau de cette cuve est maintenu constant par une colonne d'équilibrage réglable. Une injection d'une très faible quantité de flocculant peut être faite si nécessaire à la base du réacteur dans le but de renforcer les floccs et d'en faciliter la récupération.

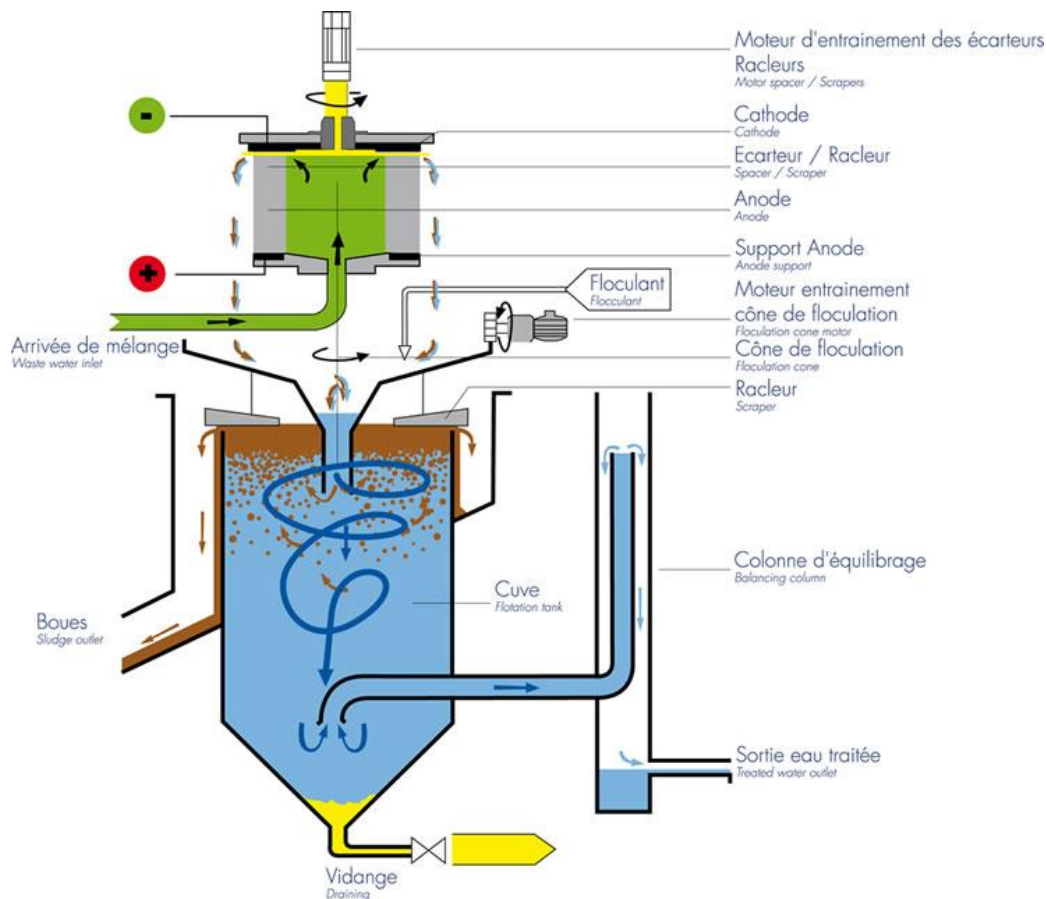


Figure I-16 : le réacteur d'électrocoagulation SOLVIN SEREP (Baudequin 2011)

Le temps de passage très bref de l'effluent dans le réacteur permet l'arrêt et la mise en service instantanément sans perturber la qualité du traitement, ceci confère au SOLVIN SEREP une réactivité intéressante dans les installations automatiques sans surveillance constante. Les

boues produites (hydroxydes et polluants) contrairement aux boues issues des traitements physico-chimiques classiques sont de volume réduit ne nécessitant généralement pas de conditionnement avant pressage ou égouttage.

3. Conclusion sur la bibliographie

Dans ce chapitre, nous avons fait la synthèse des différents processus intervenant en électrocoagulation. Nous avons présenté individuellement les trois fondements de l'électrocoagulation (électrochimie, coagulation, séparation), l'ensemble de ces connaissances a été utilisée pour développer une compréhension fondamentale du procédé de l'électrocoagulation. Les interactions entre les principales espèces, coagulant, bulles et particules polluantes, ont été discutées. Nous avons fait la synthèse des principes de l'électrocoagulation, des différents effluents traités en EC, de la comparaison entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique. De plus nous avons étudié la chimie de l'aluminium et celle du fer utilisés en EC. La chimie de l'aluminium et du fer a permis de connaître les avantages de chaque métal du point de vue du mécanisme réactionnel, chaque métal passant par les stades d'oxydation de façon différente. Ce chapitre a également classé les procédés de traitement en fonction des réacteurs d'électrocoagulation continus ou discontinus, ou bien en fonction de l'utilisation de la flottation électrolytique ou la décantation comme procédé de séparation. Les résultats obtenus sur le traitement des effluents textiles et des effluents de papeterie avec les deux matériaux utilisés comme électrodes, les principaux résultats obtenus pour un couplage EC-décantation et l'optimisation statistique de la vitesse de la décantation. Si nous avons trouvé de nombreux travaux sur le traitement primaire ou secondaire par EC avec les électrodes de fer et d'aluminium pour un effluent de papeterie, il n'existe pas de travaux à notre connaissance s'intéressant à l'EC comme un traitement tertiaire. En outre nous n'avons pas eu connaissance de travaux sur la dualité métaux lourds /pollution organique ou pollutions organiques multiples. Enfin de nombreux modèles ont été développés sur l'électrocoagulation notamment sur l'aspect élimination de polluants organiques mais très peu ont été proposés sur l'élimination des métaux lourds et plus spécifiquement de l'arsenic. C'est pourquoi, nous avons développé, dans cette thèse, ces points qui n'ont pas été traités ou insuffisamment traités dans la littérature et qui permettent de faire avancer les connaissances scientifiques sur le procédé d'électrocoagulation tout en envisageant des problématiques concrètes d'élimination de pollutions industrielles.

LISTE DES SIGNES ET SYMBOLES

COT : carbone organique total (mg/l)

d : coefficient de dilution

DCO : demande chimique en oxygène (mg d'O₂/l)

d_d : diamètre des bulles (μm)

DSV₃₀ : volume de boues décantées après 30 mn, à partir d'un litre de boues diluées (ml)

DSVI : Diluted Sludge Volume Index ou IB, Indice de Boue (ml/g)

E₀ : potentiel standard (V/ESH)

EC : électrocoagulation

F : nombre de Faraday (96487 C.mol⁻¹)

F_T : flux solide total (kgMES.m⁻².h⁻¹)

I : intensité du courant (A)

K_d : coefficient de proportionnalité entre le diamètre de la bulle et la section de captage.

K_n : coefficient de proportionnalité entre le nombre de bulles et le volume de gaz

K_z : coefficient de proportionnalité entre la distance parcourue par les bulles et leur vitesse

m : masse du métal dissous (g)

M : masse molaire de l'espèce considérée (g.mol⁻¹)

MES : matières en suspension (mg/l)

N : nombre de bulles

P : La probabilité de rencontre bulle-particule

pZ : potentiel zêta

Q : charge électrique (C)

Q_R : débit de recirculation (m³/h)

S : section de captage (cm²)

S : surface du décanteur (m²)

Sa : concentration en MES des boues (g/l)

SSVI_{3.5}: Stirred Specific Volume Index à 3.5 g/l (ml/g)

SVI : Sludge Volume Index ou IM, Indice de Mohlman (ml/g)

t : durée (s)

T : temps de séjour des bulles (s)

V : vitesse de sédimentation (m/h)

V₀ : vitesse de sédimentation pour X=0 (m/h)

VD₃₀ : volume de boues décantées après 30 mn, à partir d'un litre d'effluent traité (ml)

Ve : nombre d'électrons

V_S : vitesse de sédimentation (m/h)

W : énergie de mouillage

X : concentration de la suspension (mg/l)

γ_{SG} : Tension superficielle de la particule solide

γ_{LG} : Tension superficielle de l'eau (dyn/cm)

γ_{SL} : Tension interfaciale liquide-solide

θ : angle de mouillage entre la bulle et la particule

ω : surface de contact (m²)

\emptyset : rendement faradique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Abuzaid, N.S. Bukhari, A.A. Al-Hamouz, Z.M. Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 33 (1998) 1341-1358.

Allegre, C. Maisseu, M. Charbit, F. Moulin, P. Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *Journal of Hazardous Materials B116* (2004) 57-64.

Arslan-Alaton, I. Kabdash, I. Hanbaba, D. Kuybu, E. Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 166-173.

Ayoob, S. Gupta, A.K. Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 976-985.

B

Balasubramanian, N. Kojima, T. Ahmed Basha, C. Srinivasakannan, C. Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 966-969.

Balla, W. Essadki, A. Gourich, B. Dassaa, A. Chenik, H. Azzi, M. Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 710-716.

Baudequin, C. Conception d'une unité mobile pour le post-traitement d'eau utilisée pendant l'extinction d'incendie. Thèse de doctorat (2011), Ecole centrale Paris.

Belongia, M. Haworth, D. Baygents, C. Raghavan, S. Treatment of alumina and silica chemical mechanical polishing waste by electrodecantation and electrocoagulation. *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 4124-4130.

Bennajah, M. Maalmi, M. Darmane, Y. Touhami, M. Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation: Kinetic study. *Journal of Urban and Environmental Engineering* 4 (2010) 37-45.

Bennajah, M. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift. Thèse de doctorat (2007), Université de Toulouse.

Bensadok, K. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile ; cas particulier d'émulsion d'huile de coupe. Thèse de doctorat (2007). Université d'Alger.

Brandon, N.P. Kelsaii, G.H. Levine, S. Smith, A.L. Interfacial electrical properties of electrogenerated bubbles. *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (1985) 485-493.

C

Can, O.T. Kobya, M. Demiebas, E. Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.

Carmona, M. Khemis, M. Leclerc, J.P. Lopicque, F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1237 – 1246.

Chen, X. Chen, G. Yue, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2449-2455.

Chen, X. Chen, G. Yue, P.L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation Purification Technology* 19 (2000) 65-76.

Cho, S. Colin, F. Sardin, M. Prost, C. Settling velocity model of activated sludge. *Water Research* 27 (1993) 1237–1242.

Coe, H.S. Clevenger, G.H. Methods for determining the capacity of slime settling tanks. *AIME Transactions* 55 (1916) 356-385.

D

Dai, Z. Fornasiero, D. Ralston, J. Particle-bubble collision models--a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 231-256.

Daneshvar, N. Khataee, A.R. Ghadim, A.R. Rasoulifard, M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 566–572.

Drogui, P. Asselin, M. Brar, S.K. Benmoussa, H. Blais, J.F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology* 61 (2007) 301-310.

E

Emamjomeh, M. Sivakumar, M. Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. *Journal of Environmental Management* 91 (2009, b) 516-522.

Emamjomeh, M. Sivakumar, M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management* 90 (2009, c) 1204-1212.

Emamjomeh, M. Sivakumar, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management* 90 (2009, a) 1663-1679.

Essadki, A.H. Bennajah, M. Gourich, B. Vial, C. Azzi, M. Delmas, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 1211-1223.

F

Fan, L. Yang, F. Yang, W. Performance of the decolorization of an azo dye with bipolar packed bed cell. *Separation and Purification Technology* 34 (2004) 89-96.

Feng, J. Sun, Y. Zheng, Z. Zhang, J. Li, S. Tian, Y. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 1409-1415.

G

Gao, P. Chen, X. Shen, F. Chen, G. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology* 43 (2005) 117-123.

García-Lara, A. M. Montero-Ocampo, M. Improvement of Arsenic Electro-Removal from Underground Water by Lowering the Interference of other Ions. *Water Air Soil Pollution* (2010) 205:237–244.

Godart, H. Eaux de distribution Clarification. *Techniques de l'Ingénieur, traité construction C5199* (2000) 1-15.

Gregory, J. The role of floc density in solid–liquid separation. *Filtration and Separation* 35 (1998) 367–372.

H

Hansen, H. Nunez, P. Grandon, R. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering* 19 (2006) 521-524.

Hansen, H.K. Nunez, P. Raboy, D. Schippacasse, I. Grandon, R. Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3464-3470.

Holt, P. Barton, G. Mitchell, C. Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. *Water Science and Technology* 12 (2004) 177-184.

Holt, P. Barton, G. Mitchell, C. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* (2005) 355-367.

Holt, P. Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process. *Thèse de doctorat* (2002), Université de Sydney.

Holt, P.K. Barton, G.W. Wark, M. Mitchell, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211 (2002) 233-248.

Hu, C. Lo, S. Kuan, W. Lee, Y. Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 1-5.

Hutnan, M. Drtil, M. Kalina, A. Anaerobic stabilization of sludge produced during municipal wastewater treatment by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B131* (2006) 163-169.

K

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 (2005), Université de Nancy.

Khemis, M. Tanguy, G. Leclerc, J.P. Valentin, G. Lopicque, F. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: Relation between the rates of electrodes reactions and the efficiency of waste removal. *Process Safety and Environmental Protection* 83 (2005) 50-57.

Kiliç, M.G. Hosten, C. A comparative study of electrocoagulation and coagulation of aqueous suspensions of kaolinite powders. *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 735-740.

Kilonzo, P.M. Margaritis, A. Bergougnou, M.A. Yu, J. Qin, Y. Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas-liquid separator. *Chemical Engineering Journal* 121 (2006) 17-26.

Kobyas, M. Delirbas, E. Can, O. Bayramoglu, M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B132* (2006) 183-188.

Kobyas, M. Gebologlu, U. Ulu, F. Oncel, S. Demirbas, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5060–5070.

Koren, J.P.F. Syversen, U. State-of-the-Art Electroflocculation. *Filtration & Separation* 2 (1995) 153-156.

Kumar, N.S. Goel, S. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 528-533.

Kynch, G.J. A theory of sedimentation. *Transactions of the Faraday Society* 48 (1952) 166–176.

L

Labanowski, J. Pallier, V. Feuillade-Cathalifaud, G. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 166-172.

Larue, O. Vorobiev, E. Flocc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data. *International Journal of Mineral Processing* 71(2003) 1-15.

Linares-Hernandez, I. Barrera-Diaz, C. Roa-Morales, G. Bilyeu, B. Urena-Nunez, F. A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 240-248.

M

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 (1998) 1604-1612.

Matteson, M.J. Dobson, R.L. Glenn, R.W.J. Kukunoor, N.S. Waits, W.H.I. Clayfield, E.J. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 104 (1995) 101-109.

Meas, Y. Ramirez, J. Villalon, M. Chapman, T. Industrial wastewaters treated by electrocoagulation. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8165-8171.

Merzouk, B. Etude expérimentale pour le traitement des eaux usées industrielles par Électroflottation. Thèse de doctorat (2009), Université de Bejaia.

Merzouk, B. Gourich, B. Madani, K. Vial, Ch. Sekki, A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination* 272 (2011) 246-253.

Merzouk, B. Gourich, B. Sekki, A. Madani, K. Chibane, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique, a case study. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009, a) 215-222.

Merzouk, B. Gourich, B. Sekki, A. Madani, K. Vial, Ch. Markaoui, M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal* 149 (2009, b) 207-214.

Moisés, T. Patricia, B. Barrera-Diaz, C. Gabriela, R. Natividad-Rangel, R. Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation – Activated sludge. *Bioresource Technology* 101 (2010) 7761-7766.

Mollah, M. Pathak, S. Patil, P. Vayuvegula, M. Agrawal, T. Gomes, J. Kesmez, M. Coke, D. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* B109 (2004) 165-171.

Mollah, M.Y.A. Schennach, R. Parga, J.R. Coke, D.L. Electrocoagulation (EC)- Science and applications. *Journal of Hazardous Materials* 84 (2001) 29-41.

Moreno, H.A. Coke, D.L. Gomes, J.A.G. Morkovsky, P. Parga, J.R. Peterson, E. Garcia, C. Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes. *ECS Transactions* 6 (2007, b) 1-15.

Moreno, H.A. Coke, D.L. Gomes, J.A.G. Morkovsky, P. Parga, J.R. Peterson, E. Electrochemistry mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology* 56 (2007, a) 204-211.

Mostefa, N. Tir, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. *Desalination* 161 (2004) 115-121.

P

Panizza, M. Bocca, C. Cerisola, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* 34 (2000), 2601–2605.

Parga, J. Coke, D. Valenzuela, J. Gomes, J. Kesmez, M. Irwin, G. Moreno, H. Weir, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials B124* (2005) 247-254.

Petsriprasit, C. Namboonmee, J. Hunsom, M. Application of the electrocoagulation technique for treating heavy metals containing wastewater from the pickling process of a billet plant. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 854-861.

Phalakornkule, C. Sukkasem, P. Mutchimsattha, C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 934-943.

Picard, T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat (2000), Université de Limoges.

Poinsot, L. Etat de l'art sur la clarification secondaire dans l'approche dimensionnelle et sur la modélisation, limité aux clarificateurs cylindriques. Rapport de stage (2002). Université de Strasbourg.

Pouet, M.F. Grasmick, A. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Science and Technology* 31 (1995) 275-283.

R

Raymond, D. Le traitement des eaux, 2^{ème} édit. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal 2 (1990) 50-54.

Ricordel, C. Darchen, A. Hadjiev, D. Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses. *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 342-347.

S

Sayiner, G. Kandemirili, A. Dimoglo, A. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination* 230 (2008) 205-212.

Seyam, R. Mise au point validation d'un modèle à une dimension d'un clarificateur secondaire dans un procédé par boues activées. Rapport de stage (2005), Université de Strasbourg.

Shin, S. Kim, Y. Jung, S. Suh, K. Kang, S. Jeong, S. Kim, H. Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 806-810.

Solak, M. Kihç, M. Yazici, H. Sencan, A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 345-352.

Soon-An, O. Chye-Eng, S. Poh-Eng, L. Kinetics of adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution on rice husk and modified rice husk. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 6 (2007) 1764-1774.

W

Wang, C. Chou, W. Chen, L. Chang, S. Silica particles settling characteristics and removal performances of oxide chemical mechanical polishing wastewater treated by electrocoagulation technology. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 344-350.

WHO. Guidelines for drinking-water quality, Third edition incorporating the first and second addenda, Volume 1 recommendations. World Health Organization (2008).

Y

Yang, G. Tsai, C. Performance evaluation of a simultaneous electrocoagulation and electrofiltration module for the treatment of Cu-CMP and oxide-CMP wastewaters. *Journal of Membrane Science* 286 (2006) 36-44.

Yilmaz, A. Boncukcuoglu, R. Kocakerim, M. Keskinler, B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 160-165.

Yilmaz, A.E. Boncukcuoglu, R. Kocakerim, M.M. A quantitative comparison between electrocoagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 475-481.

Z

Zhu, B. Clifford, A. Chellam, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. *Water Research* 39 (2005) 3098-3109.

Zodi, S. Modélisation 1D d'un clarificateur secondaire. Rapport de stage (2007), Université de Strasbourg.

Zongo, I. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat (2009), Université de Nancy.

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

1. Unité EC discontinu

Nous avons choisi pour mesurer les cinétiques d'abattement des polluants un pilote à circuit de recirculation fermé dont le réacteur électrochimique est muni de deux électrodes planes en parallèles. L'unité de traitement des effluents par électrocoagulation EC (Figure II-1) est composée de :

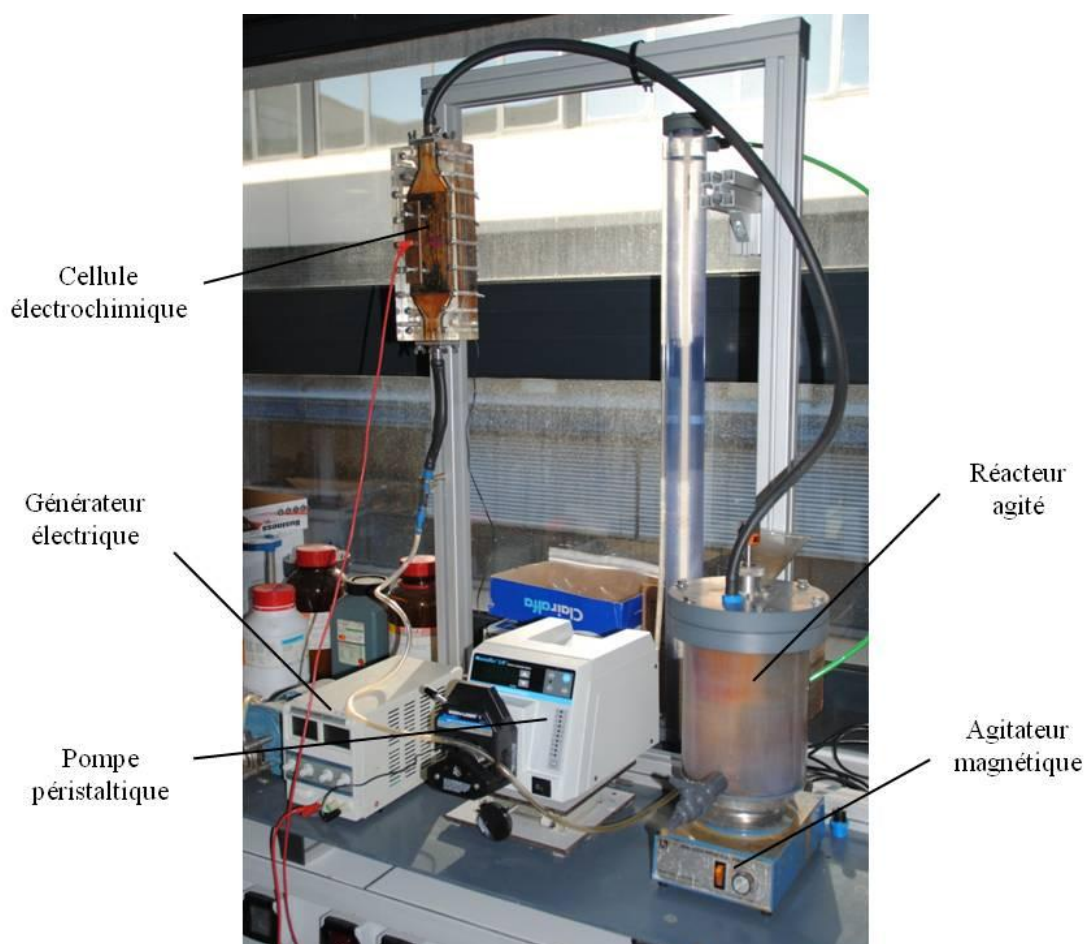


Figure II-1 : Dispositif expérimental de traitement par électrocoagulation

- La cellule électrochimique dans laquelle sont placés deux électrodes en alliage d'aluminium entre lesquelles circule l'effluent à traiter.
- Une pompe péristaltique dont le débit est réglable et qui assure la circulation de l'effluent dans le circuit.
- Un réacteur agité dans lequel a lieu l'homogénéisation des effluents. Il permet également grâce à l'agitateur magnétique la séparation du gaz électrogénéré de la solution et évite ainsi la formation des mousses qui peuvent perturber les réactions et entraver la bonne marche de l'électrocoagulation.
- Un générateur électrique permet de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu avec une intensité ou une tension constante.

Le réacteur agité permet l'homogénéisation de l'effluent mais cette agitation est maintenue à une vitesse assez faible afin de ne pas cisailer les floccs et faciliter leur décantation. La recirculation permet aussi de ne pas saturer l'effluent en métal dissous au niveau de la cellule électrochimique. Pratiquement, ce réacteur permet aussi d'avoir à son niveau un effluent bien homogénéisé que l'on prélève par un robinet placé près du fond. L'unité de traitement des effluents est un montage des éléments suivants :

1.1. La cellule électrochimique

Dans cette étude, on a utilisé des cellules électrochimiques à électrodes planes et parallèles, formées d'alliages d'aluminium ou de fer entre lesquelles circule l'effluent à traiter. Les électrodes sont toutes de dimensions égales avec une longueur de 150 mm et une largeur de 70 mm donnant une surface de travail de 105 cm². Plusieurs géométries de cellule existent dans la littérature mais cette configuration est la plus répandue. En effet, cette géométrie d'électrodes permet d'avoir une mise en œuvre facile et une utilisation simple de par sa facilité de nettoyage et de remplacement. L'épaisseur des plaques de 12 mm n'a pas d'effet sur le traitement étant donné que seule une face de chaque électrode est en contact avec l'effluent (figure II-2). En effet, les électrodes logées dans les parties usinées de Plexiglas permettent aussi d'inactiver une surface et de ne garder que la surface supérieure active. Les électrodes sont placées dans un carter en plexiglas avec une distance inter électrode de 10 mm choisie faible pour limiter la chute ohmique mais suffisamment large pour éviter le colmatage. En plus cela permet d'avoir une dissolution uniforme du métal. La connexion électrique est assurée par des vis filetées enfoncées dans chaque électrode. À l'aide d'un générateur de courant continu les plaques métalliques sont soumises à une densité de courant fixe. Ce courant doit permettre une dissolution bien contrôlée du métal à l'anode et un dégagement d'hydrogène à la cathode. Une partie divergente à l'entrée de la cellule permet un étalement parfait du liquide sur les plaques, même à des débits très faibles. On a choisi de placer la cellule en position verticale afin de bien homogénéiser l'effluent et de pouvoir travailler avec des débits très faibles sans formation de poche de gaz sur la plaque d'aluminium (Khemis 2005). Le temps de passage de l'effluent dans le réacteur dépend du débit choisi ; la durée de traitement dépend de la quantité de métal que l'on veut dissoudre. Ce temps de passage influence la concentration du métal dissous dans l'effluent à la sortie du réacteur. La quantité du métal dissous est donnée par la loi Faraday. La tension dans la cellule dépend de la résistance de l'effluent et du courant appliqué selon la loi d'Ohm : $U=R.I$; dans cette relation, nous avons négligé la tension de cellule à vide et les surtensions aux électrodes. La résistance de l'effluent dépend principalement de sa conductivité et donc de la composition de la phase aqueuse. Du fait de la présence des bulles de gaz dans la cellule, il est possible que la conductivité de l'effluent en soit affectée et cela peut entraîner une augmentation de résistance de l'effluent et une tension plus élevée. Par ailleurs la dissolution du métal peut progressivement elle aussi modifier la conductivité du milieu. La présence des bulles d'hydrogène crée une agitation au voisinage de la surface de l'électrode qui favorise la diffusion des ions métalliques dans la solution et l'homogénéisation de sa concentration. La présence de bulles permet l'homogénéisation de l'effluent, en plus de la recirculation forcée

du milieu. L'avantage de l'agitation par les bulles a été mis en avant et leur influence négative sur la conductivité a été minimisée en travaillant en régime laminaire à l'intérieur du réacteur électrochimique. Ce qui permet une évacuation rapide des microbulles qui vont se dégager au niveau du réacteur agité.

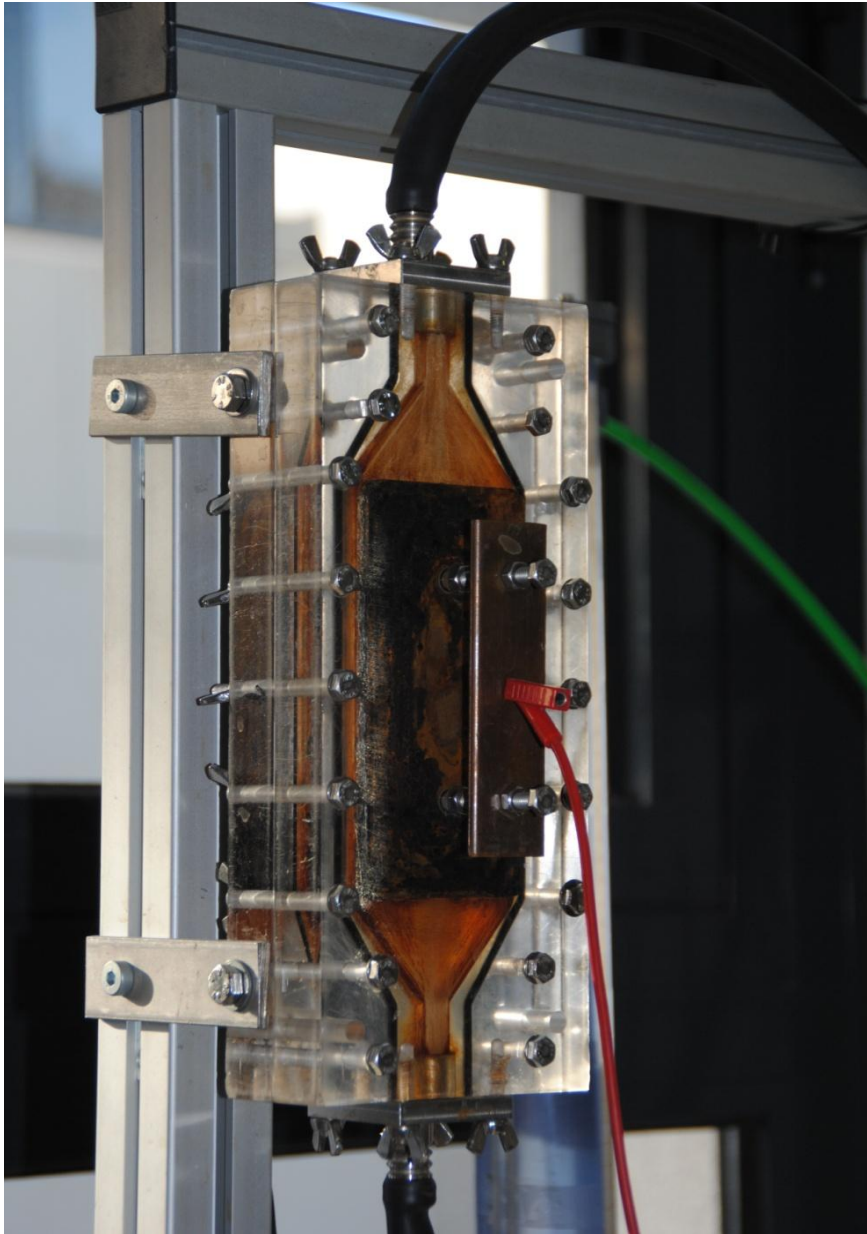


Figure II-2 : Cellule électrochimique

1.2. Pompe péristaltique

La circulation des effluents est assurée dans le circuit de traitement par une pompe péristaltique est type Masterflex L/S, « digital economy drive » de marque Cole-Parmer. La tête montée sur la pompe est de type Easy-load II, modèle 7518-60. Les tuyaux fixés sur la tête de pompe sont des tuyaux Masterflex de diamètre interne 7mm et externe 10mm. Le débit fournie par cette pompe est réglable entre 0 à 2000 ml/min avec une précision de 3%. Nous

avons travaillé à débit variant de 50 à 300 ml/min dans tout notre travail. Des essais préliminaires montrent que le débit n'a pas d'influence notable sur le traitement dans la gamme testée.

1.3. Réacteur agité

C'est un réacteur de forme cylindrique de diamètre intérieur de 150 mm et de hauteur 180 mm avec un volume maximal de 3200 ml, posé sur un agitateur IKA-Combimag Réo dans lequel a lieu l'homogénéisation des effluents. Nous avons travaillé à vitesse d'agitation constante de 100 rpm, vitesse choisie de sorte à ne pas casser les floccs mais suffisante pour avoir un mélange homogène. Le couvercle du réacteur est en PVC. Le réacteur dispose d'une entrée d'effluent par le haut et une sortie de gaz par le haut, avec un robinet latéral placé en bas pour les prélèvements d'échantillons. L'étanchéité au gaz et au liquide est assurée par un joint torique avec serrage par huit écrous. Le réacteur joue deux rôles en parallèle dans le traitement par électrocoagulation :

- Le premier est l'homogénéisation de la concentration en métal : nous avons choisi un système de fonctionnement fermé avec recirculation. Cette recirculation permet aussi de ne pas saturer l'effluent en métal dissous au niveau de la cellule électrochimique. Pratiquement, ce réacteur permet aussi d'avoir à son niveau un effluent bien homogénéisé pour les prélèvements analytiques. Un échantillon de 40 ml d'échantillon est prélevé pour chaque point d'analyse. En effet à la sortie du réacteur électrochimique ou cellule électrochimique, l'effluent contient du métal dissous, des hydroxydes et différents types de polluants, l'agitateur muni d'un barreau aimanté de 6cm de long assure l'homogénéisation de ce mélange.
- Le deuxième rôle est la séparation du gaz, l'hydrogène, de la phase effluent : le gaz formé dans la cellule électrochimique est récupéré dans ce réacteur. L'agitation dans ce réacteur permet donc de séparer les gaz de l'effluent et aussi de limiter la formation de mousse qui entrave la bonne marche de l'électrocoagulation.

1.4. Générateur électrique

L'alimentation stabilisée AFX 2930 SB DC Power supply 2LCD permet de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu avec une intensité et tension maximales respectivement de 20 A et de 30 V. Cette alimentation a été utilisée à courant imposé pour tous les essais.

1.5. Les plaques d'électrodes

Deux matériaux d'électrodes ont été utilisés, le fer et l'aluminium. Le fer est en fait un acier doux d'usage courant qui possède une teneur en carbone d'environ 0,3% et en fer d'environ 99,7%. L'aluminium de type A-U4G, est un alliage contenant majoritairement de l'aluminium, avec du cuivre et du magnésium pouvant aller jusqu'à 4% et 1% respectivement. Son nom commercial est le 2017-Al. Dans tout le document, les deux électrodes sont

respectivement appelées électrode de fer et électrode d'aluminium. Lorsque le courant passe, les deux matériaux d'électrodes se comportent assez bien tout au long du traitement sans que les composés de l'effluent ne s'adsorbent sur l'une ou l'autre de l'électrode et empêchent le passage du courant. Lorsque l'on balaie les intensités de courant en relevant la tension dans le sens des courants croissants puis dans l'autre, les deux électrodes se comportent exactement de la même façon avec les différentes solutions.

2. Unité EC continu

Si les cinétiques d'abattement des différents types de polluants sont mesurables de façon précise dans le réacteur discontinu présenté ci-avant, la mesure de la caractérisation des flocs et des vitesses de décantation est plus discutable en raison de la présence de la pompe de recirculation. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, assez peu d'études ont été réalisées en réacteur continu. Nous avons donc choisi de construire un réacteur d'électrocoagulation en régime continu constitué de deux compartiments. Le premier est une cellule électrochimique munie de six électrodes planes parallèles disposées verticalement avec une connexion bipolaire. Tandis que le deuxième est une chambre de séparation physique. L'unité de traitement des effluents par électrocoagulation EC en régime continu (Figure II-3) est composée de plusieurs parties décrites dans les paragraphes suivants:

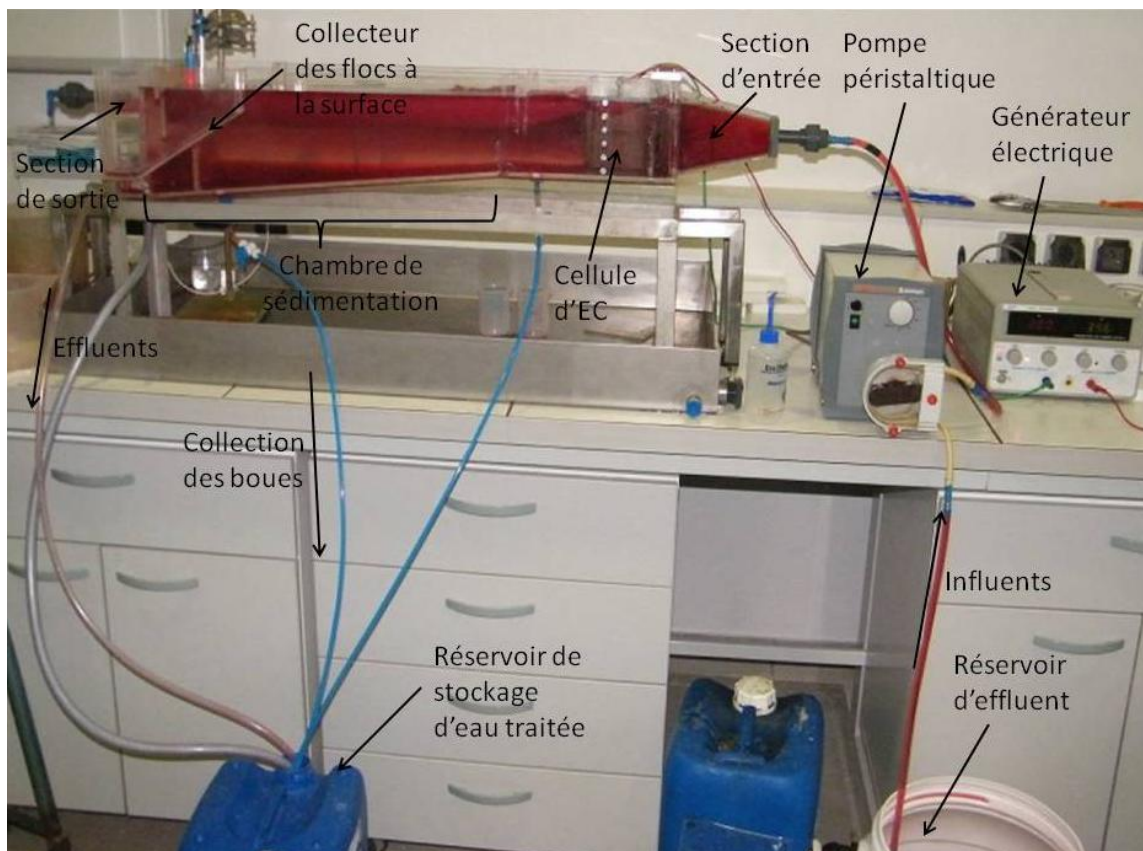


Figure II-3 : Unité d'électrocoagulation en régime continu

2.1. Réacteur continu

Le réacteur est constitué d'un seul bloc principal mais séparé en deux : une partie électrochimique et une partie séparation physique. L'effluent synthétique est pompé dans la cellule électrochimique contenant six plaques d'aluminium (pureté de Al était 95-97%) utilisées comme électrodes (dimension 100*100*10 mm) et déposées verticalement. Les électrodes sont plongées dans la solution qui s'écoule dans le réacteur en plexiglas. Les écarts entre chaque deux électrodes voisines ont été maintenus constants à 10 mm pour toutes les expériences. Les électrodes sont reliées à un générateur d'alimentation électrique fournissant un courant dans la gamme de 0,5-50 A. Cependant, l'intensité de courant a été maintenue constante pour chaque test. La cellule électrochimique a un volume d'environ 2 litres dont celui des électrodes. Ainsi, l'effluent quitte la cellule en continu et pénètre délicatement la chambre de décantation dont le volume total est de 18 L. La chambre est surdimensionnée pour assurer la séparation même pour des vitesses de sédimentation des floccs assez faibles. L'angle de 3% en fond de cuve permet d'isoler les floccs en fin de réacteur et de les récupérer dans le fond. Les conditions d'écoulement dans l'ensemble du réacteur incluant les deux cellules ont été caractérisées par des expériences de distribution de temps de séjour DTS. L'écoulement est de type piston dispersion axiale. La dispersion dépend légèrement du débit mais assez peu dans la gamme étudiée. L'effluent à traiter circule à l'aide d'une pompe péristaltique fournissant un flux dans la gamme de 0-35 l/heure. L'influence des différents paramètres sur l'abattement d'un colorant rouge a été étudiée en utilisant un effluent synthétique. Il nous a en effet semblé plus simple pour s'attarder sur le fonctionnement du continu et la formation des floccs avant de s'affranchir de la complexité des effluents industriels réels. La figure II-4 montre de façon plus détaillée la partie de récupération des floccs lors de la séparation liquide-solide dans la chambre de sédimentation.

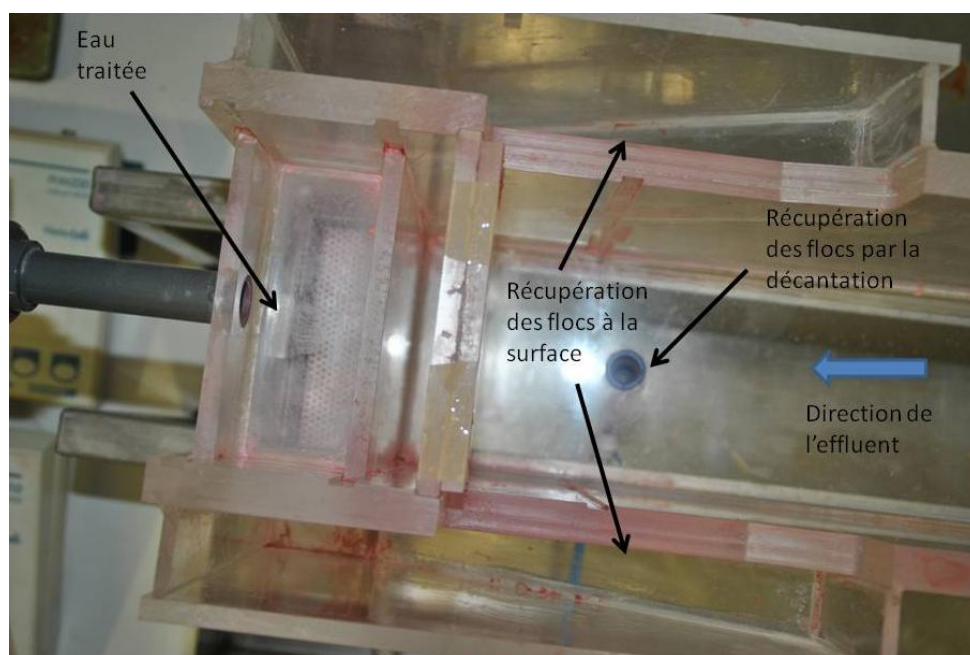


Figure II-4 : Séparation liquide-solide dans la chambre de sédimentation

2.2. Générateur électrique

L'alimentation stabilisée MCP M10-SP6005L « Laboratory DC Power supply » permet de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu avec une intensité et une tension maximales respectivement de 6 A et de 30 V. Cette alimentation a été utilisée à courant imposé pour tous les essais.

2.3. Pompe péristaltique

La circulation des effluents est assurée dans le circuit de traitement par une pompe péristaltique de type PD 5006, « Pump drive » de marque Heidolph. La tête montée sur la pompe est de type Easy-load II, modèle 7518-60. Les tuyaux fixés sur la tête de pompe sont des tuyaux Masterflex de diamètre interne 7mm et externe 10mm. Le débit fourni par cette pompe est réglable entre 0 à 35 l/h avec une précision de 4%. Nous avons travaillé à débit variant de 10 à 28 l/heure au cours des essais.

2.4. Les plaques d'électrodes

L'aluminium a été utilisé pour les six plaques d'électrodes dont les dimensions sont 10*10*1 cm. L'aluminium est de type A-U4G, c'est un alliage contenant majoritairement de l'aluminium, avec du cuivre pouvant aller jusqu'à 4% et 1% de magnésium. Son nom commercial est le 2017-Al. La Figure II-5 montre le bloc d'électrodes utilisé et les connexions.

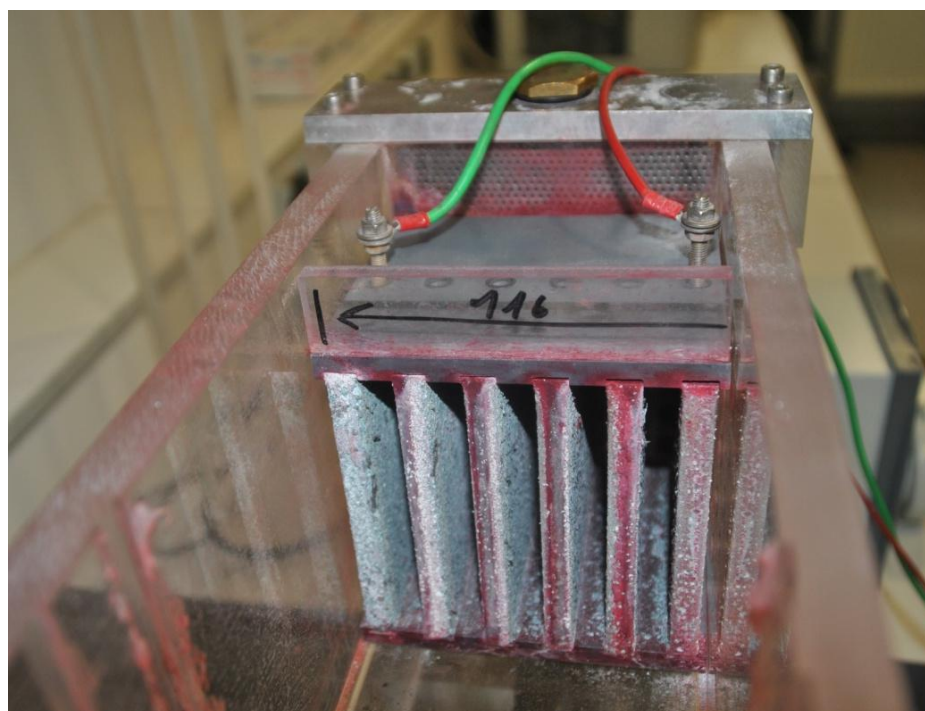


Figure II-5 : Six électrodes d'aluminium dans le réacteur d'EC en régime continu

3. Méthodes analytiques

Pour suivre le traitement des effluents, on a mesuré en ligne des caractéristiques des effluents (pH, conductivité), et analysé la phase clarifiée après traitement. Ces analyses incluent les mesures de la dissolution du métal sacrificiel (Fe et Al) et des indicateurs de la dépollution (DCO, COT, Turbidité, MES, Absorbance, Fluorescence, As). Toutes ces analyses renseignent sur la cinétique de l'abatement des indicateurs de pollution et la cinétique de dissolution des métaux.

3.1. Mesure du pH

Les mesures de pH des échantillons prélevés sont réalisées à l'aide d'un pH-mètre CONSORT model C931 muni d'une électrode en verre contenant une solution de KCl de concentration 4M. Le pH mètre est étalonné avec des solutions étalons de phosphate de pH 4, 7, 10 et 12. La précision des étalons donnée par le fournisseur est de $\pm 0,02$ unité à 20°C. Le pH de chaque échantillon prélevé au niveau du réacteur agité est pris immédiatement. La précision de lecture du pH est de l'ordre de $\pm 0,05$ unités dans les conditions des essais. Ce pH permet de suivre la production des ions OH⁻ responsables de la montée en pH de l'effluent.

3.2. Mesure de la conductivité

Les mesures de conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre Consort model 832 muni d'une cellule de mesure à plaques de platine de type Radiometer modèle CDC 566T. Cette cellule comporte une compensation automatique de la valeur de conductivité en fonction de la température de la solution (température de référence : 25°C). La compensation est réalisée par une sonde de température de type Pt 100. La constante de cellule est de 1 cm⁻¹. La gamme de mesure est de 0,01 à 200 mS.cm⁻¹. L'étalonnage de la cellule est effectué à l'aide des solutions étalons fournies par Radiometer Analytical dans la série 4-7-10. Il s'agit de solutions de KCl respectivement de 0,1, 0,01, 0,001M de conductivité respective 12,88, 1,413 et 0,148 mS.cm⁻¹. La figure II-6 représente la courbe d'étalonnage de la conductivité.

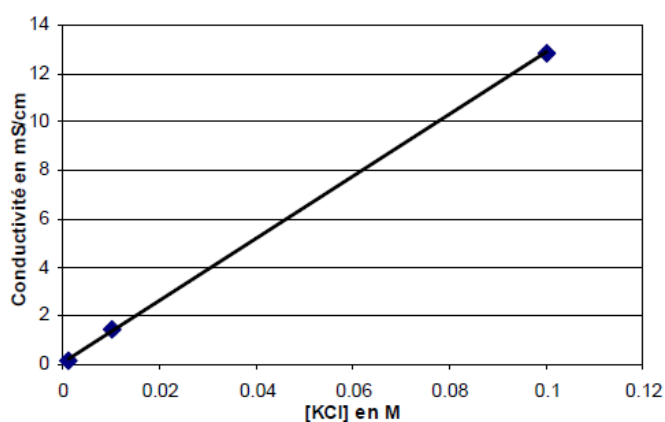


Figure II-6 : Courbe d'étalonnage de la conductivité

3.3. Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. Ces particules ont une taille variant entre 10 nm et 100 μm (Zongo 2009). La turbidité se mesure par techniques optiques : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Les unités utilisées pour la turbidité sont les Unités Jackson (JTU), la Nephelometric Turbidity Unit (NTU) et la Formazine Turbidity Unit (FTU) ou SiO_2 (mg/l). Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments LP 2000 comportant une diode infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi qui est un appareil à lecture directe. Cette mesure permet de suivre la cinétique de la décantation des échantillons après le traitement. Lorsque nous trouvons des valeurs hors étalons, nous procédons à une dilution à l'eau déminéralisée de cet échantillon avant analyse. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide des solutions étalons de Formazine à deux concentrations.

3.4. Mesure de la DCO

La DCO est la quantité d'oxygène équivalente à la quantité d'oxydant chimique utilisé pour dégrader les matières organiques et minérales. Elle s'exprime en mg/l de solution. Sa détermination se fait en quatre étapes. On ajout d'un volume V_1 d'une solution de digestion formée d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , du sulfate de mercure HgSO_4 et de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en excès et en solution aqueuse. Et on ajout d'un volume V_2 d'une solution de sulfate d'argent dans l'acide sulfurique. Chauffage pendant deux heures à 148°C au four. Les fours utilisés sont soit un CSB/COD reactor model 30, soit un CSB/COD Reactor Al 31. La lecture de l'absorbance se fait par une spectrophotométrie à une longueur d'onde de 620 nm, correspondant à la gamme 0 à 1500 $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Nous avons utilisé un DCO-mètre de type HACH DR2400. Ces analyses sont effectuées selon la norme française AFNOR et selon la norme standard américaine SMEWW.

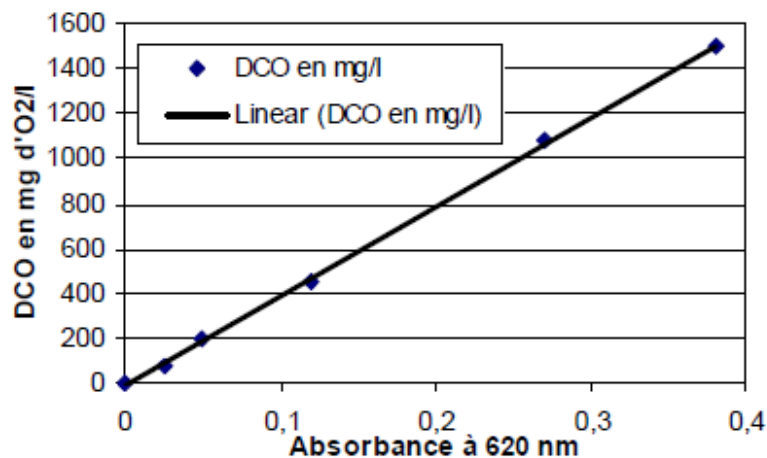


Figure II-7 : Courbe d'étalonnage du DCO-mètre HACH DR2400

L'étalonnage du DCO-mètre a été réalisé avec une solution acide d'acide hydrogénophthalate de potassium (KHP). Ce dernier avait été préalablement séché à l'étuve à 103°C pendant 2 h. Nous avons préparé plusieurs solutions de concentration connue maximale de 1500, 750 et 150 mg. L⁻¹. La précision de la mesure est estimée à ± 5%. Les étalons ont été faits de 0 à 150 mg. L⁻¹, de 0 à 750 mg. L⁻¹ et de 0 à 1500 mg. L⁻¹. La figure II-7 représente la courbe d'étalonnage du DCO-mètre en utilisant une solution de KHP à différentes concentrations. Cette courbe d'étalonnage a été établie pour les concentrations les plus élevées de limite maximale de 1500 mg O₂/L (Figure II-7).

3.5. Mesure du COT

Le carbone organique total représente la matière organique carbonée totale existante dans une solution. Sa détermination se fait par un COT mètre. Celui que nous avons utilisé est un TOC-V_{CSH} (Shimadzu) avec une fourchette de mesure comprise entre 4 µg/L et 25000 mg/L de carbone. Selon le domaine de mesure, une courbe d'étalonnage différente était utilisée. Le principe de fonctionnement est basé sur deux étapes essentielles : une oxydation par la décomposition totale en gaz carbonique de tous les composés organiques solubles y compris les composés macromoléculaires. Elle n'oxyde pas seulement les composés simples micromoléculaires, toutes les composantes de l'échantillon subissent une combustion totale à une température de plus de 680 °C en présence d'un catalyseur en nickel/chrome. Ceci permet de transformer toute la matière organique en gaz carbonique. A l'étape suivante, l'analyseur de gaz mesure par une cellule infrarouge, le gaz carbonique formé et le transmet sous forme de valeur de COT sur la base de l'étalonnage incorporé. L'erreur de mesure est d'environ 1,5%. On fixe un maximum de répétitions à l'appareil et, en fonction de l'écart entre les mesures, le logiciel décide d'arrêter à deux, trois ou quatre mesures. Les courbes d'étalonnage ont été faites pour les gammes de 0 à 100, 0 à 1000 et 0 à 4000 mg/L. L'étalonnage est effectué à partir d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium (KHP). L'appareil utilisé a la particularité de faire les dilutions pour les différentes gammes inférieures d'étalonnage sur la base d'une solution concentrée. Le facteur de dilution a varié pour nos mesures de 2 à 50. Les volumes injectés à chaque prise sont optionnels et peuvent être de 10 à 150 µL ou de 10 à 2000 µL. L'appareil est muni d'un passeur automatique. Le temps de mesure est estimé à 3 minutes par échantillon.

3.6. Mesure de la fluorescence

La présence de résidus de lignine et de ses composés dérivés dans l'effluent de papeterie est suivie par fluorescence synchrone. La détection a été effectuée avec un spectrophotomètre de fluorescence (F-2500; Digilab, Hitachi®), avec une lampe xénon (Xe), en utilisant le logiciel de « FL Solutions 2.0 ». La longueur d'onde de l'émission ($\lambda_{ém}$) varie de 280 nm à 650 nm et le décalage entre la longueur d'onde de l'émission et la longueur d'onde de l'excitation (λ_{ex}) était de 50 nm ($\lambda_{ém} - \lambda_{ex} = 50$ nm) (Louvet 2010). Un décalage de 50 nm entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission se justifie car la plupart des pics de fluorescence

d'intérêt sont « alignés » sur une diagonale dans la matrice 3d excitation émission. La vitesse d'analyse utilisée était de 300 nm .min⁻¹.

3.7. Mesure de l'absorbance

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair. Auparavant le surnageant clair de l'effluent brut non traité décanté subit plusieurs mesures de longueurs d'onde afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption la plus appropriée pour cette caractérisation et de suivre aussi l'abatement des différentes couleurs au cours du traitement. Ces mesures se font en spectrométrie UV visible après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, chaque échantillon est passé en ayant comme absorbance initiale celle de l'effluent brut. Les valeurs lues à la longueur d'onde prédéterminée représentent l'absorbance de l'échantillon. Le spectromètre UV visible est piloté par un ordinateur de marque Anthélie Junior SECOMAM.

3.8. Mesure de Fe, Al et As dissous

La mesure de la concentration en fer, en aluminium et en arsenic dissous se fait en prélevant une certaine quantité de l'effluent après agitation pour homogénéiser l'effluent prélevé. Ce deuxième prélèvement est acidifié pour ramener le pH au niveau acide selon le métal à doser. Après cela, nous diluons l'échantillon acidifié pour rester dans les marges d'analyse de la spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Cet échantillon acidifié et dilué est filtré à travers un filtre à seringue de 0,45 µm pour éviter de colmater le spectromètre d'absorption atomique et pour avoir un échantillon soluble. Dans tous les cas, l'échantillon final qui passe dans l'AAS a un pH ≤ 2 pour assurer la dissolution complète du métal à doser et éviter la précipitation des métaux. Les métaux dissous et l'arsenic ont été dosés globalement par la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) après dilution et acidification pour rendre soluble le métal dans l'effluent. Le principe de base de l'AAS se résume en 3 étapes :

- La nébulisation : l'échantillon à analyser subit une pulvérisation dans la chambre de nébulisation qui fait passer l'échantillon de l'état liquide à des gouttelettes très fines. Un réglage permet de les avoir les plus fines et homogènes possible.
- La combustion : ces gouttelettes sont entraînées au niveau du brûleur qui amène par la flamme, les éléments à analyser de leur état stable à leur état excité. Cet état leur permet d'avoir une absorption maximale à leur longueur d'onde optimale. Ceci correspond dans ce cas précis à l'absorption de sa propre lumière canalisée à la base de la flamme par l'appareil à partir de la lampe de l'élément à doser. Selon le métal, sa plus ou moins grande sensibilité impose que la combustion se fasse à température plus ou moins élevée. Quand l'élément à doser nécessite une température pas trop élevée, on utilise la flamme air/acétylène, et une flamme plus chaude alimentée par un mélange protoxyde d'azote/acétylène pour les éléments moins sensibles.
- Les résultats : les capteurs de l'appareil relèvent l'absorbance et le logiciel intégré la traduit directement en concentration de métal sur la base de la courbe d'étalonnage préétablie.

Les échantillons prélevés, acidifiés pour dissoudre le métal à analyser sont dilués de sorte à avoir des concentrations acceptables pour rester dans le domaine linéaire des étalonnages. Les dilutions sont estimées en fonction du calcul théorique de métal dissous en supposant un rendement faradique de dissolution égal à 1. Les étalons sont préparés à partir d'une solution mère de 1000 ppm. Les mesures sont effectuées par étalon et on obtient une droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration. Dans le cas où la concentration à doser est supérieure de la gamme d'étalonnage, on doit avoir des étalons qui vont au-delà de cette valeur. Il convient de veiller à rester dans le domaine linéaire pour tous les étalonnages. Chaque échantillon est passé et l'étalonnage intégré permet à l'ordinateur pilote de donner directement les résultats en concentration. Le temps de mesure d'un échantillon, fonction de la répétition qu'on demande à l'appareil variant de 2 à 5 répétitions en général, n'excède pas 1 min.

3.9. Mesure des MES

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 20 mL des échantillons avec un filtre à 0,45 µm, on place le filtre dans une coupelle que l'on laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 105 °C. La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par :

- $MES (g/L) = (M_2 - M_1) / 0.02$

Avec M_1 la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g) et M_2 correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 24 h avant leur utilisation de sorte que le poids M_1 corresponde bien au poids sec.

3.10. Pesée

Les produits de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés avec une balance de précision Sartorius. La gamme de mesure est comprise entre 0,01g et 202 g avec une précision de ±0,0001 g dans une zone de température comprise entre 10 et 30°C. Pour les pesées des émulsions mères, du NaCl, et du KCl nous avons utilisé une balance moins précise Mettler PM 400. La gamme de mesure est de 0,5 à 410 g avec une précision de ±0,01g.

3.11. Mesure de la vitesse de décantation

Le mélange homogène de l'effluent restant après le traitement de l'électrocoagulation est versé dans une colonne de verre, de 46 cm haut et 7,8 cm de diamètre pour réaliser les tests de décantation. La hauteur de l'interface du liquide / des boues a été enregistrée régulièrement (figure II-8). La variation de la hauteur d'interface a été suivie pendant 2 ou 3 h: ce temps est suffisant pour que la décantation soit achevée. Dans la plupart des essais, la phase de compressions intervient approximativement après une heure de décantation. De ce fait, il est tout à fait possible de prélever le surnageant à partir de ce temps d'expérience pour réaliser les mesures de turbidité et de MES. L'ensemble du processus, a été répété au moins trois fois, et

les données ont été utilisées pour la détermination de la cinétique de décantation des boues et des paramètres associés. Les vitesses initiales de décantation des boues pour l'ensemble des essais répétés varient au maximum de 4%.

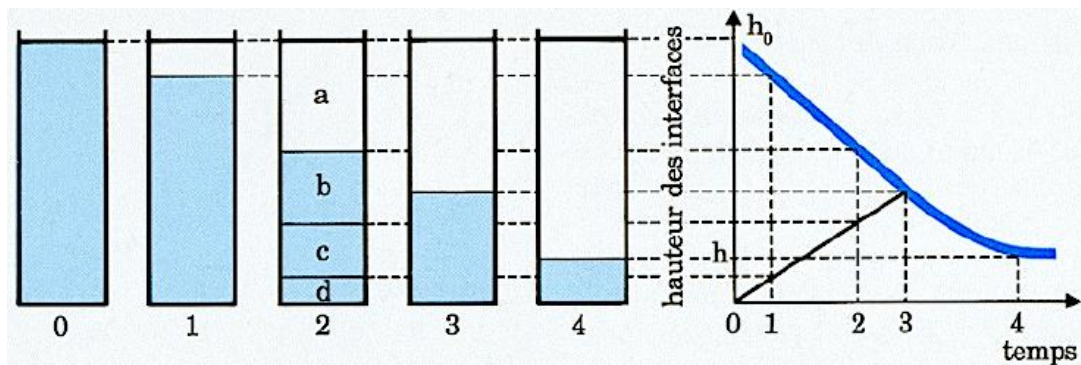


Figure II- 8 : Schéma des cinétiques de décantation en éprouvette (Blazy et al. 1999)

4. Principaux effluents testés

4.1. Traitement des effluents textiles

L'industrie textile représente en fait une large gamme d'usines avec des opérations unitaires, des processus et des produits très variés. Il est presque impossible de décrire un effluent textile typique en raison de cette diversité. Les tissus, après leur fabrication, sont soumis à plusieurs procédés humides connus sous le nom de « *finition* ».

C'est au cours de ces opérations de finition que les effluents se chargent en polluant. Ces effluents pollués doivent être traités convenablement avant leur évacuation afin de minimiser les effets sur l'environnement en cas de rejet et d'abaisser les teneurs en produits non biodégradables en cas d'un envoi en station d'épuration classique. La littérature décrit un grand nombre d'exemples de traitement d'effluents industriels et plus spécifiquement d'effluents textiles par électrocoagulation. Les procédés utilisés se différencient par des montages différents et des matériaux d'électrodes variés.

Nous avons choisi pour cette étude, de prélever un effluent au sein du bassin primaire d'une station d'épuration qui provient d'un mélange issu de différentes usines textiles qui ne contient que les composants chimiques entrant dans le textile, cela afin de voir l'influence des mélanges complexes sur le traitement par électrocoagulation et d'étudier de façon plus spécifique la séparation de boues et la vitesse de décantation du procédé d'électrocoagulation. Les caractéristiques des effluents textiles utilisés lors du traitement sont indiquées dans le tableau II-1.

Ces caractéristiques ne sont pas constantes. Elles peuvent varier en fonction du type de colorant utilisé dans les traitements, du type de traitement du textile selon qu'il s'agisse du blanchiment ou de la teinture et de l'activité en cours dans l'usine.

Tableau II- 1 : Caractéristiques de l'effluent textile utilisé.

Paramètre	Effluent textile
pH ₀	7
Turbidité (NTU)	310
DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	3260
Conductivité (mS cm ⁻¹)	1.9
Température (°C)	20
MES ₀ (g L ⁻¹)	1,7
Couleur	Gris foncé

4.2. Traitement des effluents de papeterie

L'activité de l'industrie papetière a été identifiée il y a longtemps comme une source importante de contaminants pour les milieux aquatiques, via les rejets d'eaux usées. L'industrie des pâtes et papiers est aussi une industrie polluante avec une variété importante de polluants gazeux, liquides et solides et des débits relativement élevés. L'étape d'extraction alcaline d'une installation de blanchiment est la source majeure de la couleur, principalement en raison de la lignine et ses dérivés. Des eaux usées chargées en lignine sont libérées de la fabrication de la pâte, du blanchiment et des secteurs de récupération chimique. Ces effluents ont des niveaux élevés de demande biologique en oxygène (DBO), de demande chimique en oxygène (DCO), des composés chlorés, matières en suspension (principalement des fibres), des acides gras, tanins, des acides de résine, la lignine et ses dérivés, de soufre et composés soufrés, et surtout d'arsenic. Les méthodes traditionnelles pour traiter les eaux usées consistent en des procédés biologiques, physiques et chimiques ou bien diverses combinaisons de ces procédés (Gürses et al. 2004).

Les procédés classiques pour traiter les effluents des papeteries sont la précipitation chimique, le lagunage, les boues activées et le traitement anaérobie. Récemment, plusieurs procédés physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer la couleur des effluents des usines de papier. Dans cette étude le procédé d'électrocoagulation sera étudié pour traiter un effluent d'une industrie papetière qui produit du papier journal. Les caractéristiques de l'effluent utilisé lors du traitement sont indiquées dans le tableau II-2.

Tableau II- 2 : Caractéristiques de l'effluent de papeterie utilisé.

Paramètre	Effluent de papeterie
pH ₀	7,7
Turbidité (NTU)	35
DCO (mg O ₂ /L)	285
DOC (mg/L)	75
Arsenic (µg/L)	3,8
Conductivité (mS/cm)	1,22
Température (°C)	20
Couleur	Brune

4.3. Traitement d'un effluent synthétique textile

Enfin, nous avons réalisé une étude sur les performances du couplage EC-décantation pour le traitement d'un effluent synthétique textile en réacteur continu. L'industrie textile consomme des quantités considérables d'eau pendant la teinture et le finissage. Contenant des colorants, ses effluents peuvent être toxiques pour l'environnement puisque les colorants sont des composés stables qui ne sont pas facilement biodégradables et qu'ils sont susceptibles d'être cancérogènes; en particulier, les colorants azoïques qui sont connus pour être hautement toxiques. Les colorants sont des grandes molécules organiques composées de cycles aromatiques conjugués. Il existe quatre classes de colorant définies selon les fibres auxquelles ils peuvent être appliqués, et leur nature chimique, sont: les colorants acides; les colorants réactifs; les colorants dispersés et les colorants directs. Direct Red 81 a été utilisé comme colorant pour la préparation des effluents synthétiques textiles. Ceux-ci ont été préparés en dissolvant le colorant directement dans l'eau déminéralisée et ont été dilué en fonction pour avoir la concentration souhaitée de 50 mg.L⁻¹. Le pH a été ajusté à 7,5 ± 0,1 avec NaOH et la conductivité a été ajustée à 2575 ± 25 µS.cm⁻¹ par ajout de NaCl. Les valeurs de pH et de conductivité ont été choisies pour simuler les propriétés des eaux usées d'une industrie textile. Les caractéristiques de l'effluent synthétique utilisé lors du traitement sont indiquées dans le tableau II-3.

Tableau II- 3 : Caractéristiques d'effluent synthétique textile.

Paramètre	Effluent synthétique
pH ₀	7,5
Turbidité (NTU)	380
DCO (mg O ₂ /L)	120
Conductivité (μS/cm)	2575
Température (°C)	20
Couleur	Rouge foncé

5. Optimisation du couplage EC-Décantation

L'optimisation est généralement réalisée en faisant varier un seul facteur tout en gardant tous les autres facteurs stables dans les expériences classiques multifactorielles fixées à un ensemble spécifique de conditions. Cette méthode prend du temps et nécessite un grand nombre d'expériences. Les limites de la méthode classique peuvent être évitées en optimisant tous les paramètres collectivement par la conception expérimentale statistique telle que la surface de réponse. La performance du procédé électrochimique peut être évaluée sur la base de plusieurs mesures telles que la DCO, la turbidité et des MES. Les conditions optimales de décantation peuvent être établies en fonction de divers critères techniques, telles que la durée d'imposition du courant, du pH, et la densité du courant. Les plans d'expérience servent à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expérience. Elle permet également d'obtenir une assez bonne précision sur un large spectre de valeurs des paramètres opératoires lors de la modélisation des résultats. Les variables que l'on désire étudier sont appelées « facteurs ». En général un facteur varie entre deux bornes : la borne (niveau) inférieure et la borne (niveau) supérieure. Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées les « réponses ». En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la ou les réponses aux facteurs, on se donne, a priori, une loi d'évolution. C'est le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé. La forme la plus générale de ce modèle est :

- $y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_k)$

où : y est la réponse (la DCO, la turbidité et MES) ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation. Les x_i ($i = 3$ dans notre cas) représentent les niveaux des différents facteurs.

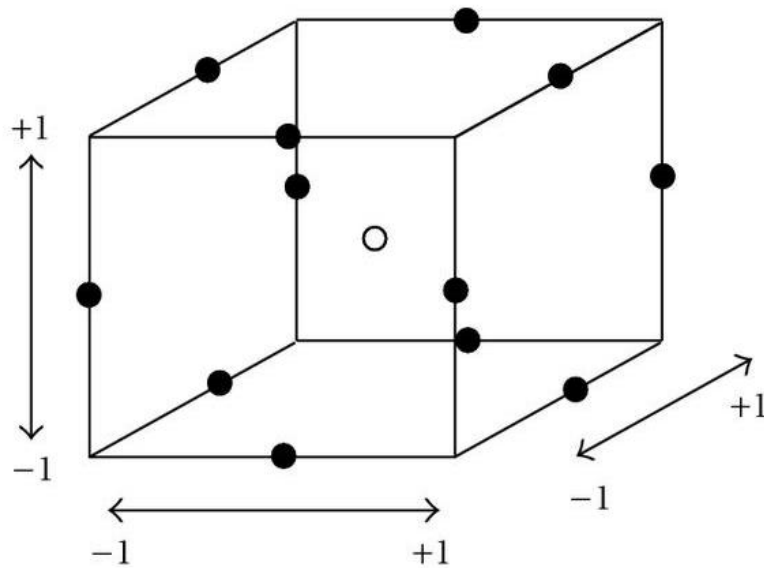


Figure II-9 : Les facteurs du plan Box-Behnken

Ces valeurs sont parfaitement connues puisqu'elles sont définies par l'expérimentateur. La densité du courant, le pH_0 et le temps de traitement sont les trois principaux facteurs. Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan Box-Behnken (figure II-9) est un modèle du second degré avec les interactions d'ordre deux, qui s'écrit :

- $$y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$$

b_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, b_i est l'effet du facteur i , b_{ij} est l'interaction entre les facteurs i et j . Le plan d'expérience de Box-Behnken possède 12 points expérimentaux qui fournissent 12 équations plus 3 équations au centre du domaine d'étude. Chaque équation contient dix inconnues : b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij} . Nous obtenons ainsi un système de 15 équations à dix inconnues reliant les valeurs expérimentales des réponses aux facteurs choisis. Une fois les paramètres déterminés, les relations entre les facteurs et les réponses peuvent être illustrées sous forme de « surfaces » d'iso-réponses. Nous avons choisi de montrer la variation de la DCO, la turbidité et les matières en suspension en fonction de la densité de courant et du temps de traitement et étudier l'influence de ces paramètres sur la décantation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

B

Blazy, P. Jdid, E. Bersillon, J.L. Décantation - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur J 3450 (1999) 1-10.

G

Gürses, A. Karaca, S. Dogar, C. Bayrak, R. Acikyildiz, M. Yalçın, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. Journal of Colloid and Interface Science 269 (2004) 310–314.

K

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 (2005), Université de Nancy.

L

Louvet, J-N, Effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boues activés. Etude du cas de l'érythromycine, du floc bactérien au réacteur biologique. Thèse de doctorat (2010), Université de Nancy.

Z

Zongo, I. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat (2009), Université de Nancy.

CHAPITRE III

Traitement des effluents textiles par EC: Effet des paramètres du fonctionnement sur les caractéristiques de la décantation des boues

Extrait de:

Salim Zodi, Olivier Potier, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 29-36.

Abstract

This paper deals with treatment of industrial wastewaters by electrocoagulation technique, with emphasis on settling process. The influence of electrode material, current density, pH, treatment period on the sludge settling characteristics has been investigated. The wastewater issued from textile industry is characterized by its high suspended solids content (SS_0), its high turbidity (NTU) and a fair chemical oxygen demand (COD). The wastewater treatment process consisted in a preliminary electrocoagulation step, followed by a settling step conducted without addition of flocculating agents. Sludge settling velocity after electrocoagulation was measured depending on the operating conditions. The data were employed to investigate the influence of the process parameters on the settling process. The sludge settling data were utilized to compare the efficiency of various empirical models for estimation of sludge settling velocity. Finally, the sludge aptitude to settling was studied in terms of sludge volume index (SVI) to determine the best operating conditions.

Nomenclature

b	equation constant
c	equation constant
COD	chemical oxygen demand ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
EC	electrocoagulation
h	interface height (cm)
k	constant of settling velocity model
n	constant of settling velocity model
pH ₀	initial pH of the waste
r^2	goodness of fit
SS_0	initial suspended solid concentration ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
SS	initial suspended solid concentration after electrocoagulation treatment ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
SVI	sludge volume index ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
t	EC time (min)
V_s	sludge settling velocity ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)
κ	conductivity ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)

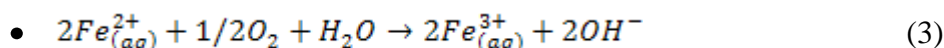
1. Introduction

Providing clean water to the majority of population around the world is the most important challenge facing humanity today [1]. The treatment of wastewater generated by industry remains a significant environmental pollution issue because of its huge quantity and the diversity of the nature. With biological treatment, the slow processing and the necessary pre-treatment of water to reduce the organic charge are sources of practical issues in its achievement. An interesting alternative when biological processes are slow or inefficient, is therefore to form in situ a coagulating agent without addition of chemical reagents which can

act directly on the raw wastewater, even when it is heavily charged. Electrocoagulation corresponds to the above requirements. This method of treatment has also disinfection properties and to allow the abatement of odors emitted by most industrial effluents, presenting thus two additional interesting properties for various branches of industry and large communities. Electrocoagulation (EC) is an electrolytic process consisting in the dissolution of sacrificial anodes out of iron or aluminum upon application of a current between two electrodes for treatment of liquid wastewater containing inorganic or organic matter. As a matter of fact, Al^{3+} or Fe^{2+}/Fe^{3+} ions generated by the dissolution, form neutral hydroxide complex which act as coagulating agents for the suspended pollutants. It is often considered that the cationic charges produced by the dissolution neutralize the suspended impurities which are negatively charged for $pH > 3$: the neutral entities formed are destabilized and can coalesce to larger and separable agglomerates [1]. Moreover, metal hydroxides can react with particular dissolved species to form solid matter which can be entrapped by the larger agglomerates. In addition, hydrogen evolves on the cathode surface in the form of 20–50 μm bubbles prone to adsorb onto the suspended particles. The separation of the solids formed is achieved either by flotation upon the action of hydrogen bubbles, either by settling because of their higher density: the solid–liquid separation is the last step of the treatment. Electrocoagulation with Al or Fe electrodes results in metal dissolution as follows:



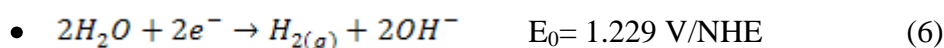
Ferrous ions precipitate for pH higher than 6; in addition Fe (II) species are easily oxidized to ferric ions by air oxygen as follows:



Anode oxidation of Fe^{2+} could also be considered:



Water electrolysis occurs at the cathode and the anode:



Although the standard potential of Fe (II) oxidation is noticeably lower than that of oxygen evolution, it is often considered that oxygen evolution evolves at iron anodes while Fe (II) is oxidized through chemical processes, e.g. (3). Aluminium cathodes are usually submitted to significant corrosion by water, resulting in hydrogen formation:



In recent years, electrocoagulation (EC) has been successfully tested to treat various wastewaters [2, 3], such as fluoride containing wastes [4], dilute oil-in-water emulsions [5–7], and effluents with textile dyes [8]. The operating conditions for completion of the process and the physicochemical phenomena involved have been widely discussed in the relevant literature. However, the effect of these conditions on the sedimentation performance and the sludge settling characteristics has been less studied. The flocs formed by electrocoagulation, in comparison to those produced by coagulation are relatively large, have a low content of bound water. They are more stable and therefore more amenable to separation [9]. Settling (sedimentation) is the separation of suspended particles heavier than the continuous aqueous medium: the ability of settling depends on the density difference between the particles and the fluid, and on their size. Large and dense flocs are to be preferred since they have higher settling velocities and are more easily dewatered [10]. The sludge volume index (SVI) involving the particle size and the time variation of the sludge in the settling process, is a well-known criterion for evaluation of the settling ability of sludge [11]. Settling characteristics of sludge appear therefore to be important in determination of the performance of the settling system which is known as a usual dewatering unit operation. Most papers deal either with electrocoagulation or with settling. This work was aimed at investigate experimentally the influence of the operating conditions for the electrocoagulation step on the sludge settling characteristics, for the case of a textile wastewater, with emphasis on the link between the two steps of the overall process. The electrocoagulation process was examined for various values of current density, initial pH_0 , and treatment – i.e. electrocoagulation – periods by using aluminum or iron electrodes. Settling of the liquid resulting from the coagulation was observed without addition of flocculating agents. The data were compared and interpreted depending on the electrocoagulation operating conditions. Theoretical investigations were also made to allow the sludge settling velocities to be fitted by using empirical equations proposed by previous investigators. Electrocoagulation processes generate sludge which has to be separated: its amount and its settling characteristics are therefore important parameters in the evaluation of the effectiveness of these treatment processes. These characteristics deduced in this work were used for determination of the optimum S/L separation conditions.

2. Materials and methods

2.1. The industrial effluent

Textile wastewater has been used as a model pollutant in this study. The samples were obtained from the local wastewater treatment plant which serves the industrial area in Saint Amarin, France. Effluents from various small/medium scale factories, mainly in textile manufacturing are collected in tanks and pumped to an equalization pool to homogenize the wastewater before subjecting it to full-scale treatment. In the lab the collected waste was thoroughly mixed in the storage drum, before drawing 2.0 L liquid for each test run. The typical characteristics of the waste to be treated were presented in Table III-1

Table III-1 : Physicochemical characteristics of the textile wastewater investigated.

Parameter	Industrial wastewater (average values)
pH ₀	7
Turbidity (NTU)	310
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	3260
Conductivity (mS cm ⁻¹)	1.9
Temperature (°C)	20
Initial sludge concentration SS ₀ (g L ⁻¹)	1.7
Color	Dark grey

2.2. Wastewater analysis

The initial pH of the solutions (pH₀) was adjusted to the desired value by sodium hydroxide or hydrochloric acid aliquots and the initial conductivity by adding sodium chloride. Conductivity and pH₀ were controlled with a multi-parameter instrument (Consort C931). Turbidity (NTU) of the EC treated wastewater was measured using an IR beam at 890 nm and detection of the dispersed light using a Hanna Ins. LP 2000 spectrophotometer. The EC treated sample was filtered off and then the solid residue dried overnight at 105° C for measurement of the sludge concentration (SS). The effect of the electrochemical treatment was determined by analysis of the chemical oxygen demand (COD). We used for this purpose the standardized colorimetric method with excess of hexavalent chromium and subsequent measurement of the optical density using a HACH 2400 spectrophotometer.

2.3. The electrocoagulation unit

The electrocoagulation cell consisting of two identical polymethacrylate halves were 20 cm long, 10 cm wide and 5 cm thick. Iron and aluminum plates being 15 cm×7 cm×1.2 cm acting as electrodes were imbedded in the polymeric halves acted as facing electrodes, as described in previous paper [12]. The electrode surface flush to the polymeric part, was first mechanically polished under water with abrasive paper, rinsed with distilled water and dried prior to immersion in the electrolyte. The effective area of each electrode used for electrolysis was 105cm². The gap between anode and cathode was maintained at 2 cm, corresponding to an inner cell volume of 0.21 L. The electrodes were connected to a DC power supply (AFX 2930 SB) providing current density in the range of 50–200 A.m⁻². The current was kept constant for each run. The solution to be treated with a volume of 2 L was poured into a magnetically stirred tank, and a gentle stirring at ca. 200 rpm was applied to the liquid. The solution was continuously circulated in the flow circuit by means of a peristaltic pump at 50 mL/min. The total time during of electrolysis was 60 min unless noted otherwise. The schematic diagram of the complete electrocoagulation system is shown in Fig. III-1. After electrocoagulation, the suspended solid concentration (SS) was determined by sampling a few cm³ representative of the multiphase medium. The COD after EC was also measured after overnight settling of the sample drawn.

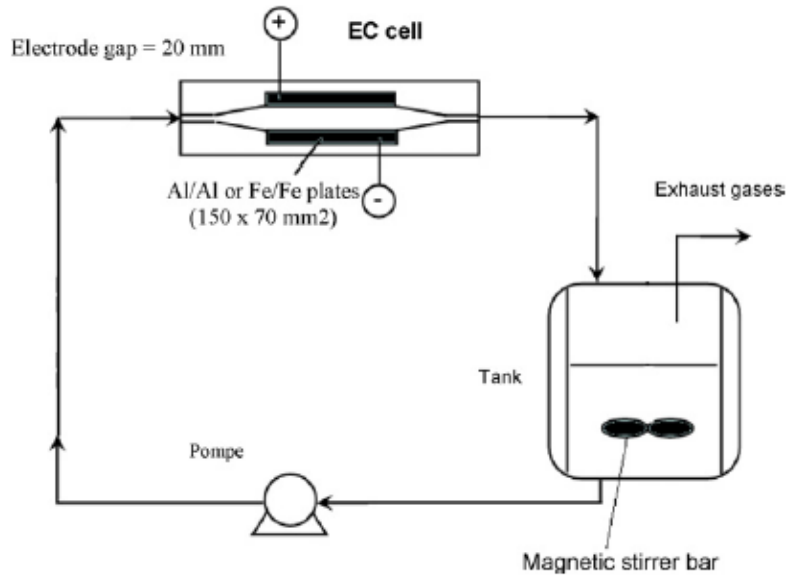


Figure III-1 : Schematic diagram of the experimental system.

2.4. Settling tests

The remaining mixture was poured into the glass column, 46 cm high and 7.8 cm in diameter for settling. The height of the liquid/sludge interface was registered at regular intervals. Sludge settling was followed for 2 or 3 h: this lapse of time was selected so that settling was nearly completed at the end of the run. In the tests reported here the transition and steady settling phases (see Section 3.2) were completed after 1 h, the rate of height decrease of the compression layer being quite lower afterward. This period was thereafter considered as a standard in the present work: turbidity and SS of the supernatant were then measured after 1 h settling. The overall process including the two steps was repeated at least three times, and the data were utilized for determination of the sludge settling velocity and other related parameters. The initial sludge settling velocities for all repeated tests remained in the range of $\pm 4\%$ of the selected values.

3. Results and discussion

3.1. Electrocoagulation of industrial wastewater

Iron or aluminum electrodes were used for electrocoagulation, with various conditions of initial pH – ranging from 3 to 9 – current density and electrolysis time. The effect of the electrolysis treatment on industrial wastewater quality was characterized using mainly pH, COD, turbidity, SS, conductivity measurement as indicators of change in water quality. The characteristics of the electrocoagulated wastewater are reported in Tables III-2 and III-3. High COD removals were achieved with the two electrode materials, with abatement yields ranging from 85% to 92% with Al-conducted EC and between 85% and 94% for Fe, even with the smallest current density (50 A.m^{-2}). In addition, comparison of Tables III-2 and III-3 reveals

that unlike most chemical/biological treatment processes, no significant change in electrical conductivity – due to higher salinity – was observed after applying electrocoagulation in the present tests. This is clearly attributable to both the neutral form of metal hydroxides, which predominate in the liquid and to the removal mechanism of electrocoagulation [1]. As a matter of fact, Ciardelli et al. [13] reported significant sulfate ion removal during EC with Al and Fe electrodes which can be ascribed to adsorption of anions onto the polymeric metal hydroxides species.

Table III- 2 : Physicochemical characteristics of EC-treated wastewater with Al electrodes.

	Test number										
	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7	t8	t9	t10	t11
Density ($A\ m^{-2}$)	50	100	150	200	100	100	100	100	100	100	100
pH ₀	7	7	7	7	3	5	6	9	7	7	7
EC period (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	40	80	120
COD ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	420	332	299	266	309	277	259	496	443	271	269
pH	6.81	6.93	7.19	7.19	6.61	7.02	7.08	7.41	7.04	7.32	7.5
κ ($mS\ cm^{-1}$)	1.56	1.52	1.49	1.48	2.48	1.62	1.69	2.29	1.53	1.49	1.6
Turbidity (NTU)	1806	633	6181	830	844	1837	1806	1812	511	661	720
SS ($g\ L^{-1}$)	2.30	2.45	3.05	3.6	4.15	5.07	4.75	5.13	2.15	2.8	2.9

Besides, large amounts of metal hydroxide sludge were formed by EC with Al and Fe electrodes as indicated by the SS concentrations ranging from 2 to $5.2\ g\ L^{-1}$, noticeably higher than the initial level at $1.7\ g\ L^{-1}$ (Tables III-2 and III-3). The increased concentration of suspended solid was caused by metal dissolution in the wastewater from the cast metal anodes during the electrocoagulation process, whose yield depends on the metal nature [12, 14, and 15]. Turbidity after EC was generally higher than the initial value (310 NTU): this increase in turbidity could be due to the presence of the small hydrogen bubbles [16] together with the solids particles formed with the metal hydroxides. Settling process, required for complete treatment has been investigated in the following section.

Table III- 3 : Physicochemical characteristics of EC-treated wastewater with Fe electrodes.

	Test number										
	t12	t13	t14	t15	t16	t17	t18	t19	t20	t21	t22
Density ($A\ m^{-2}$)	50	100	150	200	100	100	100	100	100	100	100
pH ₀	7	7	7	7	3	5	6	9	7	7	7
EC period (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	40	80	120
COD ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	413	310	281	240	474	354	244	259	333	215.1	187
pH	7.07	7.22	7.25	7.18	6.49	5.9	6.8	7.33	7.17	7.15	8.49
κ ($mS\ cm^{-1}$)	1.62	1.6	1.47	1.48	2.47	1.71	1.86	2.14	1.4	1.455	1.35
Turbidity (NTU)	2007	2408	2369	2048	3169	2920	2873	3015	2357	2731	3437
SS ($g\ L^{-1}$)	3.84	4.5	3.92	3.68	1.9	2.9	3.1	5.2	2.4	4.62	4.95

3.2. Settling process

All the liquids pre-treated by electrocoagulation were further submitted to settling. At the beginning of the sludge settling test, a short period of little efficient settling often occurs due primarily to Brownian motion: this is the coalescence phase. In this period the interface between the flocs and the supernatant cannot be clearly distinguished. Instead there is a transient zone between the sediment and the supernatant where flocs of different sizes, descended separately.

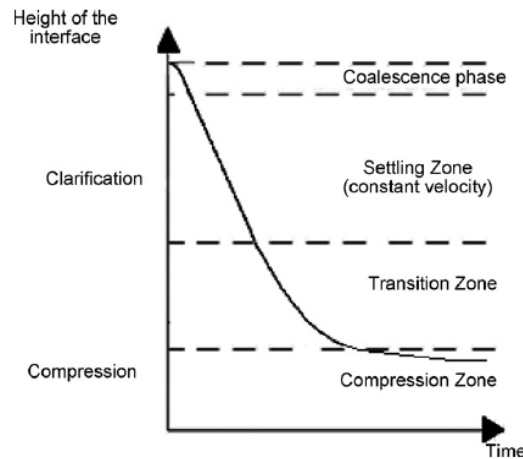


Figure III- 2 : Sludge settling phases.

This phenomenon appears more clearly for electrocoagulation conducted with aluminum whose polymeric hydroxides form a gel. This first phase is followed by the regular height decrease of the solid/liquid interface – the regime of settling zone – with a constant settling velocity [17]. Afterward the sludge settling enters the transition settling period, with a decreasing settling velocity. Finally, the compression settling took place, characterized by a very slow variation of the interface. The four phases of sludge settling were depicted in Fig.III-2. Font et al. [17] reported a method to calculate the suspension– supernatant interface velocity $V = -dh/dt$ from the interface height vs. time diagram. Settling data were collected at three points (h_{i-1}, t_{i-1}) , (h_i, t_i) and (h_{i+1}, t_{i+1}) such that $t_{i-1} < t_i < t_{i+1}$. A second-order polynomial of the form $h = ct^2 + bt + a$ was fit through these three data points. The instantaneous interface velocity at point h was then calculated as $(dh/dt)_{t=t_i} = 2ct_i + b$. The initial settling velocity is defined as the velocity at the end of the coalescence phase, i.e. during the settling zone.

3.2.1. Effects of current density

Current density determines the formation of hydrogen gas and the coagulant dosage [14, 18] although the dissolution current efficiency is far higher for aluminum than for iron. To examine its effect on settling, four current densities were applied. Fig. III-3 shows the average variation of the heights of the sediment/supernatant interface for tests conducted with different values of current density (50, 100, 150 and 200A.m⁻²) for the two types of electrode (Al and Fe). The initial pH of the waste was 7, and its conductivity was equal to 1.9 mScm⁻¹.

EC was conducted during 60 min, and as explained above, COD removal was satisfactory even with the lowest current density.

- *Settling velocity.* For the treated effluent with Al electrodes (Fig. III-3), a horizontal interface showing the discontinuity between the sediments and a clear supernatant distinctly appeared after the second minute. The liquid/solid interface descended more rapidly for EC-treated effluent at 50 and 100 A.m^{-2} than for EC-treated effluent at 150 and 200 A.m^{-2} . For the EC-treated effluent at 50 and 100 A.m^{-2} , the initial interface velocity determined, respectively, at 2.35 and 2.05 cm.min^{-1} , was found to be larger than these obtained with 150 and 200 A.m^{-2} , equal to 0.57 and 0.7 cm.min^{-1} , respectively. The sediments height was the lowest in the case of EC-treated at 100 A.m^{-2} after 160 min settling. The experimental observations can be interpreted as follows. At high current densities, the extent of anodic metal dissolution increases, resulting in a greater amount of precipitate. It was established that the rate of bubble-generation increases and the bubble size decreases with increasing current density [19]: hydrogen bubbles can absorb more easily onto the particles, and the settling velocity decreases accordingly. In addition, large concentrations of aluminum hydroxide may result in significant gel formation whose settling is hindered by high local viscosity and low density difference. For the EC-treated effluent by iron electrodes (Fig. III-3), more rapid settling was observed than with Al electrodes. The interface velocity was nearly identical for the four tests, determined at 4, 3.75, 3.15, and 3.85 cm.min^{-1} at 50, 100, 150, and 200 A.m^{-2} , respectively. The lowest sediments height for EC-treated effluent by iron electrode was obtained at 200 A.m^{-2} after 160 min settling.

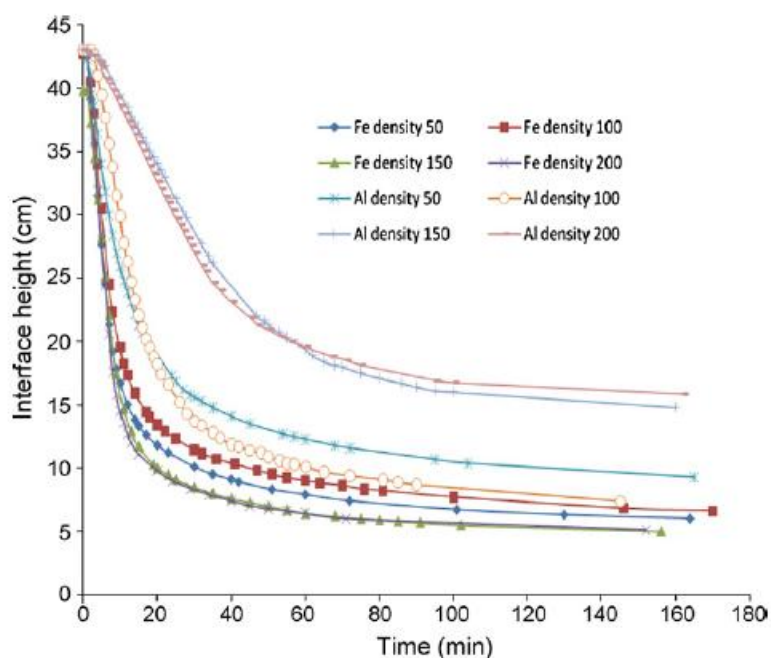


Figure III-3 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes at various values of current density given in Am^{-2} (pH_0 7, conductivity 1.9 mS.cm^{-1} , treatment period 60 min).

• *Treatment efficiency.* Fig. III-4 represents the turbidity and the SS before EC, after EC and after 60 min settling for various current densities with the two types of electrodes. Whatever the metal used for the electrodes and the current density, turbidity and SS increase after the EC treatment because of hydroxide formation. The abatement of SS contained in the EC treated effluent after 60 min settling was 13% at 50 A.m⁻², 22.4% at 100 A.m⁻², 24.6% at 150 A.m⁻² and 56.9% at 200 A.m⁻² for EC-treated effluent by aluminum electrodes. Higher SS removal yields were obtained with iron electrodes, ranging from 47.9% at 50 A.m⁻² to 60.6% at 200 A.m⁻². After 60 min settling, the average suspended solid reached more or less the initial value. This is due to the presence of larger flocs containing more hydrogen bubbles. Nevertheless there is not SS in the first centimeters of the surface and the liquid is clear that assumes easy industrial separation of the SS.

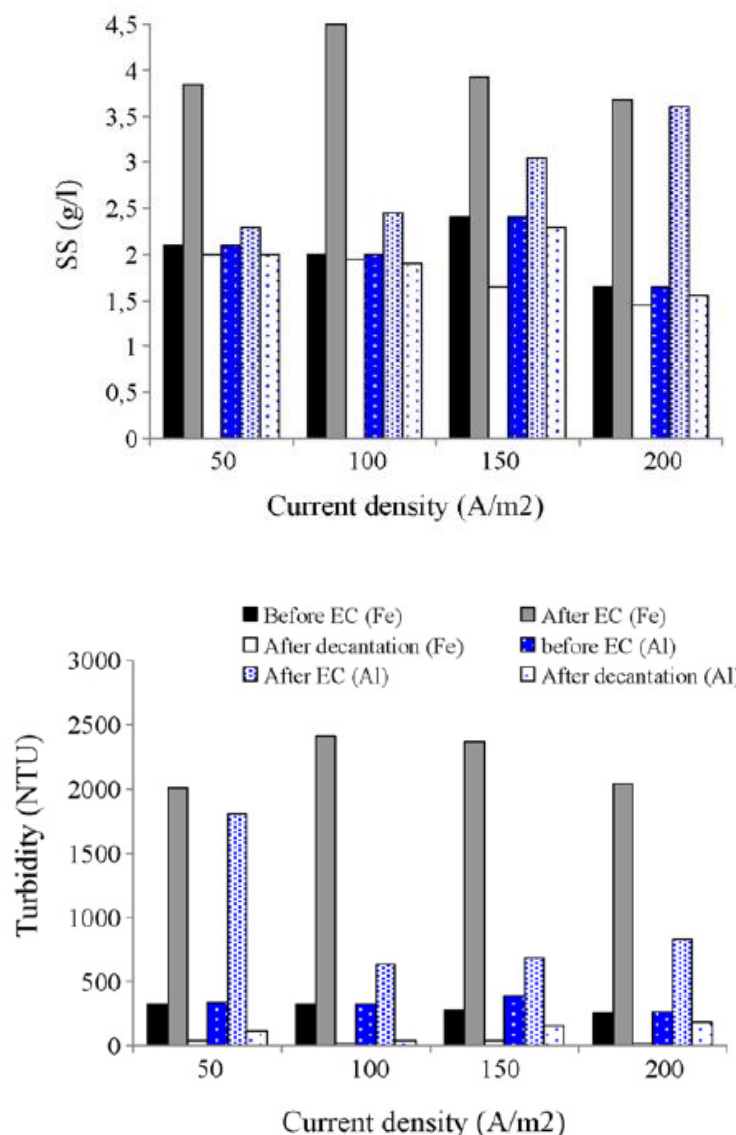


Figure III-4 : Effect of the current density on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (pH₀ 7, conductivity 1.9 mS.cm⁻¹, treatment period 60 min) after 1 h settling.

The remaining bigger flocs containing the hydrogen easily settle upon smooth agitation. With concern to turbidity, abatement yields up to 99% were obtained with iron electrodes at 200 A.m⁻². Turbidity abatement with Al electrodes is reduced for higher current densities: this apparent poor performance is also due to the fact that turbidity takes into account the suspended solids but also the presence of small hydrogen bubbles which remain stable when EC is conducted at high current density [16, 19]. For this case, turbidity is not always a reliable criterion for water treatment.

3.2.2. Effects of initial pH

The initial pH of the solution to be treated was varied from 3 to 9; electrocoagulation was carried out at 100 A.m⁻² for 60 min. In the investigated range of pH₀, the pH of the coagulated liquid varied from 6.61 to 7.41 with Al electrodes and in the range 6.49–7.33 with Fe electrodes (Table III-2). The settling curves obtained were reported in Fig. III-5. For the effluent treated with Al electrodes, we can observe that the solid/liquid interface with the more alkaline liquid (pH₀ = 9) descended with an initial velocity of 2.15 cm.min⁻¹, i.e. more rapidly than with than the other effluents: for pH₀ values at 3, 5, 6 and 7 the initial velocity was determined at 0.53, 0.55, 0.735 and 2.05 cm.min⁻¹, respectively. In addition the sediments height at pH₀ 9 was lower. The settling velocity after EC with iron was equal to 1.9, 2.8, 3.2, 3.75, and 3.13 cm.min⁻¹ for pH₀ at 3, 5, 6, 7 and 9, respectively. The highest interface was observed for pH₀=3, as it could be expected since the iron dissolution rate increases significantly in acidic media [20].

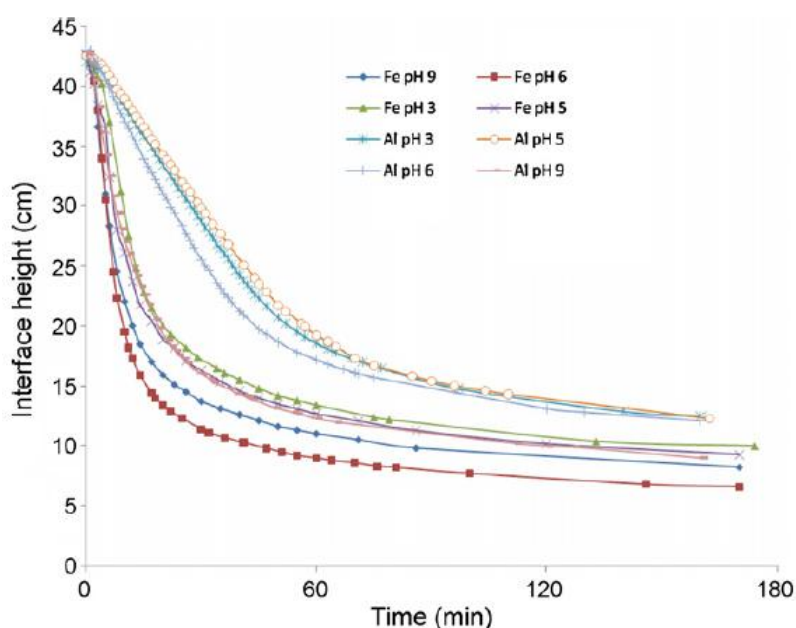


Figure III- 5 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes for different initial pH of the waste (EC current density 100 A.m⁻², conductivity 1.9 mS.cm⁻¹, treatment period 60 min).

Fig. III-6 represents the turbidity and the SS before EC, after EC and after 60 min settling for various initial pH with the two types of electrodes. The removal efficiency of SS and turbidity

by treatment with aluminum electrodes is much more effective for acidic pH_0 than for alkaline pH_0 . The maximum removal of SS and turbidity were observed at $pH_0=5$, as the liquid pH after EC was equal to 7.02. Because $Al(OH)_3$ predominates for pH near 7 [21], and that amorphous Al hydroxides exhibit minimum solubility for pH ranging from 6.5 and 7.8 [22], it can be concluded that the highest removal rates are achievable.

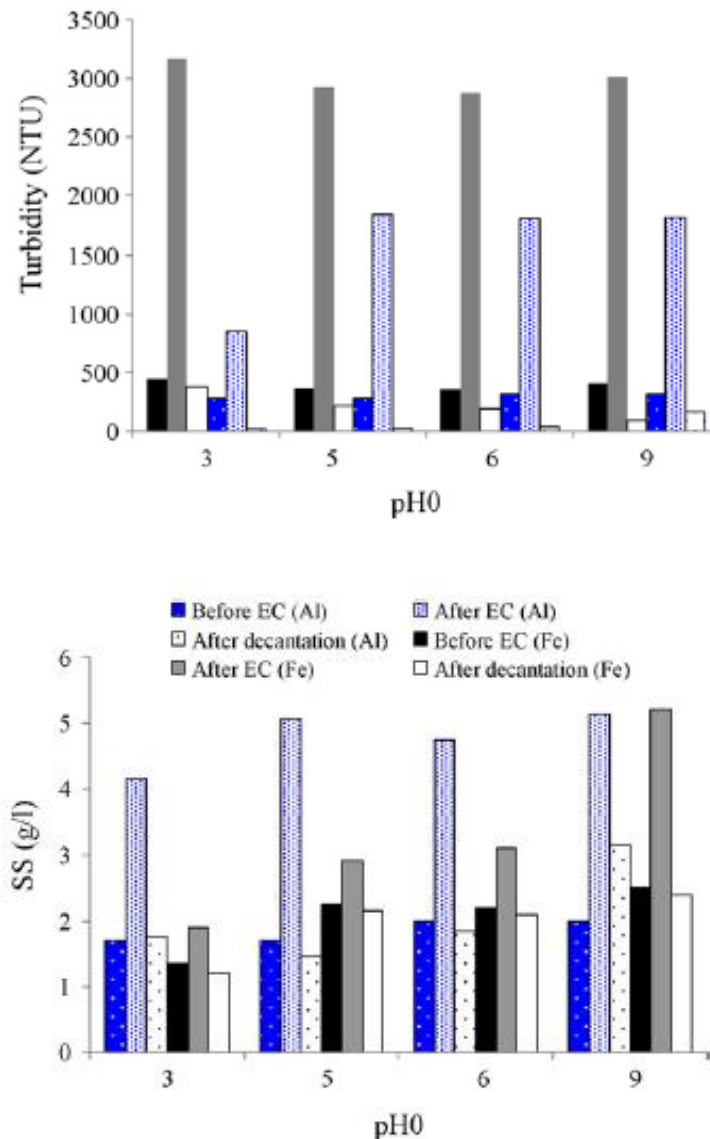


Figure III- 6 : Effect of the initial pH of the waste on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (current density $100 A.m^{-2}$, conductivity $1.9 mS.cm^{-1}$, treatment period 60min) after 1 h settling.

Nevertheless for $pH_0=9$, the pH after EC was measured at 7.41, the clear liquid over the sludge still had an appreciable turbidity and a fair SS content: although the separation was faster and resulted to a thinner sludge layer, the clear liquid was not perfectly treated. On the contrary, higher settling efficiency was observed at neutral and alkaline pH_0 when EC was conducted with Fe electrode. The best results, corresponding to the best SS and turbidity

removal yields were obtained with $\text{pH}_0=7$. All these results are consistent with the predominant diagram of the species published by Holt et al. [21] for aluminum species and the mechanism proposed by Larue and Vorobiev [10] for iron species.

3.2.3. Effects of the treatment (electrocoagulation) period

Electrocoagulation of the liquid with an initial pH at 7 was performed at 100 A.m^{-2} for various periods, from 40 to 120 min. The pH of the medium was shown to increase slightly during the electrocoagulation run (Tables III-2 and III-3). Fig. III-7 shows the time variation of the settling interface position depending on the EC period. For the case of aluminum, the settling velocity decreases with increased EC periods: the velocity was determined at 2.5, 2.05, 1, and $0.475 \text{ cm.min}^{-1}$ for 40, 60, 80, and 120 min long EC treatment, respectively. As a matter of fact the increase in coagulant concentrations has been reported to reduce the floc density, then to reduce their settling velocity [23]. In addition, shorter EC steps correspond to moderate coagulant concentrations, which resulted here in thinner sludge layer: examination of Fig.III-7 shows that the final height of the interface is nearly proportional to the treatment period. With Fe electrodes, the maximum interface velocity was about 4.25 cm.min^{-1} for 120 min-long EC; contrary to what was observed with Al, the final height depends very little on the treatment period (Fig. III-7): the sludge produced after 120 min EC is to be of a higher Fe content. Fig.III-8 represents the turbidity and the SS before EC, after EC and after 60 min settling for several times of EC treatments. It shows that the rate of SS removal yield increases with increased treatment period, and that better results can be obtained with Fe electrodes than with Al electrodes. Once again the remaining SS is mainly due to the presence of larger flocs containing hydrogen bubbles that can be easily removed. In addition, the turbidity can be better removed with Fe electrodes than with Al plates, whatever the treatment period. With Fe, final turbidity is very low even when electrocoagulation was performed for 40 min.

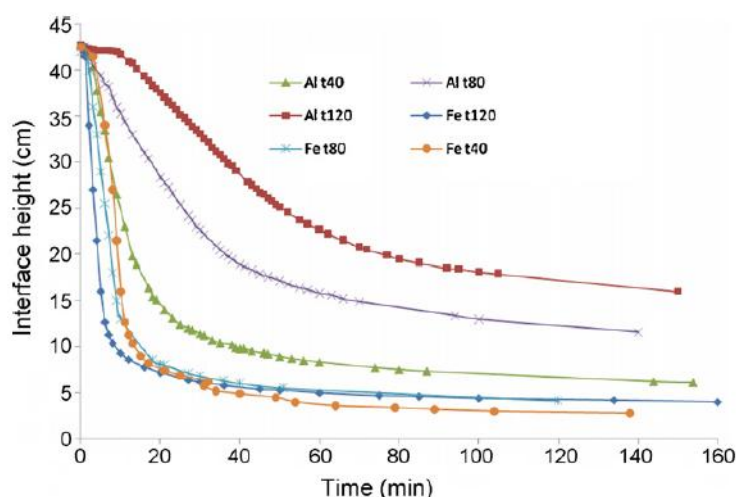


Figure III-7 : Settling curves for electrocoagulated effluent with Al and Fe electrodes for various treatment periods (EC current density 100 A.m^{-2} , conductivity 1.9 mS.cm^{-1} , $\text{pH}_0=7$).

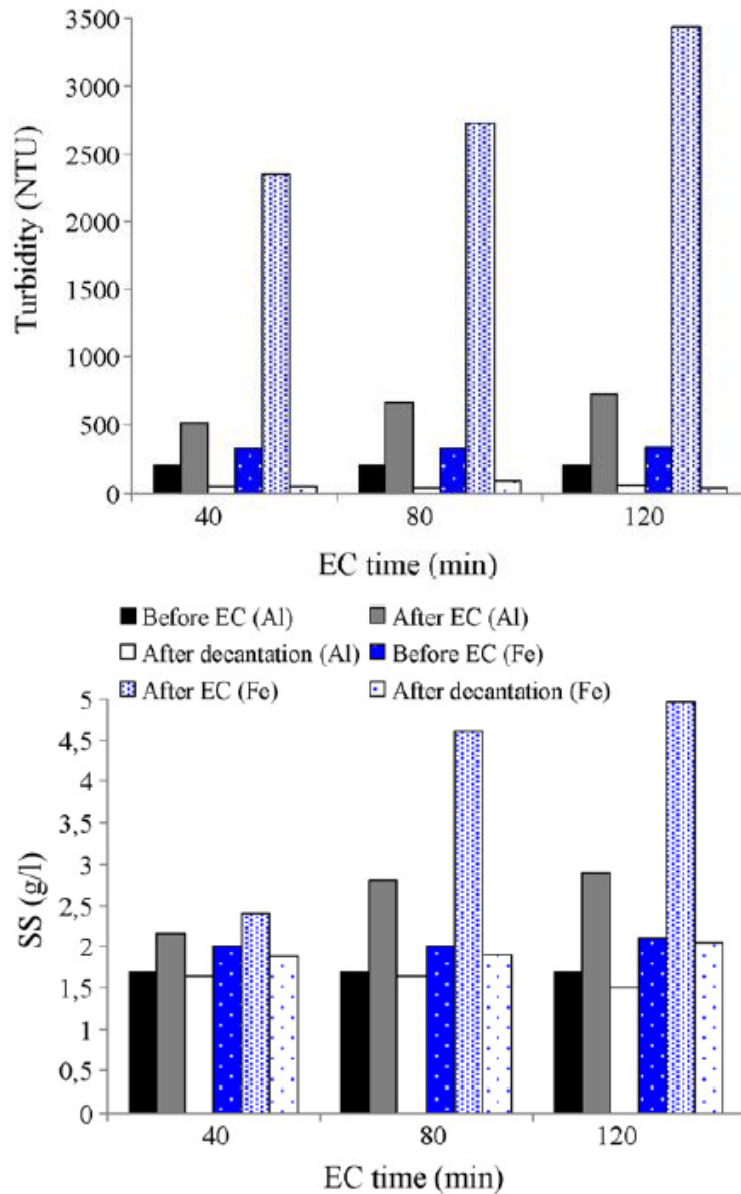


Figure III- 8 : Effect of the EC treatment period on the removal efficiency of suspended solids (SS) and turbidity measured for electrocoagulated effluent by Fe and Al electrodes (Current density 100 A.m^{-2} , conductivity 1.9 mS.cm^{-1} , pH_0 7) after 1 h settling.

4. Semi-empirical relations to represent sludge settling velocities

The modeling of sludge settling velocity is a very difficult task in the present case since the floc structure is very complex due to the presence of bubbles of hydrogen. Such modeling represents a long-term research including detailed physicochemical analysis of the flocs which is not the aim of the present paper. Nevertheless empirical mathematical relation proposed in the literature can be used for prediction of the settling velocity. The flux theory developed by Kynch applies for hindered settling and thickening. This theory allows the

relationship between the relative local settling velocity V_s and the local solids concentration SS to be expressed, as reported in [24]. A power function can be used for this purpose:

- $V_s = k SS^{-n}$

Alternatively, an exponential function can be employed:

- $V_s = k \exp(-n SS)$

Constants k and n have to be determined individually, for each type of sludge and for various initial solid concentrations in the considered plant. The approaches published up to now are purely empirical or with semi-empirical models introduced to correlate the sludge settling velocity to the sludge solid concentration. Besides Cho et al. [24] derived the expression for V_s from the analytical description of flow in porous media as a pseudo-fluid:

- $V_s = k \frac{\exp(-n SS)}{SS}$

The sludge settling velocity of test 12, which was calculated by Font's method from the sludge settling curve, was plotted in Fig. III-9 as a function of SS , whose values were calculated using Kynch's theory.

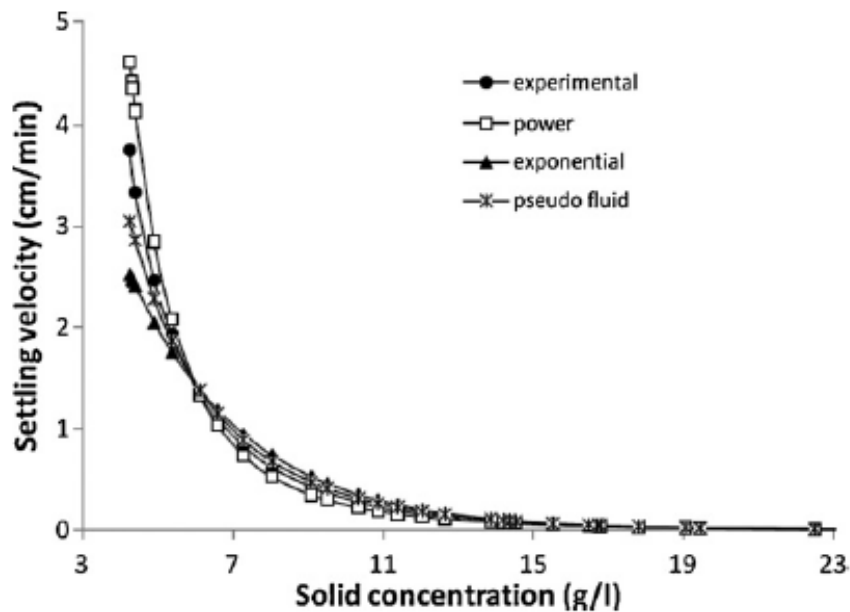


Figure III- 9 : Sludge settling velocity versus the initial solid concentration (test 12), EC treated effluent with Fe electrodes at pH_0 7, current density $50 A.m^{-2}$, conductivity $1.9 mS.cm^{-1}$ and for 1 h long EC treatment.

Also is displayed in this figure the comparison of the experimental data with the model fit using the three above relations. Validation of the three above relations from the sludge settling data is discussed here. The goodness of fit r^2 for the three relations varies from 0.85 to 1 for

all tests. It appears that the power law (goodness of fit between 0.95 and 0.995 depending on the test) and the pseudo fluid models (goodness of fit between 0.92 and 0.98) are of a higher numerical significance than the exponential law, with a goodness of fit between 0.86 and 0.95, to predict the variations of V_s with SS. For all cases the values of the parameters depending of the operating conditions which confirms that structure of the flocs is affected by pH and current density. The semi-empirical correlations proposed in the literature are thus insufficient and deeper researches should be devoted in this regard taken into account coalescence of solid material and bubble of hydrogen.

5. Sludge volume index SVI

Sludge settleability can be expressed by means of the sludge volume index (SVI) [25]. SVI is often recommended for characterization of sludge formation, and is defined considering a particular point of the settling curve, namely $t = 30\text{min}$ as follows:

$$\bullet \quad SVI = \frac{H_{30}}{H_0 SS} \cdot 1000 \quad (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$$

where H_{30} is the sludge height after 30 min settling (cm), H_0 the initial height of the electrocoagulated waste in the settling column (cm) and SS the initial sludge concentration after electrocoagulation treatment (g L^{-1}). For the same sludge, SVI depends to some extent on the characteristic dimensions of the settling column, but more especially on the initial concentration of solids. Figs. III-10 to III-12 show the variations of SVI with various operating parameters of the EC step, namely current density, pH_0 , and treatment period, respectively.

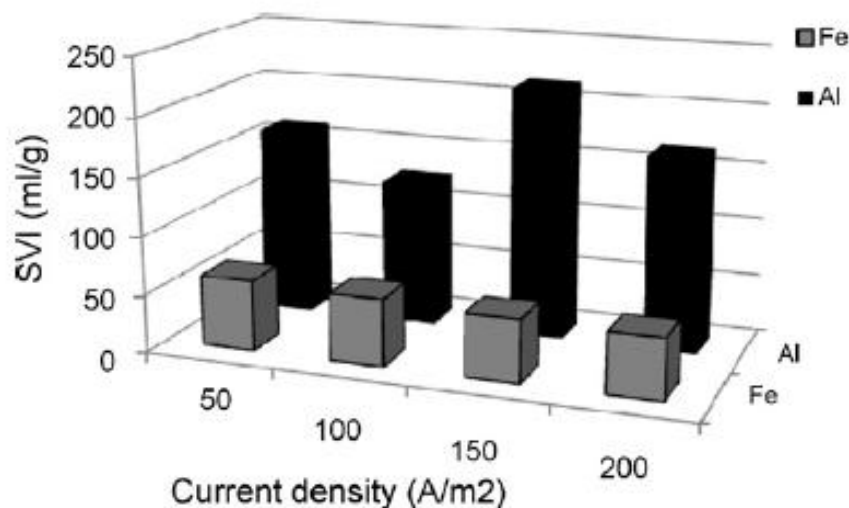


Figure III- 10 : SVI at various values of current density, using Al and Fe electrodes, at pH_0 7, treatment period 60 min, and conductivity $1.9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

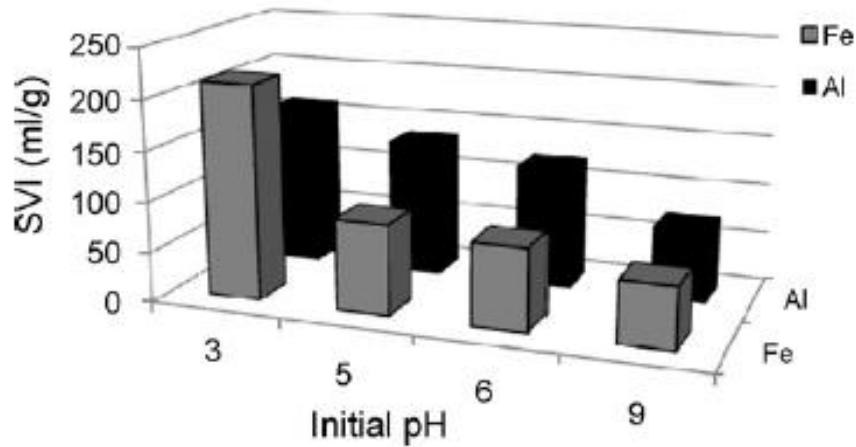


Figure III- 11 : SVI at various values of pH_0 , using Al and Fe electrodes at 50 A.m^{-2} , treatment period 60 min, and conductivity 1.9 mS.cm^{-1} .

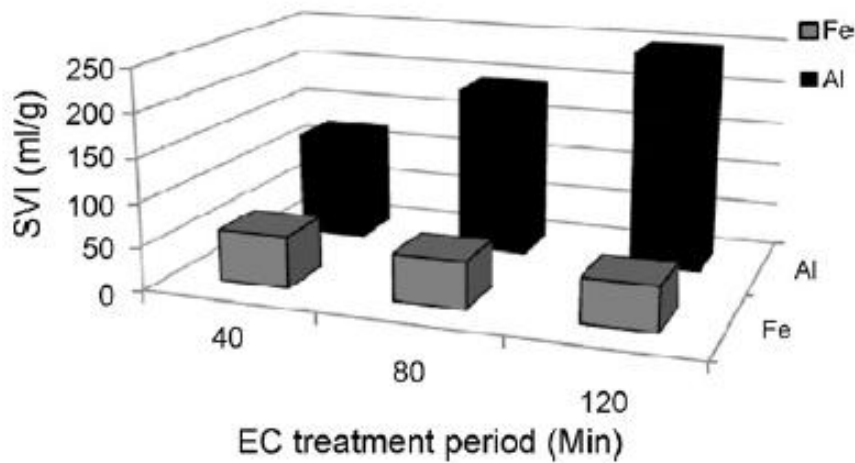


Figure III- 12 : SVI at various values of treatment period, using Al and Fe electrodes, at pH_0 7, current density 50 A.m^{-2} , conductivity 1.9 mS.cm^{-1} .

With Al electrodes, SVI varies with the applied current density, although no clear relationship could be deduced: the lowest value at 125 mL.g^{-1} was obtained at 100 A.m^{-2} , whereas the highest at 215 mL.g^{-1} was for 150 A.m^{-2} (Fig. III-10). The treatment is more efficient with Fe electrodes, as shown by the far lower SVI values, varying from 61 mL.g^{-1} at 50 A.m^{-2} down to 52 mL.g^{-1} at 200 A.m^{-2} . The performance of the sludge settling, in terms of SVI, with various values of the initial pH is shown in Fig. III-11. High SVI values were obtained for acidic wastes ($pH_0 = 3$) with both Al and Fe electrodes, at 162 and 214 mL.g^{-1} , respectively. SVI values decrease when pH_0 increases, to reach a minimum level at alkaline pH_0 , attaining 73 and 61 mL.g^{-1} with Al and Fe electrodes, respectively. The effect of the pH on SVI is linked to the dependence of the settling velocity discussed in Section 3. With various treatment periods, SVI remained stable in the range $50 - 60 \text{ mL.g}^{-1}$ for EC-treated effluent with iron electrodes (Fig. III-12). On the contrary, SVI values increased with the treatment period with Al electrodes, passing from 124 to 267 mL.g^{-1} as the EC period varies from 40 to

120 min. The two observations are related to the effect of the treatment period on the settling velocity shown in Fig. III-7: with Fe electrodes V_s is nearly constant, far higher than the velocity obtained with Al electrodes which depends on the treatment period.

6. Conclusion

Textile wastewaters were treated by electrocoagulation followed by a settling step in a tall glass cylinder, without flocculating agents. The effect of the electrocoagulation parameters on the performance of EC treated effluent settling and the removal efficiencies of SS, turbidity were investigated. With Al electrodes, high amounts of coagulants generated either by high current densities or for long electrocoagulation periods do not allow rapid settling of the flocs formed, probably because of the gel-like structure of Al hydroxides. Significant levels in suspended solids (SS) were observed in the supernatant with moderate amounts of electro-generated Al species, whereas lower turbidity was reported in such conditions. However, it should be noticed that this concentration of SS is mainly due to larger flocs containing higher level of hydrogen which can be easily removed from the water by agitation. Settling after Fe electrode-conducted EC is quite faster, likely due to the different morphology of iron hydroxide particles, which are better-defined and of a higher density than Al hydroxides. The settling velocity increases with higher amounts of iron dissolved, i.e. for higher current densities or longer electrolytic treatments. With respect to turbidity and SS concentrations, the treatment process is more efficient with higher amounts of iron dissolved. The effect of the initial pH is largely dampened by the electrolytic metal hydroxide generation. Nevertheless, too alkaline waste limits the predominance of neutral Al hydroxides to soluble Al(OH)_4^- , which reduces the efficiency of the technique. With iron, because Fe(OH)_3 predominates in neutral and alkaline media, higher initial pH are favorable to the waste treatment. The efficiency of the technique was assessed by determination of the SVI. This criterion is usually higher than 100mL.g^{-1} when EC is conducted with Al electrodes and noticeably below 100m.Lg^{-1} with Fe. In accordance with the performance observed in terms of settling velocity, SS and turbidity abatement, iron seems to be more efficient for the treatment of textile wastewaters. The results presented probably depend on the dimensions of the settling chamber. Nevertheless, for assessment of compared performance of EC treatment, the method presented here can be used for other wastewaters and different settling columns, before tests are conducted in pilot plant installations.

REFERENCES

- [1] M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J. Parga, D. Cocke, Electrocoagulation-science and applications, *Journal of Hazardous Material B84* (2001) 29-41.
- [2] A. Koparal, Y. Yildiz, B. Keskinler, N. Demircuoglu, Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation, separation and purification technology *59* (2008) 175-182.
- [3] G. Moudhen, M. Feki, M. Wery, H. Ayedi, Behavior of aluminium electrodes in electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials* *150* (2008) 124-135.
- [4] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, H. Mahmoudi, Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride-sludge characteristics-operating cost, *Desalination* *223* (2008) 134-142.
- [5] P. Canizares, F. Martinez, C. Jimenez, C. Saez, M. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, *Journal of Hazardous Materials* *151* (2008) 44-51.
- [6] M. Carmona, M. Khemis, J.P. Leclerc, F. Lapique, A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chemical Engineering Science* *61* (2006) 1237 – 1246.
- [7] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation. Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science* *61* (2006) 3602-3609.
- [8] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* *62* (2006) 181-187.
- [9] O. Larue, E. Vorobiev, C. Vu, B. Durand, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Separation and Purification Technology* *31* (2003) 177-192.
- [10] O. Larue, E. Vorobiev, Flocculation size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *International Journal of Mineral Processing* *71* (2003) 1-15.
- [11] M. Motta, M.N. Pons, N. Roche, H. Vivier, Characterization of activated sludge by automated image analysis, *Biochemical Engineering Journal* *9* (2001) 165-173.
- [12] I. Zongo, H.A. Maiga, J. Wethe, G. valentine, J.P. Leclerc, G. Paternotte, F. Lapique, Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous Materials* *169* (2009) 70-76.
- [13] G. Ciardelli, G. Capannelli, A. Bottino, Ozone treatment of textile wastewater for reuse, *Water Science and Technology* *44* (2001) 61-67.

-
- [14] S. Rubach, I.F. Saur, Onshore testing of produced water by electroflocculation, *Filtration & Separation*, 34 (1997) 877-882.
- [15] F. Ilhan, U. Kurt, O. Apaydin, M.T. Gonullu, Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *Journal of Hazardous materials*, 154 (2008) 381-389.
- [16] S. Khoufi, F. Feki, S. Sayadi, Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 58-67.
- [17] R. Font, P. Garcia, M. Rodriguez, Sedimentation test of metal hydroxides: hydrodynamics and influence of pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 157 (1999) 73-84.
- [18] U. Un, S. Ugur, A. Kopal, U. Ogutveren, Electrocoagulation of olive mill wastewaters, *Separation and Purification Technology* 52 (2006) 136-141.
- [19] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen, Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 204-210.
- [20] P. Canizares, C. Jimenez, F. Martinez, C. Saez, M. Rodrigo, Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6189-6195.
- [21] P. Holt, G. Barton, M. Wark, C. Mitchell, a quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211 (2002) 233-248.
- [22] J. Jiang, N. Graham, C. André, G. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment, *Water Research* 36 (2002) 4064-4078.
- [23] J. Gregory, The role of floc density in solid-liquid separation, *Filtration & Separation* 35 (1998) 367-372.
- [24] S. Cho, F. Colin, M. Sardin, C. Prost, Settling velocity model of activated sludge. *Water Research* 27 (1993) 1237-1242.
- [25] Y. Tsang, F. Hua, H. Chua, S. Sin, Y. Wang. Optimization of biological treatment of paper mill effluent in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 34 (2007) 193-199.

CHAPITRE IV

Traitement des effluents industriels par EC: Optimisation du couplage entre le procédé électrochimique et la sédimentation

Extrait de:

Salim Zodi, Olivier Potier, François Lopicque, Jean-Pierre Leclerc. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination* 261 (2010) 186-190.

Abstract

Electrocoagulation (EC) has been employed for the reduction of chemical oxygen demand (COD) of industrial wastewater in batch EC reactor using aluminium electrodes. Sedimentation step with different sludge settling velocities (SSV) followed the EC step which has been used for the removal of turbidity (NTU) and total sludge concentration (TS). The individual and interactive effects of the three main independent parameters, which have been studied using central composite experimental design parameters, are current density (I): 60–140 A.m⁻², initial pH (pH₀): 3–11; and electrolysis time (t): 30–90 min. The coupled electrochemical and sedimentation processes have been optimized by Box–Behnken design of surface response analysis. It was employed to derive a statistical model from the effect of parameters studied on the COD, turbidity, TS removal efficiency and the sludge settling velocity (SSV) using aluminium electrodes and optimizing the operating conditions. The graphical representation of this model enabled the optimum conditions for these parameters to be defined. An optimal region characterized with low values of COD, TS and turbidity can be found, and the effects of these three parameters on the sludge settling velocity (SSV) have been discussed. This statistical analysis has been compared to the physical interpretation reported previously.

Nomenclature

EC	electrocoagulation
COD	chemical oxygen demand (mg O ₂ .L ⁻¹)
TS ₀	initial total solid concentration (g.L ⁻¹)
TS	total solid concentration after electrocoagulation treatment (g.L ⁻¹)
pH ₀	initial pH of the waste
t	EC time (min)
ANOVA	Analysis of variance
R ²	variance coefficient of determination
I	current density (A.m ⁻²)
RSM	response surface methodology
Re	removal efficiency
SSV	Sludge settling velocity (cm.min ⁻¹)

1. Introduction

The treatment of wastewater generated by industry remains a significant environmental pollution issue because of its huge quantity and its diversity [1]. Some waste liquids can exhibit extremely high chemical oxygen demand (COD), strong odor, and dark color. Therefore, adequate treatment of these effluents is essential before being discharged into water bodies. In recent years, electrocoagulation has been successfully used to treat a variety of industrial wastewater [2–5]. It is a potential suitable way for treatment of wastewater with

concern to costs and environment [6]. The ability of this method is to create a floc of metallic hydroxides within the effluent to be cleaned by electrodisolution of soluble anodes. Four main processes occur during electrocoagulation: electrolytic reactions at the surface of electrodes, formation of coagulants in aqueous phase, adsorption of soluble or colloidal pollutants on coagulants, and removal by sedimentation. In the electrocoagulation process, various factors such as pH_0 , electric current density and the application time influence the process efficiency, which can be increased by optimization of these factors. In conventional multifactor experiments, optimization is usually carried out by varying a single factor while keeping all the other factors fixed at a specific set of conditions. This method is time consuming and requires a large number of experiments. The limitations of the classical method can be avoided by optimizing all the affecting parameters collectively by statistical experimental design such as response surface methodology (RSM) [7]. RSM is a collection of mathematical and statistical techniques for designing experiments, building models, evaluating the effects of several factors, and searching the optimum conditions for specified responses. In recent years, RSM has been successfully tested to optimize the efficiency of processes, such as the removal of Cr (VI) from wastewater [8], the treatment of biodiesel wastewater [9], and the acid red 14 dye removals [10]. Thus, this work focuses on coupled electrochemical and sedimentation processes by studying the removal of COD, TS and turbidity from industrial effluent by electrocoagulation using aluminium as electrode material in batch system, and on the relationship between the sludge settling velocity (SSV) and three quantitative variables, i.e. pH_0 , electric current density, and electrolysis time. They are optimized by Box–Behnken design of surface response analysis to determine the optimum operational conditions for the coupled electrochemical and sedimentation processes and determine a domain that satisfies the expected specifications. This technique is complementary to more physical interpretation which has been reported previously [11] since detailed modeling still remains a difficult task because of the complexity of the processes involved.

2. Experimental

2.1. Materials

Textile wastewater has been used as a model pollutant in this study. The samples were obtained from the local wastewater treatment plant which takes place in the industrial area in Saint-Amarin, Alsace, France. Effluents from various scale factories are collected in tanks and pumped to an equalization pool to homogenize the wastewater before subjecting it to full scale treatment. In the lab the collected wastewater was thoroughly mixed in the storage drum, before drawing 2.2 L liquid for each test run. The typical characteristics of the wastewater to be treated were presented in Table IV-1.

Table IV- 1 : Physicochemical characteristics of industrial effluent used for the study.

Parameter	Industrial wastewater
pH ₀	7
Turbidity (NTU)	1310
COD (mg O ₂ .L ⁻¹)	1260
Conductivity (mS.cm ⁻¹)	1.9
Temperature (C°)	20
Initial sludge concentration SS ₀ (g L ⁻¹)	1.75
Color	Dark grey

2.2. Experimental devices

The industrial wastewater treatment process consisted in a preliminary electrocoagulation step, followed by a sedimentation step. Electrocoagulation treatment was carried out in a discontinuous system provided with aluminium electrodes, and with recirculation of the liquid. The electrocoagulation cell consisting of two identical polymethacrylate halves were 20 cm long, 10 cm wide and 5 cm thick. Aluminium plates with an area of 15×7 cm² and acting as electrodes were imbedded in the polymeric halves acted as facing electrodes, as described in the previous paper [11]. The effective area of each electrode used for electrolysis was 105 cm². The gap between anode and cathode was maintained at 2 cm, corresponding to an inner cell volume of 0.21 L. The electrodes were connected to a DC power supply (AFX 2930 SB) providing a current density ranging from 50 to 200 A.m⁻². The current was kept constant for each run. The solution to be treated with a volume of 2.2 L was poured into a magnetically stirred tank. It was continuously circulated in the flow circuit by means of a peristaltic pump at 150 ml/min. The schematic diagram of the electrocoagulation system is shown in Fig. IV-1.

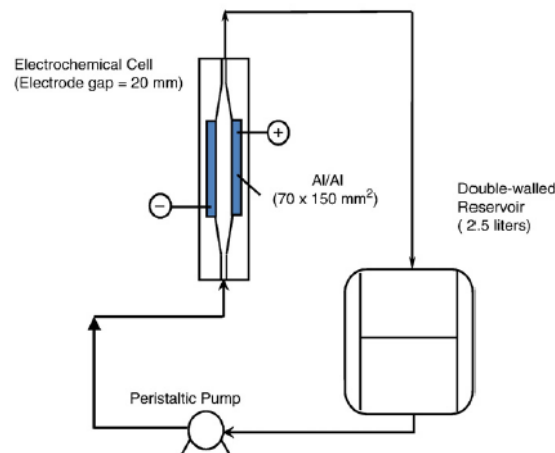


Figure IV-1: Schematic diagram of the experimental system.

2.3. Analyses

The initial pH of the solutions (pH_0) was adjusted to the desired value by sodium hydroxide or hydrochloric acid aliquots and the initial conductivity by adding sodium chloride. pH_0 were controlled with a multi-parameter instrument (Consort C931). Turbidity (NTU) of the EC treated wastewater was measured using an IR beam at 890 nm and detection of the dispersed light using a Hanna Ins. LP 2000 spectrophotometer. The EC treated sample was dried overnight at 105 °C for measurement of the total sludge concentration (TS). The effect of the electrochemical treatment was determined by analysis of the chemical oxygen demand (COD) at the end of EC time. We used for this purpose the standardized colorimetric method with excess of hexavalent chromium and subsequent measurement of the optical density using a HACH 2400 spectrophotometer. After electrocoagulation, the total solid concentration (TS) and turbidity were determined by sampling a few cm³ representative of the multiphase medium, after 1 h of settling of the sample drawn. The removal efficiency (Re %) was calculated using the following equation:

- $$Re (\%) = \frac{X_0 - X}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

where X_0 and X represent, respectively, the initial and the final turbidities, TS or COD. The flux theory developed by Kynch allows the relationship between the local sludge settling velocity (SSV), and the local solids concentration (TS) to be expressed. Besides an exponential function can be employed [12], which was founded as a high numerical significance to predict the variations of SSV with TS:

- $$SSV = K \cdot e^{-n \cdot TS} \quad (2)$$

Constant $k=9.6$ and $n=0.74$ were determined individually, for this type of sludge and for various initial solid concentrations in the considered plant [1].

2.4. Experimental design

Response surface methodology (RSM) is a commonly employed procedure in various fields for developing, improving and optimizing processes. It can be used to evaluate the relative significance of several affecting factors even in the presence of complex interactions. The optimization process involves three major steps as follows: (i) performing statistically designed experiments, (ii) estimating the coefficient in a mathematical model and predicting the response, (iii) checking the validity of the model [13]. Percentage COD, TS and turbidity removals have been taken as the system responses, while three process parameters, namely, I: 60–140 A.m⁻²; pH_0 : 3–11; and t: 30–90 min, were the input parameters. For statistical calculations, the levels for the three main variables $X_i(X_1(I), X_2(\text{pH}_0), X_3(t))$ were defined from parameter values x_i as follows:

- $$X_i = \frac{(x_i - x_0)}{\Delta x} \quad (3)$$

where X_i is the coded level, x_i is the real value, x_0 is the real value of the centered point, and Δx is the value of variable change step. The equally spaced values of x_i designated as -1 , 0 , and $+1$ are given in Table IV-2.

Table IV- 2 : Factors and level of experimental design.

Variable, Unit	Factors x	Coded factors(X)		
		-1	0	+1
current density, A m ⁻² (I)	x_1	60	100	140
pH ₀	x_2	3	7	11
EC time, min (t)	x_3	30	60	90

Experimental data were fitted to a second-order polynomial model and regression coefficients were obtained. The generalized second order polynomial model used in the response (Y_i) surface analysis was:

$$Y_i = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

where Y_i is the percentage COD (Y_1), TS (Y_2), turbidity removal (Y_3) or SSV (Y_4), b_0 is the offset term, b_i is the first order coefficient, b_{ii} is for the second-order main effect, and b_{ij} for the interaction effect. A system with several variables is conducted primarily by some of the main effects and low-order interactions. It can be assumed that the higher order interactions are small relative to the low-order interactions. Therefore, only two way interactions have been considered in the present work [14]. The results were analyzed using the coefficient of determination (R^2) and analysis of variance (ANOVA). The model of surface response corresponding to the Box– Behnken experimental design takes into account all the principal retained factors and their interactions.

3. Results and discussion

3.1. Box-Behnken experiments

The results of the Y (response) of COD removal by EC were measured according to design matrix and the measured responses are listed in Table IV-3. Box–Behnken design includes 15 sets of electrocoagulation experiments. By using multiple regression analysis, the responses (COD, TS and turbidity removals) were correlated with the three design factors using the second-order polynomial (Eq. (4)). The quadratic regression model for COD removal (Y_1 , %), TS removal (Y_2 , %), turbidity removal (Y_3 , %) and SSV (Y_4 , cm.min⁻¹) in terms of coded factors are given by Eqs. (5), (6), (7) and (8) respectively:

$$Y_1 = 66.14 + 5.443 X_1 + 8.586 X_2 + 11.504 X_3 - 0.466 X_1^2 - 17.609 X_2^2 - 7.829 X_3^2 - 5.435 X_1 X_2 - 14.175 X_1 X_3 + 0.583 X_2 X_3 \quad (5)$$

$$Y_2 = 61.553 + 1.036 X_1 - 1.939 X_2 - 0.158 X_3 - 11.065 X_1^2 - 2.1 X_2^2 - 5.458 X_3^2 - 5.618 X_1 X_2 - 6.96 X_1 X_3 + 3.425 X_2 X_3 \quad (6)$$

$$Y_3 = 89.667 + 2.715 X_1 - 10.246 X_2 + 5.799 X_3 + 2.489 X_1^2 - 4.953 X_2^2 - 5.933 X_3^2 - 1.423 X_1 X_2 - 5.168 X_1 X_3 + 4.17 X_2 X_3 \quad (7)$$

$$Y_4 = 1.9745 - 0.0054 X_1 - 0.0008 X_2 + 0.0095 X_3 + 0.0359 X_1^2 + 0.0185 X_2^2 - 0.0017 X_3^2 - 0.0047 X_1 X_2 - 0.0094 X_1 X_3 + 0.0018 X_2 X_3 \quad (8)$$

Table IV- 3 : RSM design and its observed and predicted value.

Run	X1	X2	X3	% COD removal		% TS removal		% Turbidity removal		Sludge settling velocity (cm/min)	
				Y _{exp} (%)	Y _{pre} (%)	Y _{exp} (%)	Y _{pre} (%)	Y _{exp} (%)	Y _{pre} (%)	Y _{exp} (%)	Y _{pre} (%)
1	-1	-1	0	27.06	28.601	35.28	43.673	90.86	93.311	2.0299	2.0304
2	+1	-1	0	46.20	50.356	64.39	56.98	91.02	99.586	2.0260	2.0291
3	-1	+1	0	60.80	56.644	43.62	51.03	86.23	75.664	2.0413	2.0383
4	+1	+1	0	58.20	56.659	50.26	41.868	80.70	78.249	2.0185	2.0180
5	-1	0	-1	28.92	26.724	40.75	37.191	69.33	72.541	2.0020	1.9952
6	-1	0	+1	73.27	78.081	63.04	50.796	89.57	94.474	2.0204	2.0331
7	+1	0	-1	70.77	65.959	40.94	53.184	93.21	88.306	2.0125	2.0032
8	+1	0	+1	58.42	60.616	35.39	38.949	92.78	89.569	1.9967	2.0034
9	0	-1	+1	49.39	43.038	48.5	52.351	98.01	90.655	2.0097	1.9999
10	0	+1	-1	30.85	37.203	52.64	48.789	51.21	58.565	1.9694	1.9792
11	0	-1	-1	20.54	21.195	64.35	59.516	93.06	87.398	1.9783	1.9845
12	0	+1	+1	62.03	61.375	50.49	55.324	72.84	78.503	2.0081	2.0019
13	0	0	0	67.13	66.14	62.25	61.553	91.81	89.667	1.9743	1.9745
14	0	0	0	66.16	66.14	59.04	61.553	89.70	89.667	1.9765	1.9745
15	0	0	0	65.13	66.14	63.37	61.553	87.49	89.667	1.9727	1.9745

Table IV- 4 : Analysis of variance (ANOVA) for the RSM model

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F-value	P
COD removal^a					
Residual	178.81	5	35.762		
Lack of fit	176.81	3	58.937	58.937	0.0039
Pur error	2.001	2	1.000		
TS removal^b					
Residual	662.330	5	132.605		
Lack of fit	652.227	3	217.409	43.041	0.0062
Pur error	10.103	2	5.051		
Turbidity removal^c					
Residual	485.679	5	97.136		
Lack of fit	476.346	3	158.782	34.026	0.0087
Pur error	9.333	2	4.666		
SSV^d					
Residual	0.00060	5	0.00012		
Lack of fit	0.00056	3	0.00019	50.908	0.0048
Pur error	0.00004	2	0.00002		

^a R²=0.980; R²_{adjust} = 0.976 - ^b R²=0.913; R²_{adjust} = 0.895 - ^c R²=0.970; R²_{adjust} = 0.960 - ^d R²=0.999; R²_{adjust} = 0.998

Statistical testing of the model was performed with the Fisher's statistical test for analysis of variance (ANOVA), which was conducted to determine the fitness of the second-order polynomial equation with the experimental results. The results of the ANOVA for COD, TS, and turbidity removals are shown in Table IV-4. The ANOVA result for the COD, TS and turbidity removals showed a high F-value of 58.937, 43.041 and 34.026 respectively, also 50.908 for (SSV). The large values of F indicate that most of the variation in the response can be explained by the regression equation, and the terms in the model have a significant effect on the response. The four models give R^2 values of 0.980, 0.913, 0.970 and 0.999 respectively, which expresses a high correlation between the observed and the predicted values. A low P value (> 0.01) indicates that the model is statistically significant, and that the model terms are significant at high probability level. The COD removal ($P=0.0039$) was found statistically more significant than the Ts removal ($P=0.0062$) or turbidity removal ($P=0.0087$). The ANOVA indicated that the equation adequately represented the relationship between the response (the percentage COD, TS and turbidity removals, SSV) and the significant variables.

3.2. Optimization of operating conditions

The response surface contour plots for estimation of the industrial removal efficiency (COD, TS and turbidity removals) over independent variables current density and electrolysis time are shown in Figs. IV-2, IV-3 and IV-4. These graphical representations are derived from the models of Eqs. (5), (6) and (7). The contour plots given in these figures have shown the relative effects of two variables when the pH_0 value is kept constant at its zero level ($pH_0=7$). However, the response surface of COD, TS and turbidity removals shows a clear maximum, suggesting that optimum conditions for maximum COD, TS and turbidity removals are well inside the design boundary. Based on the overlay plot, the optimum conditions for current density and electrolysis time are, respectively, 85 A.m^{-2} and 80 min at $pH_0=7$ for a large percentage of COD, TS and turbidity removals of more than 70% and 55% and 90% respectively, SSV was found equal to $1.98 \pm 0.01 \text{ cm.min}^{-1}$.

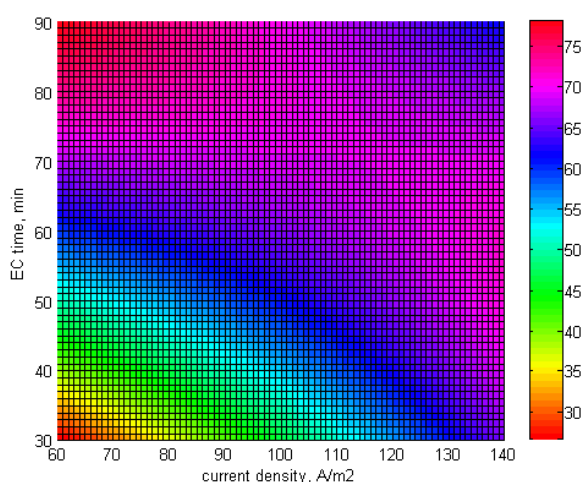


Figure IV-2 : Effect of current density and EC time on COD removal (%), ($pH_0=7$).

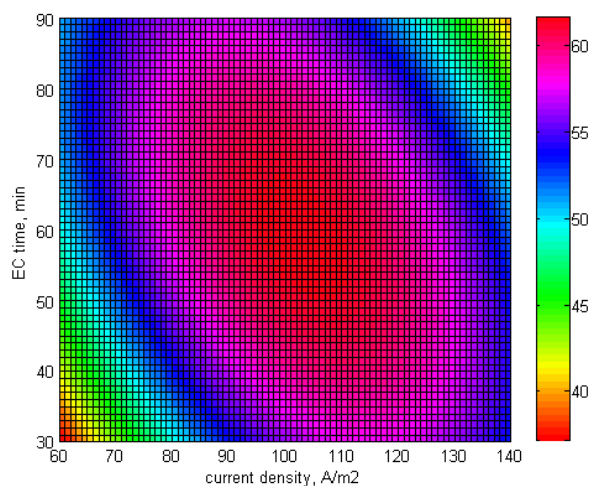


Figure IV-3 : Effect of current density and EC time on TS removal (%), ($\text{pH}_0=7$).

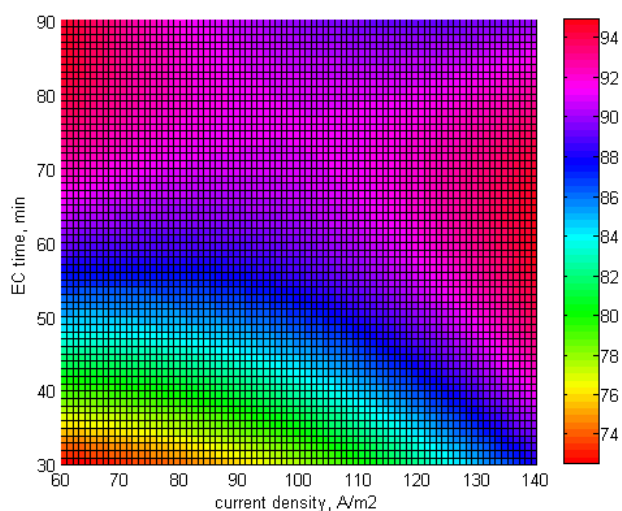


Figure IV- 4 : Effect of current density and EC time on turbidity removal (%), ($\text{pH}_0=7$).

3.3. Comparison with phenomenological conclusions

The treatment of industrial effluents by electrocoagulation is a very complex process and few models are available for the interpretation. However, numerous papers report attempts to providing a phenomenological interpretation of the results. Concerning the results obtained by Zongo et al 2009 [11], we observed that below 100 A.m^{-2} the abatement kinetics is slowly enhanced by current density and the final conversion reached does not increase. This result is consistent with the optimum of 100 A.m^{-2} determined here. With aluminium electrodes, an initial pH of 7 have already been found to be suitable since the pH increased during the treatment up to 9, and thus it is not necessary to adjust it initially at a higher level. Finally, experimental results previously published [4, 11] showed that below 60 min treatment, the conversion slowly progresses due to the latency phenomenon.

3.4. Discussion on sludge settling velocity (SSV)

The efficiency of operating conditions on the sludge settling velocity SSV will be discussed at the three optimum parameters, current density at 85 A.m^{-2} , EC time at 80 min and pH_0 at 7. The contour plot in Fig. IV-5, predicts SSV as a function of time of EC and current density at $\text{pH}_0=7$. It reveals that SSV increases with increasing the EC time in the current density range studied from 60 to 120 A.m^{-2} . SSV remains constant when current density is more than 120 A.m^{-2} , at any value of the EC time. The contour plot in Fig. IV-6 shows SSV as a function of EC time and pH_0 at current density = 85 A.m^{-2} . It was clearly showed that SSV increases with increasing the EC time, and increasing the acid or alkaline pH degree. SSV reached to maximum value at acid pH near to 3, and alkaline pH near to 11. Fig. IV-7 shows SSV is minimal in the region where the current density is between 90 and 120 A.m^{-2} and for a pH_0 between 5 and 9. SSV was at maximal value at acid pH near to 3, and alkaline pH near to 11 as it was showed in Fig. IV-6.

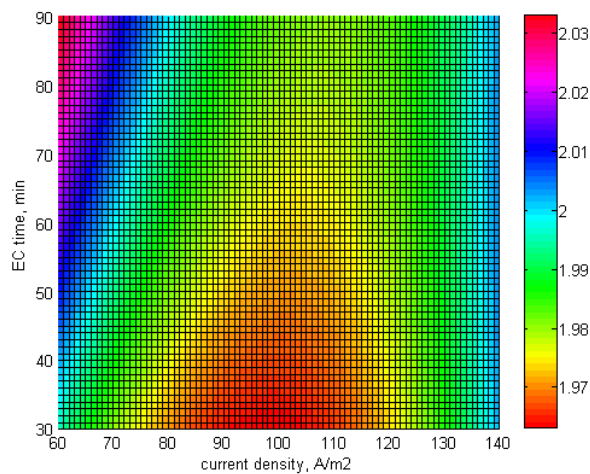


Figure IV- 5 : Effect of current density and EC time on sludge settling velocity (cm / min), ($\text{pH}_0=7$).

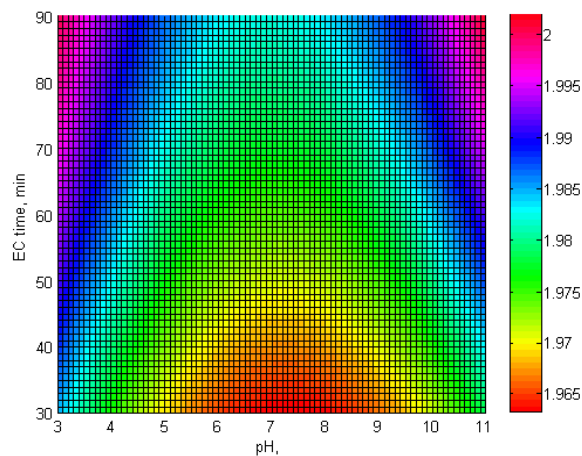


Figure IV- 6 : Effect of pH_0 and EC time on sludge settling velocity (cm / min), ($I = 85 \text{ A.m}^{-2}$).

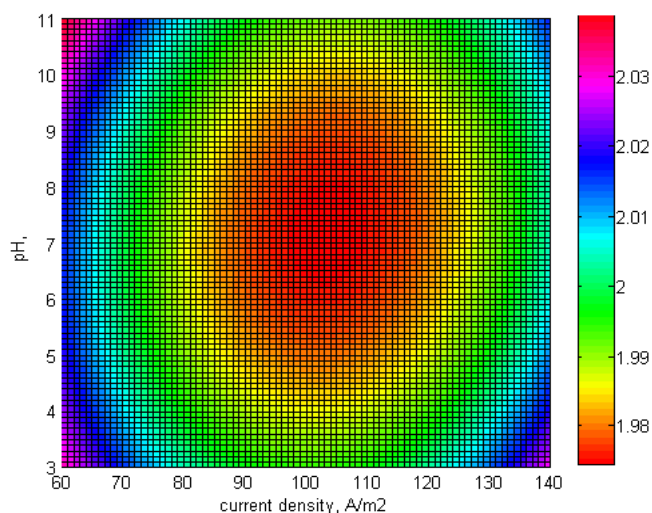


Figure IV- 7 : Effect of current density and pH_0 on sludge settling velocity (cm / min), (EC time=80 min).

4. Conclusion

A Box–Behnken design was successfully employed in the present study for experimental design; analysis of results, and optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes by the operating parameters for SSV and maximizing the COD, TS and turbidity removals of industrial effluent by electrocoagulation (EC) using aluminium electrodes. Regression analysis showed a high coefficient of determination value more than ($R^2=0.89$), thus ensuring a satisfactory adjustment of the second-order regression model with the experimental data. COD, TS and turbidity removal efficiencies higher than 70%, 50% and 90%, respectively, from the industrial effluent by EC process observed at the common optimum I, pH_0 , and t were 80 A.m^{-2} , 7.0, and 70 min, respectively. The present study demonstrated the applicability of the Response Surface Methodology to optimize COD, TS, and turbidity reductions of industrial wastewater effluent. Optimum values obtained in the present study are consistent with phenomenological interpretation of the experimental data. The next step is to reduce the number of parameters in the equation and to use the mathematical equation to a better understanding of the physical processes which governed the EC treatment.

REFERENCES

- [1] Zodi, S., O. Potier, F. Lapicque, J.P. Leclerc, 2009, Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics, *Separation and Purification Technology* 69, 29–36.
- [2] Daneshvar, N., H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, 2003, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology* 31, 153–162.
- [3] Carmona, M., M. Khemis, J.P. Leclerc, F. Lapicque, 2006, A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chemical Engineering Science* 61, 1237 – 1246.
- [4] Khemis, M., J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapicque, 2006, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science* 61, 3602-3609.
- [5] Can, O.T., M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, 2006, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62, 181-187.
- [6] Zarouala, Z., H. Chairb, A.H. Essadkic, K. El Assa, M. Azzia, 2009, Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design, *Chemical Engineering Journal* 148, 488-495.
- [7] Ravikumar, K., B. Deebika, K. Balu, 2005, Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *Journal of Hazardous Materials* 22, 75-83.
- [8] Bhatti, M.S., A.S. Reddy, A.K. Thukral, 2009, Electrocoagulation removal of Cr (VI) from simulated wastewater using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 172, 839-846.
- [9] Chavalparit, O., M. Ongwandee, 2009, Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology, *Journal of Environmental Sciences* 21, 1491-1496.
- [10] Aleboyeh, A., N. Daneshvar, M.B. Kasiri, 2008, Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing* 47, 827-832.
- [11] Zongo I., A. Maïga, J. Wéthé, G. Valentin, G. Paternotte, J-P Leclerc, F. Lapicque, 2009, Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous material* 169, 70–76.

-
- [12] Cho, S., F. Colin, M. Sardin, C. Prost, 1993, Settling velocity model of activated sludge. *Water Research* 27 (1993) 1237–1242.
- [13] Rana, P., N. Mohan, C. Rajagopal, 2004, Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aero gel electrodes, *Water Research* 38, 2811–2820.
- [14] Gurses, A., M.Yalcin, C. Dogar, 2002, Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management* 22, 491–499.

CHAPITRE V

EC comme un traitement tertiaire des effluents de papeterie: Abattement de la pollution organique non-biodégradable et de l'arsenic

Extrait de:

Salim Zodi, Jean-Noël Louvet, Clémence Michon, Olivier Potier, Marie-Noëlle Pons, François Lopicque, Jean-Pierre Leclerc. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. *Separation and Purification Technology* 81 (2011) 62-68.

Abstract

The tertiary treatment of paper mill wastewaters was investigated by testing the effect of batch electrocoagulation for 90 min with two parallel iron or aluminum plates at two values of the current density (100 and 150 A/m²). Dissolved organic carbon removal ranged between 24 and 46%, and chemical oxygen demand removal ranged between 32% and 68%. UV-visible spectroscopy showed a reduction of the aromaticity of the treated effluent. The process was also very efficient for the removal of lignin-based pollution, characterized by the fluorescence of humic substances. Arsenic was selected as an example of a non-organic micropollutant and was also satisfactorily removed (from 4 to 0.5 µg/L). The settling characteristics of the sludge obtained after the electrocoagulation treatment were also evaluated. The sludge aptitude to settling is better with Fe electrodes than with Al electrodes. The experimental results obtained in the present study indicate that electrocoagulation treatment can be very effective and was capable of improving the paper mill wastewaters' quality downstream of the biological treatment.

1. Introduction

Paper mills produce wastewaters that are the source of important pollution problems that need an urgent solution [1, 2]. Each pulp and paper mill consumes a large amount of water ranging from 5 to 300 m³ per ton of pulp products, while the average sized mill generates effluents of about 2000 m³ per day. Among the various operations in the pulp and paper industry, the most significant sources of pollution are wood preparation, pulping, pulp washing, bleaching and paper machine operations. Paper mill effluents are characterized by high levels of chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC). They also contain various micropollutants including organic substances (phenols, chloro-organics, optical brighteners, and dyestuffs), heavy metals (cadmium, zinc, etc.) and metalloids (arsenic) in addition to bleaching agents [3-6]. According to the French National Registry of Industrial Pollutants [7] 30% of the industrial pollution discharged to surface water in France is from the wood, pulp and paper industries. These industries contribute 13%, 10% and 4% of the manganese, cadmium and arsenic discharged respectively (average values for the 2003-2008 period). If the wastewater is not treated before direct disposal into the river, the resulting effects on the environment are slime growth, thermal impact, scum formation and color problems that can kill fish [8], as well as profoundly affect the overall ecosystem. Wastewater discharged from the pulping, bleaching and chemical recovery sections contains lignin, and its derivatives that are the main source of the effluent color [9, 10]. These wastewater components cannot be degraded easily by natural processes because of the strong covalent bonds in their molecular structures [11]. Thus, the presence of strongly toxic species, e.g., heavy metals and metalloids, or difficult to degrade species, e.g., lignin, affects not only the wastewaters' COD levels but renders their disposal very problematic. Arsenic contamination of water occurs by natural processes and from industrial discharge [12]. Arsenic (As) is widely encountered in the earth's crust with valency values of -3 (arsenide), 0, +3 (As(III) or arsenite) and +5 (As(V))

or arsenate). In free-flowing water, it is mostly present as arsenate, but in anaerobic conditions, arsenite can be predominant. Arsenic is a poisonous substance which is usually present in natural waters at concentrations less than 1–2 µg/L [13]. But in many countries such as Bangladesh [14], India [15] or USA [16-18] higher concentrations are observed. The World Health Organization has set a guideline value for drinking water production of 10 µg/L [13]. In regions such as the Vosges mountains near Nancy, the discharge of arsenic by industrial activities (mining, pulp and paper) can increase the risk of arsenic contamination. This is the case in the upper part of the Moselle watershed where surface water is used for production of drinking water for several communities [19]. The arsenic contained in pulp and paper mill effluents comes from the wood and the recycled paper used as raw materials and from groundwater / surface water used largely in the pulping processes [20]. Several methods have been considered for the removal of pollution and color from the pulp and paper mill effluents. The main treatment processes are primary clarification by sedimentation or flotation and secondary treatment by activated sludge or anaerobic digestion [21]. However, the complex components of pulp and paper mill effluent are not significantly reduced by biological processes and make the process very slow. Lignin is difficult to degrade by microorganisms. Therefore, the effluent from current treatment systems, which are mainly biological processes, still contains high levels of color, TOC and COD and significant lignin concentrations. Thus, several chemical processes for treatment of paper mill effluents in tertiary processes have been studied extensively, including rapid filtration through soil, ultra and nano filtration, ion-exchange, adsorption on activated carbon [21, 22]. Electrocoagulation is a process known for its effectiveness in treating charged effluents. In recent years, electrocoagulation (EC) has been successfully tested to treat various charged wastewaters. It can be used for many purposes such as removal of heavy metals [23], treatment of textile effluents [24, 25] or aircraft industry effluent [26] and has been widely tested to treat pulp and paper mill effluents [4, 5, 6, 11, 27, 28]. Electrocoagulation (EC) is an electrolytic process consisting in the dissolution of sacrificial anodes made out of iron or aluminum upon application of a current between two electrodes for treatment of liquid wastewater containing inorganic or organic matter. As a matter of fact, Al^{3+} or $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions generated by the dissolution form neutral hydroxide complexes which act as coagulating agents for the suspended pollutants [24]. The dissolution of the aluminium anode produces cationic species such as Al^{3+} and $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ at low pH, which at pH near the neutrality are transformed into $\text{Al}(\text{OH})_3$ and then polymerized to $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ [29]. According to the predominant zone diagram for aluminium hydroxide [30], the trivalent aluminium ion combines with OH^- ions to form aluminium hydroxides depending on pH, and the neutral and, insoluble form $\text{Al}(\text{OH})_3$ predominates for pH close to 7. With an iron anode, $\text{Fe}(\text{OH})_n$ with $n=2$ or 3 is formed. Two mechanisms have been suggested for this production [31]: either $\text{Fe}(\text{OH})_2$ is formed at the anode, while hydrogen is produced at the cathode from water, or $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is formed at the anode while hydrogen is produced at the cathode from H^+ ions. It is often considered that the cationic charges produced by the dissolution neutralize the suspended impurities which are negatively charged for $\text{pH} > 3$: the neutral entities formed are destabilized and can coalesce to larger and separable agglomerates. In general, EC is directly applied to the paper mill effluent [28, 32]. However, in the present study, the efficiency of EC as a tertiary treatment was tested

for the polishing of an industrial paper mill effluent. This effluent is subject to very strict discharge limits by local authorities (DREAL: Direction régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement): the limits have been set to 470 mg/L for COD and 20µg/L for arsenic, but they can be lowered in case of low river water flow rate. The performance of this process on mildly charged wastewaters has not been studied well. Thus, this work was aimed at experimentally investigating the efficiency of an EC step followed by sludge settling. The EC efficiency was investigated at two values of current density and with aluminum or iron electrodes in terms of removal of DOC (Dissolved Organic Carbon), COD, fulvic acids and arsenic (as an example of a non-organic micropollutant) and sludge production.

2. Materials and methods

2.1. Sampling of the paper mill wastewater

The wastewater used in this study was sampled at the outlet of the wastewater treatment plant (WWTP) of a pulp and paper mill located in Lorraine, France. The WWTP treatment includes a grid for solid removal, a primary settling treatment, and a secondary biological treatment by activated sludge. The wastewater was collected at the outlet of the clarifier located downstream of the biological treatment and kept at 4°C until use. Prior to testing in laboratory, the collected wastewater was thoroughly mixed in the storage tank for homogeneity. Each test required 2.5 L of wastewater that was brought back to 20°C. The typical characteristics of the wastewater are presented in Table V-1.

Table V- 1 : Characteristics of the paper mill effluent used in the experiments

Parameter	Paper mill wastewater
pH	7.7
Turbidity (NTU)	35
COD (mg O ₂ /L)	285
DOC (mg/L)	75
Arsenic (µg/L)	3.8
Conductivity (mS/cm)	1.22
Temperature (°C)	20
Color	Brown

2.2. Experimental set-up

Treatment was carried out in a batch system with two aluminum or iron electrodes, under liquid phase recycle. The experimental set-up did not include any settler, and settling tests were conducted separately after the EC treatment. The EC cell was composed of two identical polymethacrylate halves (20 cm long, 10 cm wide and 5 cm thick). Metal plates with an area of $15 \times 7 \text{ cm}^2$ acted as electrodes and were imbedded in the polymeric halves, as described previously [25, 33]. The effective area of each electrode used for electrolysis was 105 cm^2 . The anode-to-cathode gap was maintained at 2 cm, corresponding to an inner cell volume of 0.21 L. The electrodes were connected to a DC power supply (AFX 2930 SB) providing current density ranging from 50 to 200 A/m^2 . The current was kept constant for 90 minutes for each run. The solution to be treated (volume = 2.5 L) was placed into a magnetically stirred tank from which it was continuously circulated in the flow circuit by means of a peristaltic pump at 0.300 L/min. At the end of the experiment, the mixture was poured into a glass column (46 cm high and 7.8 cm in diameter) for a settling test. The height of the liquid/sludge interface was recorded at regular intervals, and the data were used for the determination of the settling parameters. The overall process (EC and settling) was done in triplicate for each experimental conditions set.

2.3. Analytical methods

Samples (40mL) were collected in the reservoir every 10 minutes. Conductivity and pH were measured with a multi-parameter instrument (Consort C931, Turnhout, Belgium). Turbidity (NTU) was measured at 890 nm using a Hanna Instruments (Ann Arbor, Michigan) LP 2000 spectrophotometer. The suspended concentration (SS) was determined by drying 10 mL of the suspension for 12 hrs at 105°C in a crucible. For arsenic analysis, an aliquot of each sample was allowed to settle for at least two hours. The supernatant was digested in concentrated nitric acid using a START D (Milestone, Sorisole, Italy) microwave digestion system. Total arsenic concentration was then measured in triplicate with an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Series X.7 Thermo Scientific, Illkirch, France) instrument equipped with a collision/reaction cell (C/RC) and a CETAC autosampler. A gas mixture of helium (93%) and hydrogen (7%) was used for the C/RC. A sample aliquot was filtered (filter paper with a $1.5 \mu\text{m}$ pore size). The colorimetric micro-method (HACH (Loveland, Colorado) method 8000) with an excess of hexavalent chromium and subsequent measurement of the optical density using a HACH 2400 spectrophotometer (Loveland, Colorado) was used for the soluble COD determination. Dissolved organic carbon (DOC) was determined by a total organic carbon analyzer TOC-V_{CSH} (Shimadzu) suitable for carbon levels in the range of $4 \mu\text{g/L} - 25000 \text{ mg/L}$. With this device the sample is oxidized catalytically at 680°C and the CO_2 produced by this combustion is measured by an infra-red detector. For COD and DOC measurements, the calibration curves were obtained using potassium hydrogenophthalate (Fluka, analytical grade). The UV-visible spectra of the filtered samples were measured with an Anthelie Light (Secomam, Domont, France) spectrophotometer; light absorbance was measured between 200 and 600nm using 1-cm-path quartz cells. Synchronous fluorescence

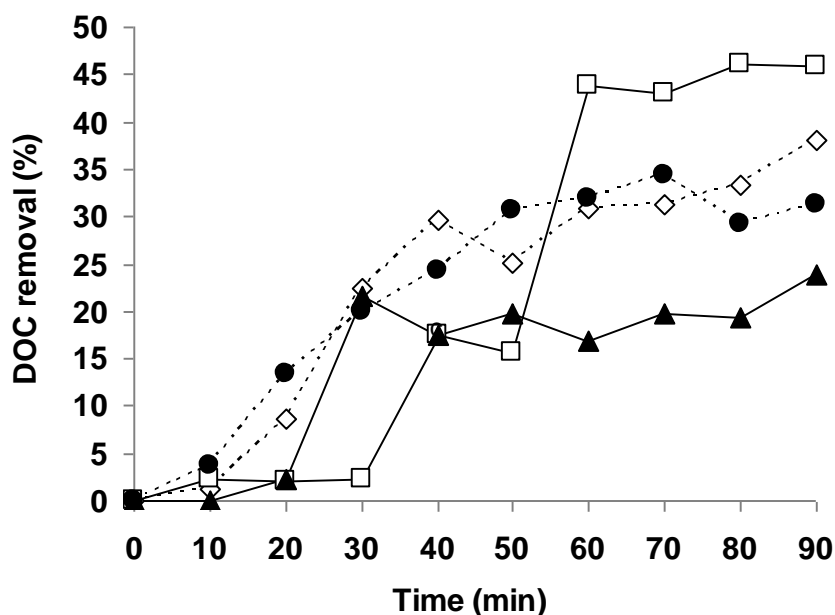
spectra were measured with a FL-2500 spectrofluorimeter (Hitachi Corp., Tokyo, Japan) in plastic cuvettes with using the difference between emission and excitation wavelengths of 50nm.

3. Results and discussion

3.1. DOC and COD removal

The efficiency of DOC and COD abatement was monitored every ten minutes for 90 minutes (Fig. V-1). The average standard deviation between triplicates is 5% for DOC and 4% for COD. The current density was fixed at 100 or 150 A/m². The amount and the nature of hydrolysis products formed by anodic dissolution depended on the current density and time. In experiments with Al electrodes, the Al³⁺ species generated formed monomeric and polymeric hydroxo complexes, depending on the pH range [34]. Ionic forms are soluble; neutral hydroxides are solids. With iron electrodes, the generated Fe²⁺ ions oxidize to Fe³⁺ species in the form of monomeric ions and ferric hydroxo complexes with hydroxide ions and polymeric species, depending also on the pH [35]. As seen in Fig. V-1a, after 90 minutes of EC treatment, the DOC abatement obtained with Al electrodes was higher than with Fe electrodes. The maximum DOC removal at 100 and 150 A/m² was 38% and 46%, respectively, with Al electrodes, and 24% and 31%, respectively, with Fe electrodes. At the end of the runs, the COD abatement was 47% and 68% (for Al electrodes) and 32% and 41% (for Fe electrodes) at 100 and 150 A/m², respectively. Katal and Pahlavandazeh [28] obtained better results with Fe electrodes than with Al electrodes but they worked with raw paper mill effluents which had much higher COD and suspended solids contents than the effluent used in the present study.

(A)



(B)

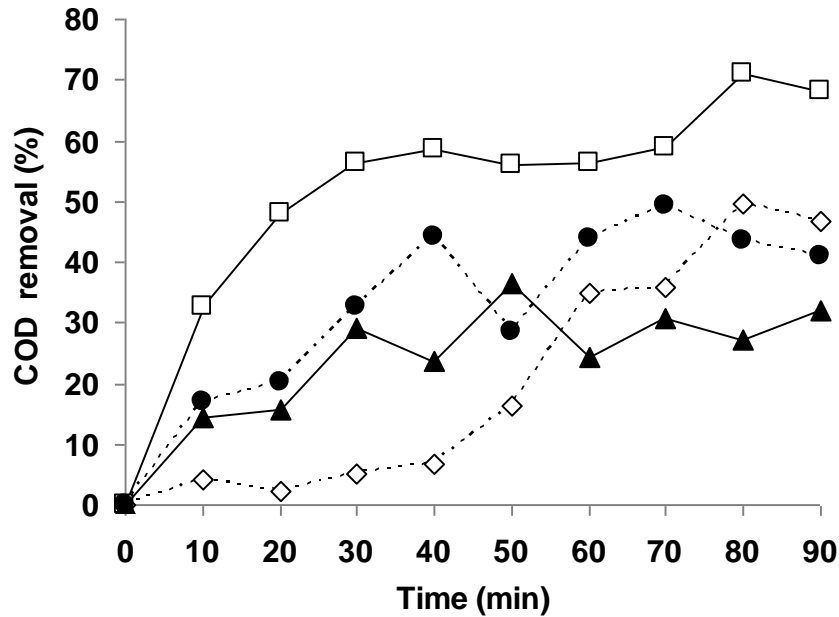


Figure V- 1 : DOC (a) and COD (b) removal efficiency with respect to time. (\diamond) Al electrodes at 100 A/m^2 , (\square) Al electrodes at 150 A/m^2 , (\blacktriangle) Fe electrodes at 100 A/m^2 , (\bullet) Fe electrodes at 150 A/m^2 .

Both abatements increased with time, although they seemed to stabilize during the last 30 minutes of the experiment. Dissolved organic substances are supposed to be the main component of DOC and COD. Generally, strong oxidizing agents such as hydrogen peroxide are used to oxidize such substances. The removal of COD and DOC by EC could be attributed to the removal of suspended solids. Due to the slightly alkaline pH of the wastewater (7.7), Fe^{3+} species formed after anode dissolution are in the insoluble form $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Aluminum anodes behave differently because both ionic and neutral forms of aluminum hydroxide can exist [34]. The effect of pH was not investigated. In the pulp and paper mill the effluent pH varies between 7 and 8, in agreement with the requirements for discharge to the river. Even if it is not optimal for EC, it was decided to keep it at its natural value, in order to avoid having to bring it back to a value in agreement with discharge limits. The non adjustment of pH was also advocated by Katal and Pahlavanzadeh [28]. The current density influences the performance of the EC process because it determines the dose of coagulant produced at the electrode. This is directly related to the higher amount of metals dissolved by the larger electrical charge and therefore to the higher coagulant dose [36].

3.2. Spectroscopic measurements

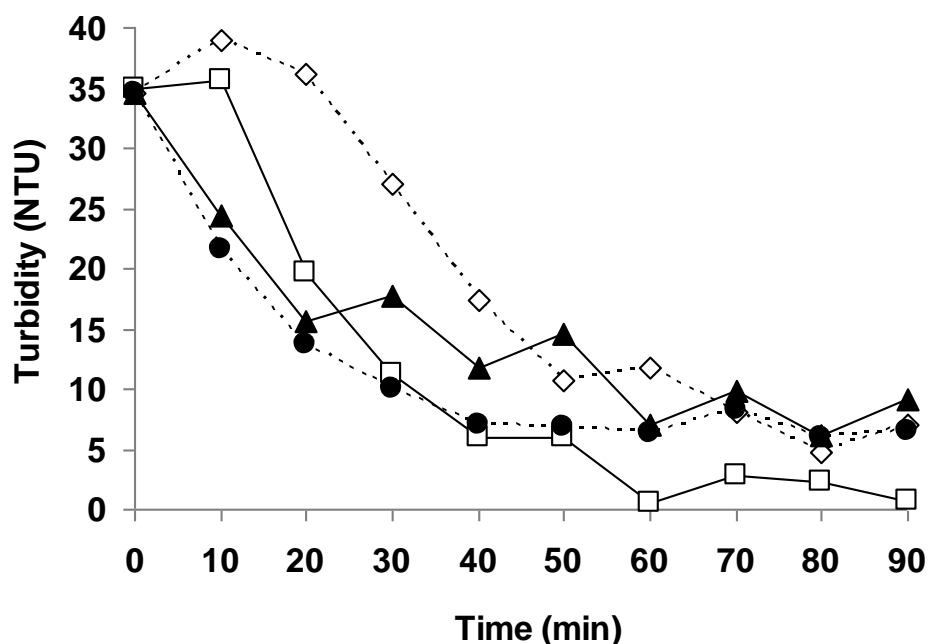
The organic matter derived from lignin and present in the liquid exhibited fluorescence emission properties with a peak at $\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 412 \text{ nm}$. UV-visible absorbance

and synchronous fluorescence spectroscopy were two methods that were used to provide more detailed information about pollution removal during the EC treatment.

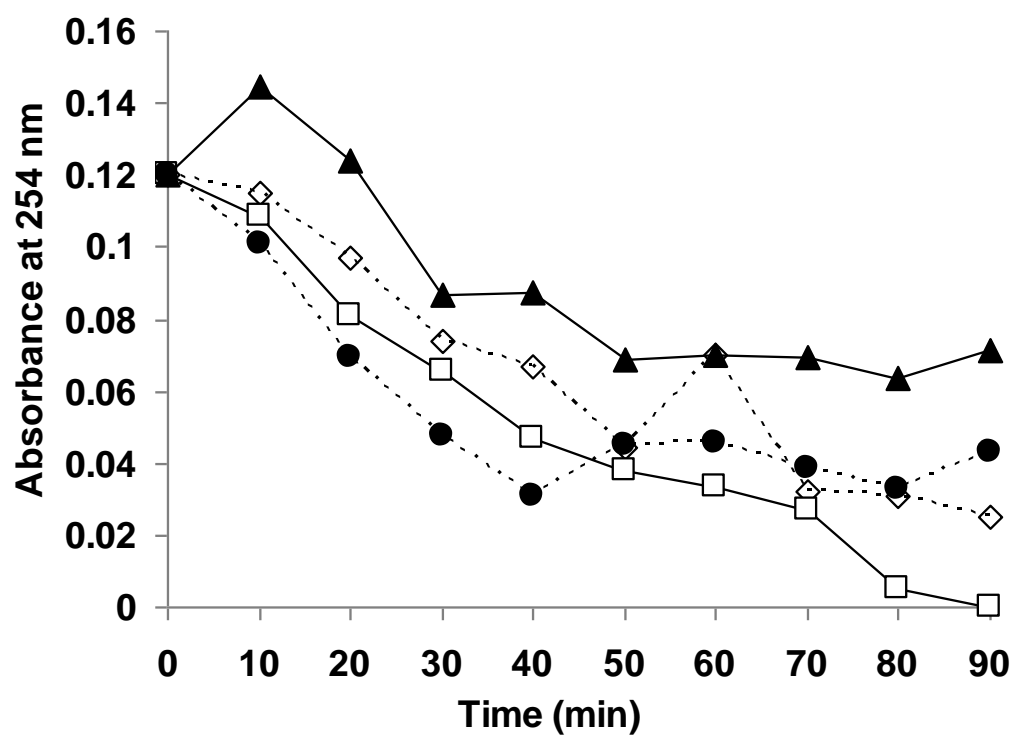
3.2.1. UV-visible spectroscopy

The EC treatment was particularly efficient at turbidity removal. In fact, turbidity was completely removed after 60 min with Al electrodes at 150 A/m². Particles that contributed to the turbidity coagulated and settled more rapidly than the dissolved pollution (Fig. V-2a). Increasing the current density was found to improve the treatment with Al electrodes more than the treatment with Fe electrodes. The treatment with Fe and Al electrodes had different kinetics. In fact, with Fe electrodes, the turbidity decreased rapidly in the first 20 minutes, but at the end of the treatment, the removal remained incomplete. In contrast, with Al electrodes, there was no turbidity abatement during the first 10 minutes, but in the second part of the treatment, Al electrodes had higher removal efficiency than the Fe electrodes. The absorbance at 254 nm (A_{254}) (a surrogate measurement for DOC and soluble COD) [37] decreased with time until 90 min for the Al electrodes but stabilized after 50 min for the Fe electrodes (Fig. V-2b). The residual absorbance was higher for Fe electrodes than for Al electrodes. $SUVA_{254}$ ($=A_{254}(m^{-1}) / DOC$ (mg/L)) (Fig. V-2c) and the E2/E3 index (the ratio of the absorbance at 250 nm to the absorbance at 365 nm) (Fig. V-2d) decreased with time for the four EC experimental conditions. This reflects differences in the removal of substances containing aromatic structures [38]. The decrease of $SUVA_{254}$ indicates that UV-sensitive structures, which are hydrophobic and easier to remove by coagulation, were better eliminated than other substances contained in organic matter [39]. The decrease of E2/E3 can be related to an increase of the average molecular weight of the residual organic matter [40].

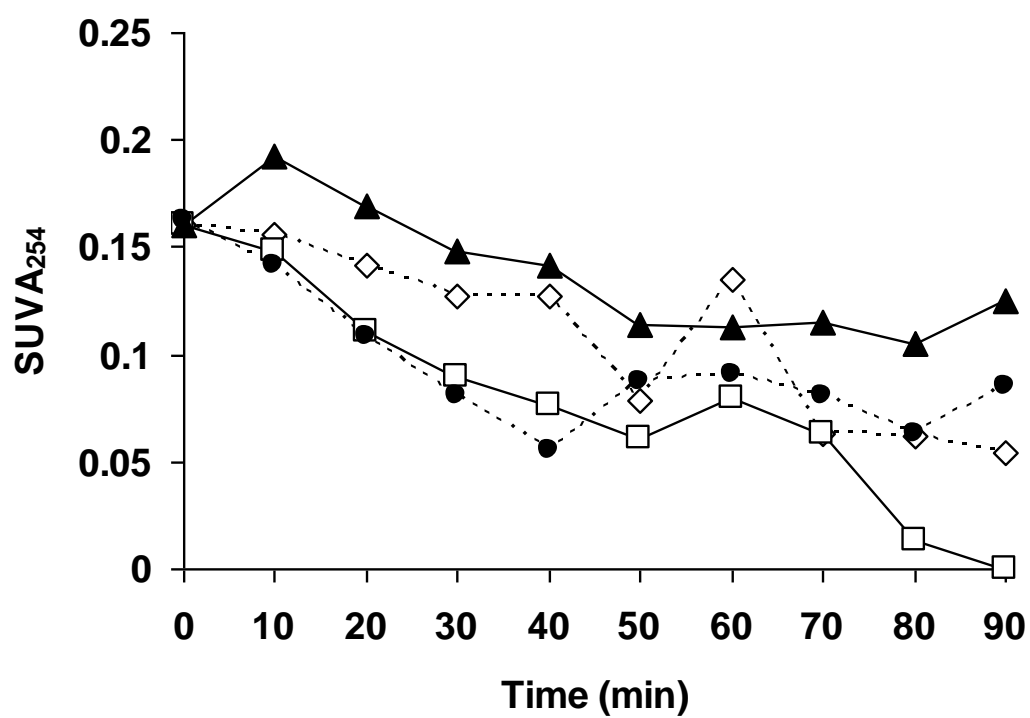
(a)



(b)



(c)



(d)

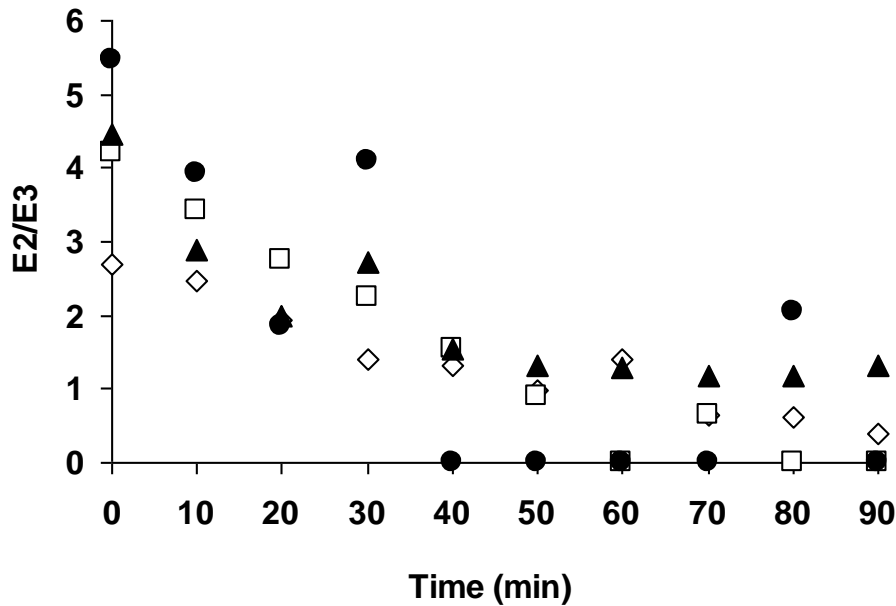
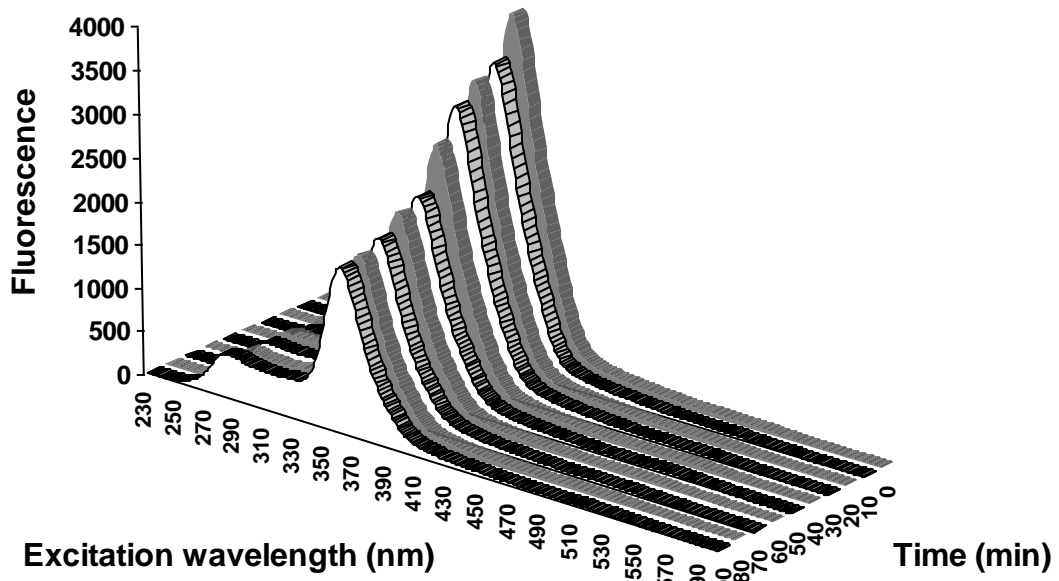


Figure V- 2 : Variation of turbidity (a), absorbance at 254 nm (A_{254}) (b), $SUVA_{254}$ (c) and E2/E3 (d) with respect to time. (◇) Al electrodes at 100 A/m², (□) Al electrodes at 150 A/m², (▲) Fe electrodes at 100 A/m², (●) Fe electrodes at 150 A/m².

3.2.2. Synchronous fluorescence spectroscopy

Baker [41] reported that pulp and paper mill wastewater contain lignin derivate compounds that exhibit a fulvic-like fluorescence peak. Those compounds are only partially removed by the activated sludge treatment. The synchronous fluorescence spectra of the samples were recorded for $\Delta\lambda = 50$ nm where $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$ (Fig. V-3). Synchronous fluorescence spectra are usually more structured (i.e. they exhibit well defined peaks) than emission or excitation spectra [42, 43] and were therefore preferred in the present study. In the present case a large peak of fulvic-like fluorescence, related to the lignin derivate compounds, was measured at an excitation wavelength of 362 nm. The results showed that, after 90 min, EC removed 50% of this fluorescence signal when Al electrodes were used and 75% of this fluorescence with the use of Fe electrodes (Fig. V-4). This result is a key factor to support the use of EC as a tertiary treatment, as a way to remove lignin derivate compounds from the reclaimed wastewater. A temporary increase of the fluorescence can be observed in the experiments with both types of electrodes at 150 A/m², the phenomenon being more pronounced with the Al electrodes. One hypothesis is that in the early moments of the experiments at 150 A/m², the coagulation removes from the liquid phase some compounds which are able to quench the fluorescence [44]. This could relax fluorescence quenching. Further experiments are necessary to verify this assumption.

(a)



(b)

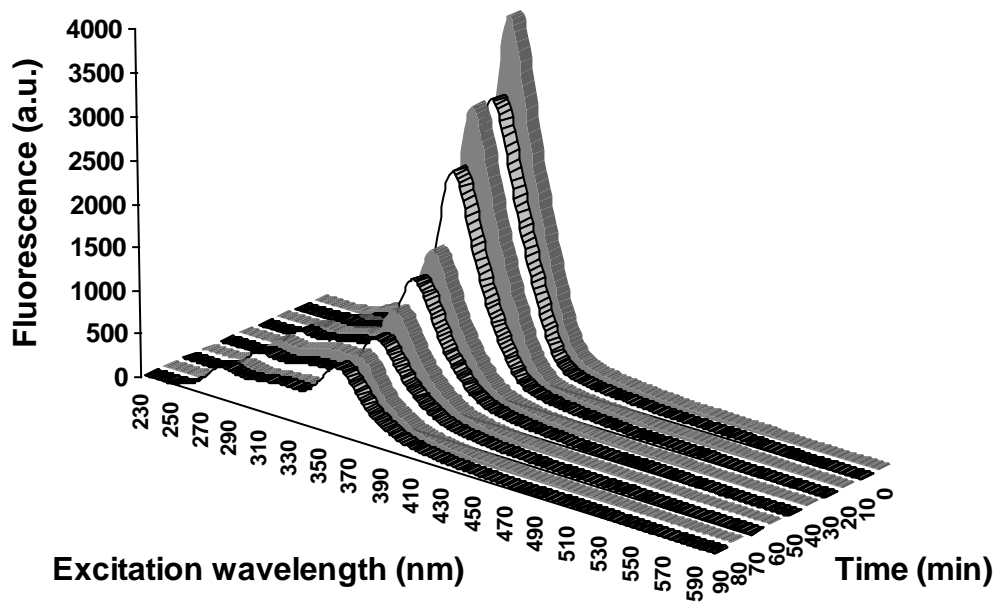


Figure V-3 : Synchronous fluorescence spectra during EC treatment at 100 A/m^2
(a: Al electrodes, b: Fe electrodes)

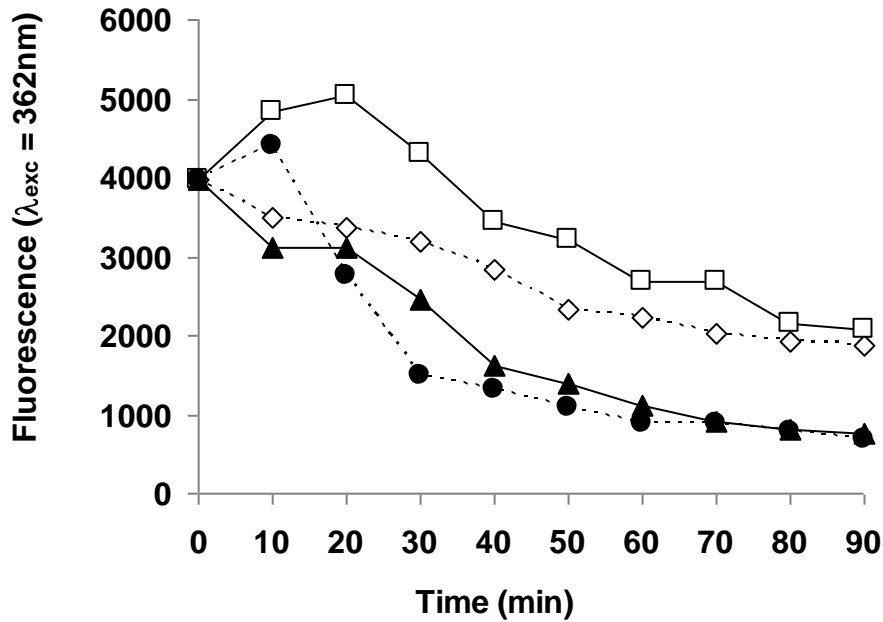


Figure V- 4 : Variation with respect to time of the fluorescence at $\lambda_{exc} = 362 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 412 \text{ m}$. (◇) Al electrodes at 100 A/m^2 , (□) Al electrodes at 150 A/m^2 , (▲) Fe electrodes at 100 A/m^2 , (●) Fe electrodes at 150 A/m^2 .

3.3. Arsenic removal

The decrease of arsenic concentration with respect to time is shown in Fig. V-5. More than 91.5% of arsenic was removed with Al electrodes at 100 A/m^2 . The removal efficiency reached 86 and 88% at 100 and 150 A/m^2 , respectively, when Fe electrodes were used. Thus, either Fe or Al plates used as sacrificial electrodes in the EC process are efficient for arsenic removal. The rate of arsenic removal was high at the beginning of the process but stabilized after the first hour. Longer treatment time did not improve the residual arsenic concentration as shown by the constant arsenic concentration. At a higher pH, the formation rate of metal–arsenate/arsenite complexes may be lower due to solubility effects [45]. The low rate of arsenic removal after 60 min can be explained by the negative charge of the predominate As(V) in the pH range of 4-10, whereas the As(III) species generally has no net charge [45]. Based on this, the As(V) removal efficiency is expected to be higher than the As(III) removal, As(III) remaining in the effluent. We observed that the arsenic removal with Fe electrodes was faster than the arsenic removal with Al electrodes. The adsorption of As(V) on Fe^{3+} species is known to be more efficient than on Al^{3+} species and As(V) is adsorbed or precipitated with the oxide. However, the air bubbling not only oxidizes Fe^{2+} to Fe^{3+} but also promotes the coagulation/flocculation process due to turbulence in the electrocoagulation unit of the cell [46]. Moreover, higher current density means a higher Fe^{3+} and OH^- dosage, and an improved removal should therefore be expected. Increasing the current density to 150 A/m^2 improves As removal with Al electrodes.

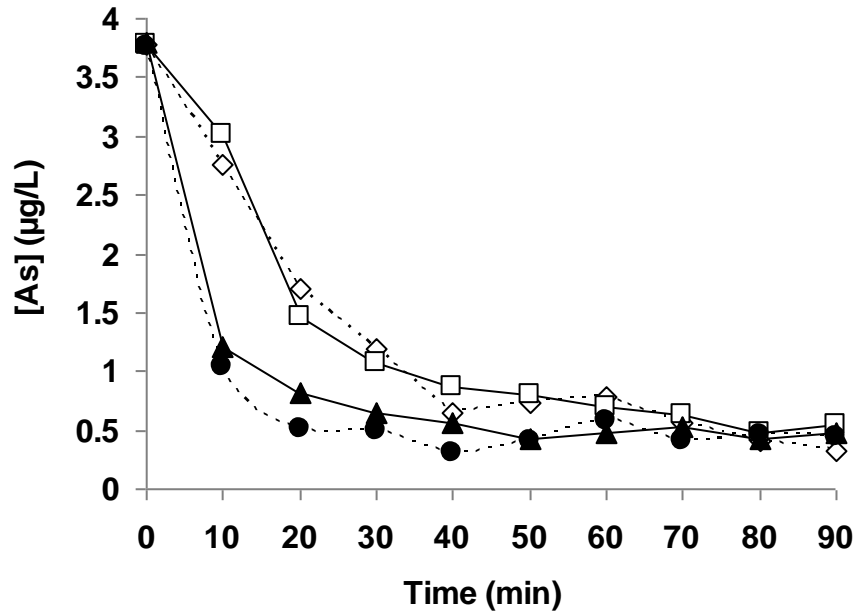


Figure V-5 : Variation with respect to time of arsenic concentration (◇) Al electrodes at 100 A/m², (□) Al electrodes at 150 A/m², (▲) Fe electrodes at 100 A/m², (●) Fe electrodes at 150 A/m².

3.4. Sludge settleability

Sludge settleability can be expressed mainly by the sludge volume index (SVI), which is often recommended for characterization of produced sludge [47]. SVI (L/g) is defined by:

$$\bullet \quad SVI = \frac{H_{30}}{H_0 C_0}$$

where H_0 is the initial height of the EC treated effluent in the settling column, H_{30} is the sludge height after a 30 min settling, and C_0 (in g/L) is the total sludge concentration at $t = 0$ after electrocoagulation treatment. With Al electrodes, SVI varied with the applied current density. It was 0.207L/g at 100A/m² and reached 0.310L/g at 150A/m². The high SVI values are due to the fact that the sludge formed by Al electrodes was light and fluffy and the fact that the foam formed during the EC treatment by an Al electrode prevents a tight layer after settling. Although it increased the sludge concentration, the increase in current density up to 150 A/m² allowed larger floc sizes and reduced their density and hence hindered their settleability. The sludge layer formed after settling in this case was far less compact, which explained the 50% increase from 100 to 150A/m². With Fe, the current density had little effect on SVI, as shown by the much lower SVI values, varying from 0.091L/g at 100A/m² down to 0.081L/g at 150A/m². The sludge formed by Fe electrodes was heavy enough to produce a compact layer. When the current density was increased, the sludge floc size increased, and after settling the sludge layer became thinner and more compact.

4. Conclusion

EC is a process known for its efficiency in treating highly polluted effluents. In this study, contrary to industrial practice, we tested the effectiveness of the process as a tertiary treatment for the industrial effluent of a paper mill. Not only was EC able to reduce the global pollution, in terms of COD and DOC, but spectroscopic techniques (UV-visible and fluorometry) showed that the aromaticity of the organic pollution decreased and that the lignin-related pollution was very significantly reduced. Non-organic micropollutants were also removed. The experiments showed fair arsenic abatement, from 3.8 $\mu\text{g/L}$ after activated sludge treatment to less than 0.4 $\mu\text{g/L}$ and 0.5 $\mu\text{g/L}$ with Al and Fe electrodes, respectively. Although the global efficiency obtained with Al electrodes was slightly better than that obtained with Fe electrodes (except for the lignin-related pollution), the EC sludge obtained with Fe electrodes was easier to handle than the one produced by Al electrodes. This favors the use of Fe electrodes for future work, in particular for the scale-up of a continuous process and the optimization of the design parameters (such as the gap between the electrodes).

REFERENCES

- [1] European Commission, Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference. Document on best available techniques in the pulp and paper industry. Brussels, Belgium, 2001.
- [2] K.J. Kramer, E. Masanet, T. Xu, E. Worrell, Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the pulp and paper industry, An ENERGY STAR guide for energy and plant managers, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California, 2009.
- [3] M. Boroski, A.C. Rodrigues, J.C. Garcia, A.P. Gerola, J. Nozaki¹, N. Hioka, The effect of operational parameters on electrocoagulation–flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 135–141.
- [4] S. Khansorthong, M. Hunsom, Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 228–234.
- [5] E. S. Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, O., Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 205–210.
- [6] K. Eskelinen, H.T. Särkkä, A.M. Kurniawan, E.T. Sillanpää, E. T., Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study, *Desalination* 255 (2010) 179–187.
- [7] National Registry of Industrial Pollutants: <http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>. Last accessed on August 10, 2010.
- [8] M.L. Hewitt, T.G. Kovacs, M.G. Dube, D.L. MacLatchy, P.H. Martel, M.E. McMaster, M.G. Paice, J.P. Parrott, M.R. Van Den Heuvel, G.J. Van Der Kraak, Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions, *Environ. Toxic. Chem.* 27 (2008) 682–697.
- [9] M. Sillanpää, V. Vičkačkaitė, L. Niinistö, M.L. Sihvonen, Distribution and transportation of ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid in lake water and sediment, *Chemosphere* 35 (1997) 2797–2805.
- [10] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Proc. Biochem.* 39 (2004) 599–613.
- [11] M. Ugurlu, A. Gürses, Ç. Dogarc, M. Yalçın, The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation, *J. Environ. Manag.* 87 (2008) 420–428.

-
- [12] J.F. Martinez-Villafane, C. Montero-Ocampo, A.M. Garcia-Lara, Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1617-1622.
- [13] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 1 (2008) 306-308.
- [14] U.K. Chowdhury, M.M. Rahman, B.K. Mondal, K. Paul, D. Lodh, G.K. Basu, Groundwater arsenic contamination and human suffering in West Bengal, India and Bangladesh, *Environ. Sci.* 8 (2001) 393-415.
- [15] D. Chakraborti, B. Das, M.M. Rahman, U.K. Chowdhury, B. Biswas, A.B. Goswami, B. Nayak, A. Pal, M.K. Sengupta, S. Ahamed, A. Hossain, G. Basu, T. Roychowdhury, D. Das, Status of groundwater arsenic contamination in the state of West Bengal, India: A 20-year study report, *Mol. Nutr. Food Res.* 53 (2009) 542-551.
- [16] M. Walker, D. Fosbury, Arsenic, As(III), and tungsten in Nevada County's private water supplies, *J. Wat. Health* 7 (2009) 293-301.
- [17] P.F. Hudak, Distribution of arsenic concentrations in groundwater of the Seymour Aquifer, Texas, USA, *Int. J. Environ. Health Res.* 18 (2008) 79-82.
- [18] S.C. Peters, Arsenic in groundwaters in the Northern Appalachian Mountain belt: A review of patterns and processes, *J. Contam. Hydrol.* 99 (2008) 8-21.
- [19] A. Gaid, I. Raguene, P. Ravarini, Arsenic removal at Baudricourt (Vosges - France) drinkable water plant, *Eau, Industrie, Nuisances* 205 (1997) 54-58.
- [20] C. Michon, M.N. Pons, P. Bauda, M. Bortolotti, O. Potier, J.L. Duren, Impact of anthropogenic source of arsenic on the Moselle River, *Wat. Sci. Technol.*, 7 (2011) 1349-1356.
- [21] G. Thomson, J. Swain, M. Kay, C.F. Forster, The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Biores. Technol.* 77 (2001) 275-286.
- [22] S. Ciputra, A. Antony, R. Phillips, D. Richardson, G. Leslie, Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent, *Chemosphere* 81 (2010) 86-91.
- [23] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, M. Chibane, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique. A case study, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 215-222.
- [24] S. Zodi, O. Potier, F. Lopicque, J.P. Leclerc, Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 29-36.

-
- [25] S. Zodi, O. Potier, F. Lopicque, J.P. Leclerc, Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes, *Desalination*, 261 (2010) 186-190.
- [26] Y. Meas, J.A. Ramirez, M.A. Villalon, T.W. Chapman, Industrial wastewaters treated by electrocoagulation, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8165-8171.
- [27] R. Sridhar, V. Sivakumar, V. Prince Immanuel, J. Prakash Maran, Treatment of pulp and paper industry belaching effluent by electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.* (2011) doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.028.
- [28] R. Katal, H. Pahlavanzadeh, Influence of different combinations of aluminium and iron electrode on electrocoagulation efficiency. Application to the treatment of paper mill wastewater, *Desalination* 265 (2011) 199-205.
- [29] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.P. Panga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC): science and applications, *J. Hazard. Mater.* 384 (2001) 29-41.
- [30] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchel, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A* 211 (2002) 233-248.
- [31] O. Larue, E. Vorobiev, Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Min. Proc.* 71 (2003) 1-15.
- [32] M. Tejocote-Pérez, P. Balderas-Hernández, C.E. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, R. Natividad-Rangel, Treatment of industrial effluents by a continuous system: electrocoagulation – activated sludge, *Biores. Technol.* 101 (2010) 7761-7766.
- [33] I. Zongo, A. Maïga, J. Wéthé, G. Valentin, G. Paternotte, J.P. Leclerc, F. Lopicque, Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 70–76.
- [34] I.L. Hernandez, C.B. Diaz, G.R. Morales, B. Bilyeu, F.U. Nunez, Influence of the anodic material on electrocoagulation performance, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 97-105.
- [35] I. Zongo, J.P. Leclerc, H.A. Maïga, J. Wéthé, F. Lopicque, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 159–166.
- [36] U.T. Un, A.S. Kopalal, U.B. Ogutveren, Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 428-433.
- [37] M. Mrkva, Evaluation of correlation between absorbance at 254nm and COD of river waters, *Water Res.* 17 (1983) 231-235.

-
- [38] N.J. O'Driscoll, S.D. Siciliano, D. Peak, R. Carignan, D.R.S. Lean, The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: implications for mercury photoreactions, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 880-893.
- [39] M. Drikas, M. Dixon, J. Morran, Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water: understanding NOM removal, *Wat. Res.* 45 (2011) 1539-1543.
- [40] J. Peuravuoni, K. Pihlaja, Molecular size distribution and spectroscopic properties on aquatic humic substances, *Anal. Chim. Acta* 337 (1997) 133-149.
- [41] A. Baker, Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1377-1382.
- [42] J. Peuravuori, R. Koivikko, K. Pihlaja. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy, *Wat. Res.* 36 (2002) 4552-4562.
- [43] M.M.D. Sierra, M. Giovanela, E. Parlanti, E.J. Soriano-Sierra. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques, *Chemosphere* 58 (2002) 715-733.
- [44] S. Maji, K. Sundararajan, K. S. Viswanathan, Correction for quenching in fluorimetric determinations using steady state fluorescence, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros.* 56 (2000) 1251-1256
- [45] J.A.G. Gomesa, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H.D. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 220-231.
- [46] H.K. Hansen, P. Nunez, R. Grandon, Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic, *Min. Eng.* 19 (2006) 521-524.
- [47] M. Da Motta, M.N. Pons, N. Roche, Automated monitoring of activated sludge in a pilot plant using image analysis, *Wat. Sci. Technol.* 43(7) (2001) 91-96.

CHAPITRE VI

Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by EC

Extrait de:

Salim Zodi, Olivier Potier, Clémence Michon, Hélène Poirot, Gérard Valentin, Jean-Pierre Leclerc, François Lopicque. Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 1 (2011) 55-65.

Abstract

The paper deals with the treatment of arsenic-containing industrial wastewaters by electrocoagulation. The waste issued from a paper mill industry downstream of the biological treatment by activated sludge was enriched with arsenic salts for the purpose of investigation of the treatment of mixed pollution. First, the treatment of single polluted waters, i.e. containing either the regular organic charge from the industrial waste or arsenic salts only, was studied. In the case of arsenic-containing waters, a broad selection of experimental data available in the literature was compiled and interpreted using an adsorption model developed previously. The same technique was used in the case of industrial waste. Arsenic-enriched paper mill wastewaters with various amounts of As salts were then treated by electrocoagulation with Fe electrodes. The set of data obtained were interpreted by a model developed on the basis of the separate models. The agreement between predicted and experimental variations of the As concentrations ranging from 0.3 µg/L to 730 µg/L showed that both the organic matter and As salt can be removed from the liquid independently from each other.

1. Introduction

Arsenic (As) is one of the most toxic elements that can be present in wastewaters and environment in general. Therefore, the treatment of groundwater has been investigated for decades for the possible use of existing water stocks with appreciable As contents [1], in particular of those close to the mines, as reported by Leist et al. [2]. Treatment of As-containing solutions, being of natural origin or prepared by dissolving chemicals in pure water, has been tackled for years. It seems that As compounds – particularly those in the pentavalent form - exhibit interesting sorption capacities on Fe(III) hydroxides. Adsorption also occurs on Al(III) hydroxides, although not as strongly as on Fe(III) species [1,3,4]. Coagulation and electrocoagulation, therefore, seem interesting and suitable methods for the treatment of arsenic-containing species. The two treatment techniques do not differ very much. In both cases, the treatment consists of two steps: (i) supply of the liquid to be treated with Fe(III) species, either by Fe electrode dissolution to Fe(II) and subsequent oxidation to Fe(III) upon air oxidation or by addition of Fe salts, (ii) coprecipitation-adsorption of As species on Fe(III) species. Since the treatment is often carried out at pH above 3, trivalent Fe species are in the form of solid hydroxide Fe(OH)₃. The largest part of research on this subject has been focused on potabilization of water [2, 3, 5, and 6]. Although the content of As-salts in the analyzed waters was as large as 100 mg/L, the chemical oxygen demand (COD) content of the solutions to be treated was very low and the presence of other species could be disregarded. In this study, we investigated the electrocoagulation treatment of As- containing industrial wastes for abatement of the COD and As species by using dissolution of iron anodes. Electrocoagulation technique relies on the destabilization of suspended matter by reduction of the absolute value of the zeta potential by the presence of electrogenerated trivalent metals. This technique has been used in and investigated for the treatment of various

wastewaters [1, 3, 5, 7, and 8]. The waste generated from paper mill industry has a slight arsenic content at ppb level. The addition of arsenic salts to the original waste makes it possible to investigate the treatment of mixed wastewaters. For this purpose, the published data on the treatment of single solutions of arsenic salts were compiled and analyzed using a simple model for electrocoagulation published previously [9] and relying upon two parameters. Moreover, the treatment of the industrial wastewater with negligible concentrations of As allowed for the estimation of the two parameters related to the COD abatement. Numerous electrocoagulation tests with the waste after the addition of various amount of As species were conducted. The interpretation of the data was made taking into account the presence of the two pollutants to examine whether the presence of As could affect COD removal in the electrocoagulation process, as it has been observed in the case of Cr-containing industrial solutions [7].

2. Experimental

2.1. Wastewater samples and chemicals

The wastewater was collected from a local paper mill industry (Clairefontaine, France) downstream of a primary settling stage and biological treatment by activated sludge. The waste already used in the previous investigation [10] had pH=7.7, COD=285 mgO₂/L, turbidity = 35 NTU, and a very low As content near 3.8 µg/L. The COD level was mainly due to the presence of dissolved or suspended organic matters. Because of the relatively high conductivity of the wastewater, 1.22 mS cm⁻¹, no supporting electrolyte, such as sodium chloride, had to be added. The concentration of arsenic species was enhanced by adding small amounts of arsenic acid disodium salt, Na₂HAsO₃ (Purissimum, Fluka), to the wastewater. Arsenic concentration in the wastewater obtained was below 1 mg/L. The moderate COD of the industrial waste allows to have a reasonable organic pollution to As pollution ratio, so that interactions between As and the organic pollution could be investigated.

2.2. Electrochemical reactor

Treatment runs have been carried out batchwise by recirculation of 2.5 liters wastewater in the flow rig consisting of a reservoir tank, peristaltic pump, flow meter, and an electrochemical cell [9,10]. The electrochemical cell had a rectangular cross-section and was provided with two flat facing Fe electrodes, being 15x7 cm². The electrode gap was maintained at 2 cm and the liquid was circulated at 300 cm³ min⁻¹. Runs were carried out for periods of time ranging from 45 to 90 minutes, depending on the current density applied, which ranged between 5 and 20 mA cm⁻². The cell voltage was monitored along the run.

2.3. Pollutants analysis and quantification

Liquid fractions of 10 cm³ were collected at regular intervals along the runs. The concentration values of the various species were corrected for the change in the liquid volume

caused by the regular sampling. Conductivity and pH were monitored using a multi-parameter instrument (Consort C931). A small volume of each sample was acidified by nitric acid in order to determine the Fe and As concentrations by ICP-MS (Series X7, Thermo) after suitable dilution of the acidic solution. For arsenic species, a small liquid volume was submitted to microwave digestion using a START-D instrument prior to injection to the ICP-MS instrument. The rest of each sample was allowed to settle for at least twelve hours before the analysis of the clear fraction was carried out. The turbidity was measured using an IR beam at 890 nm and detection of the light dispersion using a Hanna Ins. LP2000 spectrophotometer, and COD was determined by the standardized colorimetric method after high temperature oxidation with excess chromic acid and subsequent measurement of the optical density at 530 nm using a HACH 2400 spectrophotometer. The estimated accuracy in the COD measurement was 25 ppm.

3. EC of the industrial waste

The industrial waste with a low content of As species was submitted to electrocoagulation at two levels of the current density. As expected, the COD level was observed to decrease regularly with time in spite of the slight scattering of the data due to the uncertainty in the assay. Moreover, electrocoagulation did not allow the entire removal of the organic charge since the final COD level was usually at approximately 50% of the initial value, even upon longer electrocoagulation runs. The concentration of dissolved iron increased regularly during the run. The overall current yield of the dissolution at time t was calculated as follows:

$$\Phi_{Fe} = \frac{[Fe(III)]_t V n_{Fe} F}{M_{Fe} A i t} \quad (1)$$

where V is the volume of the wastewater under treatment, n_{Fe} the number of electrons involved in the dissolution, taken as 2 because the anode dissolution leads to Fe(II) species, which rapidly oxidizes to Fe(III) in the presence of air oxygen. In equation (1), M_{Fe} is the molecular weight of iron, i the current density applied, and A the geometrical area (105 cm^2). The current yield was observed to increase slightly over time, from 0.5 in the first minutes and reaching 0.8-0.85 after 30-40 minutes. This could be caused by partial inhibition of the iron electrode immersed in the liquid in the early stage of the run, as the electrode probably exhibited only moderate corrosive properties. As often reported, the reduction in COD level is mainly governed by the amount of coagulant generated at the anode surface (Fig. VI-1). The experimental variation was modeled using a previous overall model [11] relying upon the instantaneous adsorption or complication of the pollutant charge – expressed by the COD – with Fe(III) hydroxide. The presence of As species below $4 \mu\text{g/L}$ was neglected here. Fe(III) complexes organic matter, expressed by the COD level, S , as follows:



where coefficient n_1 is expressed in mg/L O_2 per mg/L Fe species, since S is expressed by the COD level. For the sake of simplicity, the complex formed in the treatment is written FeS,

regardless of n_1 value. In this section, Fe(III) and S represent free species. It can be observed at this level that numerous unknown elementary processes are involved in the overall treatment. Moreover, it is not clear whether the abatement of the pollutant is governed only by absorption and what are the molecular structures of coagulants and pollutants. Because of this, we defined a simplified apparent equilibrium constant K_1 simply written as:

$$K_1 = \frac{[FeS]}{[Fe][S]} \quad (\text{in L mg}^{-1}) \quad (3)$$

The iron (III) hydroxide concentration is noted here $[Fe]$. Mass balances on S and trivalent iron are written as:

$$[S]_0 = [S] + \frac{[FeS]}{n_1} \quad (4)$$

$$[Fe]_t = [Fe] + [FeS] \quad (5)$$

where $[S]_0$ expresses the initial COD level, and $[Fe]_t$ represents the concentration of the generated Fe(III) covering both free and complexed Fe(III) forms. As a matter of fact, a fraction of the pollutant matter with the concentration $[S]_f$ cannot be treated, so only fraction $([S]-[S]_f)$ has to be considered in the adsorption equilibrium constant. Equations (2)-(5) led to the expression for the untreated S concentration:

$$[S] = [S]_f + \frac{-\left(\frac{[Fe]_t}{n_1} - [S]_0 - [S]_f\right) + \frac{1}{K_1} + \sqrt{\left(\frac{[Fe]_t}{n_1} - [S]_0 - [S]_f\right) + \frac{1}{K_1}}^2 + \frac{4([S]_0 - [S]_f)}{K_1}}{2} \quad (6)$$

Fitting of the experimental variation of the COD led to the estimates for K_1 and n_1 , even though a narrow-valley situation in the optimization procedure was encountered. As formerly observed in the treatment of other industrial wastes [12], moderate COD levels in relation to ratio (K_1/n_1) resulted in the higher accuracy obtained in determination of the ratio. Nevertheless, the two parameters could be estimated at $n_1 = 2.1$ mg O₂ per mg Fe, and $K_1 = 0.029$ L/mg (Fig. VI-1).

4. EC of pure solutions of arsenic salts

Before the compilation of published experimental data on As removal by electrocoagulation from waters possessing very low COD or turbidity levels, physicochemical properties of arsenic salts are briefly discussed.

4.1. General features of As species in wastewaters

Arsenic can be encountered in the form of either organic compound with methyl groups or inorganic species. The most stable forms in ores or waste are arsenious salts (the trivalent form) and arsenate salts (pentavalent form). As(III) form is obtained from arsenious acid, HAsO_2 , or its hydrated form, H_3AsO_3 [13].

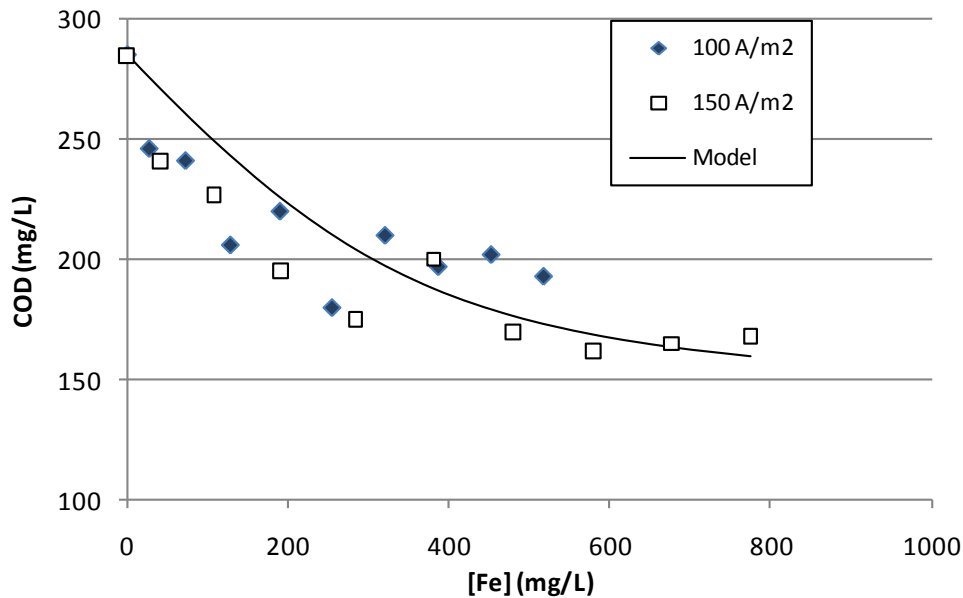


Figure VI- 1 : COD abatement from the industrial waste. The model considered is expressed by rel. (5).

The two acids exhibit weak acidity, with a pK_a near 9.2. As(V) is obtained from arsenic acid, H_3AsO_4 . The acidity constants of the triacid are near 2.25, 6.77, and 11.60 [8, 14]. Therefore, for electrocoagulation of As-containing wastewater with an initial pH near 7 and increasing up to 9 in the course of the treatment, As mainly has the following forms: H_3AsO_3 with slight amounts of H_2AsO_3^- for As(III) and H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-} ions for As(V). The latter two species are prone to adsorption on Fe(III) hydroxide [15,16]. Pentavalent salts might be considered as oxidants, i.e. existing at appreciable extent under oxidizing conditions. Pentavalent arsenic is in equilibrium with As(III) according to:



Considering a solution with a pH 7, the equilibrium potential deduced from Nernst law is 0.147 V/NHE. From a thermodynamic point of view, As(V) and As(III) can be present in most aqueous media. It is generally admitted that As(V) is a predominant form in waters provided sufficient aeration. The iron anode dissolves to Fe(II). This reducing species can oxidize to Fe(III) according to:



Comparison of the equilibrium potentials of the redox couples shows that As(V) cannot be reduced by Fe(II); the latter rapidly oxidizes to Fe(III) by air oxygen in aerated media. Nevertheless, removal of As by adsorption or electrocoagulation is more efficient for As(V) than As(III). In addition to its lower intrinsic toxicity, As(V) is thus a less hazardous form of arsenic to be used for treatment or consumption purposes. For this reason, in most investigations, pretreatment of wastewaters includes the preliminary step of As(III) oxidation using hydrogen peroxide, Fe(III), or at the anode surface, as reported by Ratna Kumar et al. [4].

4.2. Application of the electrocoagulation model to As removal

The model was directly derived from that for COD abatement. Fe(III) complexes As species as follows:



where coefficient n_2 is expressed in mg Fe(III) per mg As species. Equilibrium constant K_2 is simply written as:

$$K_2 = \frac{[\text{FeAs}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{As}^-]} \quad (\text{in L mg}^{-1}) \quad (10)$$

Langmuir's model has been used in several investigations for modeling the adsorption equilibrium of As species on Fe(III) hydroxide. Mass balances on Fe and As species were also written:

$$[\text{As}]_0 = [\text{As}] + \frac{[\text{FeAs}^-]}{n_2} \quad (11)$$

$$[\text{Fe}]_t = [\text{Fe}] + [\text{FeAs}^-] \quad (12)$$

From the equations (10-12), the concentration of complex FeAs can be expressed as follows:

$$[\text{FeAs}^-] = \frac{K_2 [\text{Fe}^{3+}][\text{As}^-]}{1 + \frac{K_2}{n_2} [\text{As}^-]} \quad (13)$$

which appears perfectly similar to the conventional Langmuir's expression

$$q_{\text{As}} = \frac{K_L [\text{As}^-]}{1 + a_L [\text{As}^-]} \quad (14)$$

where q_{As} is the amount of As adsorbed on Fe hydroxides, the binding constant K_L can be related to product $K_2[\text{Fe}]_t$, and the sorbent capacity a_L to the ratio (K_2 / n_2) . As with S, the

concentration of free, untreated arsenic species is obtained by solving the system formed by equations (10-13):

$$[As] = \frac{-\left(\frac{[Fe]_t}{n_2} - [As]_0 + \frac{1}{K_2}\right) + \sqrt{\left(\frac{[Fe]_t}{n_2} - [As]_0 + \frac{1}{K_2}\right)^2 + \frac{4[As]_0}{K_2}}}{2} \quad (15)$$

As relevant studies indicate, As(V) species can be totally removed by electrocoagulation; therefore, its final concentration $[As]_f$ was neglected here. The model was applied to various data reported in the literature [1, 4, 15, and 17]. Because the corresponding values for the concentration of generated iron species were rarely reported, it was assumed that iron anodes dissolved with a current efficiency equal to 0.8, as observed in previous investigations [9, 10]. The postulated value is also in fair agreement with the value observed for the treatment of the industrial waste (see above section). The various data considered were approximately fitted to the model, yielding estimates for constants K_2 and n_2 . Fig. VI-2 shows the good correlation between theory and experimental data for As concentrations ranging from 100 $\mu\text{g/L}$ to 30 mg/L within a factor 2, with $K_2 = 1.12 \text{ L/mg}$ and $n_2 = 1.82 \text{ mg Fe per mg As}$.

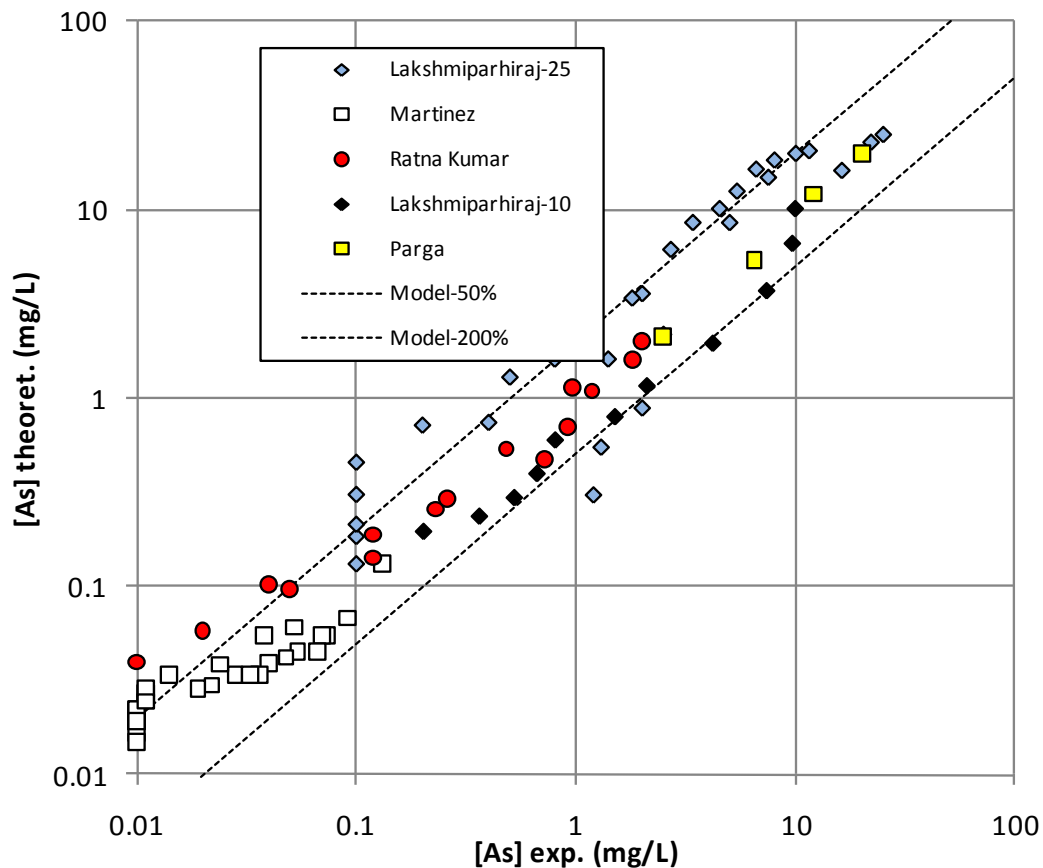


Figure VI-2 : Validation of the model for adsorption of As species onto Fe hydroxide (rel.15): data issued from refs. [1], [4], [15] and [17] are related to treatment of synthetic As solutions or groundwater. The dotted lines correspond to 50% and 200% of the diagonal expressing perfect agreement between the model and experiments.

The existing scattering of the data is probably due to the lack of accuracy in the estimation of coagulant concentration. Simulation tests actually showed that Fe(III) concentration had a noticeable impact on the predicted concentration of remaining As species. Besides, the value for n_2 could not be compared directly to the molar Fe/As ratio values reported in the literature and discussed by Hansen et al. [3], because the adsorption of As species, like other pollutants, obeys an adsorption isotherm law involving equilibrium between complexed and free species. Therefore, the parameter n_2 does not correspond to the Fe/As ratio, which is deduced by global assessment of As removal depending on the amount of Fe(III) generated.

5. Removal of As-containing industrial waste

5.1. Experimental observations

Numerous batch runs have been carried out with As concentrations up to 700 $\mu\text{g/L}$. In most cases, iron dissolution in the industrial waste was shown to be unaffected by the presence of the arsenic salt (Fig. VI-3). The concentration in Fe species in the liquid increased regularly with the electrical charge passed, although at a slower dissolution rate in the first minutes of the run. This corresponds to the increase in current yield mentioned in a previous section with the raw industrial waste. In addition, the concentration of arsenic salt decreased with time. As for the COD and other features of the wastewater under treatment, the abatement of the toxic As-additives is governed by the amount of Fe dissolved (Fig. VI-4). Nevertheless, removal of As(V) species is nearly complete with 150 mg/L Fe dissolved, whereas the removal of the organic matter requires more significant dissolution (Fig. VI-1).

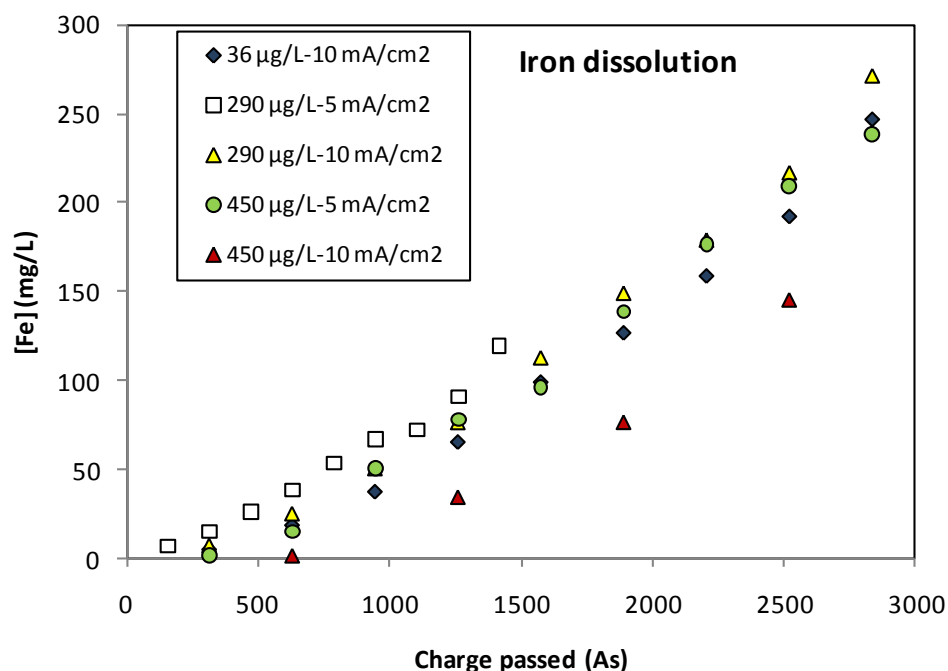


Figure VI-3 : Iron dissolution in the treatment runs for various concentrations of As.

5.2. Modeling of As-removal from the industrial waste

Treatment of As-containing wastewaters was modeled assuming that the generated coagulant acts independently on the organic matter and As(V) species. S adsorbs on Fe(III) hydroxide according to parameters (K_1, n_1) , whereas As(V) adsorbs on the solid coagulant with parameters (K_2, n_2) .

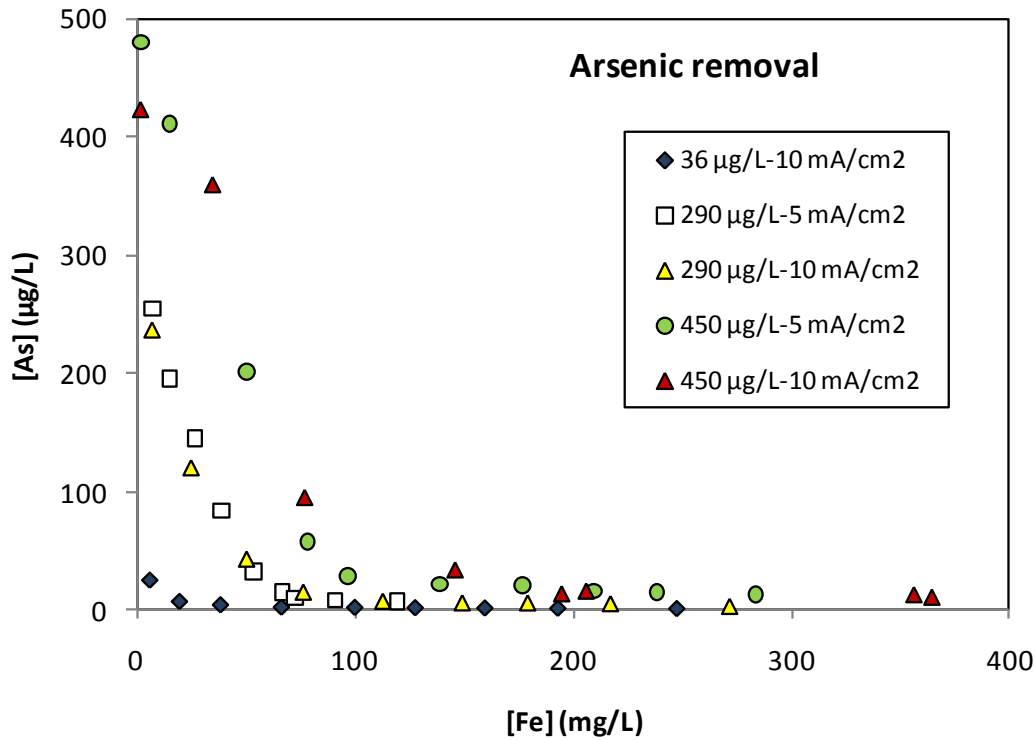


Figure VI- 4 : Typical variations of As species concentrations with the amount of dissolved iron in treatment runs of the As-enriched paper mill wastewater depending of operating conditions.

The model was, therefore, developed on the basis of equilibrium (2) and (8) with constants K_1 and K_2 . Mass balances were written for the pollutant charge expressed by S, as well as for As(V) and Fe(III). The two first balances are given in equations (4) and (11), respectively, whereas the conservation of Fe species is written as:

$$[Fe]_t = [Fe] + [FeS] + [FeAs] \quad (16)$$

Taking into account the expressions of constants K_1 and K_2 , the three mass balances lead to the equation:

$$[Fe]_t = [Fe] + \frac{K_1 [S]_0 - [S]}{1 + \frac{K_1}{n_1} [Fe]} + \frac{K_2 [As]_0 [Fe]}{1 + \frac{K_2}{n_2} [Fe]} \quad (17)$$

from which the concentration of free Fe(III) hydroxide, [Fe], can be obtained by numerical solution. The variation of concentration of arsenic species in time is deduced straightforwardly from [Fe] using:

$$[As] = \frac{n_2 [As]_0}{n_2 + K_2 [Fe]} \quad (18)$$

whereas the COD level is calculated according to:

$$[F] = [F]_f + \frac{n_1 ([F]_0 - [F]_f)}{n_1 + K_1 [Fe]} \quad (19)$$

The model required the values for parameters K_1 , K_2 , n_1 , and n_2 . The above model, assuming no interactions between the abatement of COD and As species, was applied to the set of data. Fig. VI-5 establishes the acceptable validity of the model for As concentrations ranging from 0.3 $\mu\text{g/L}$ to 700 $\mu\text{g/L}$.

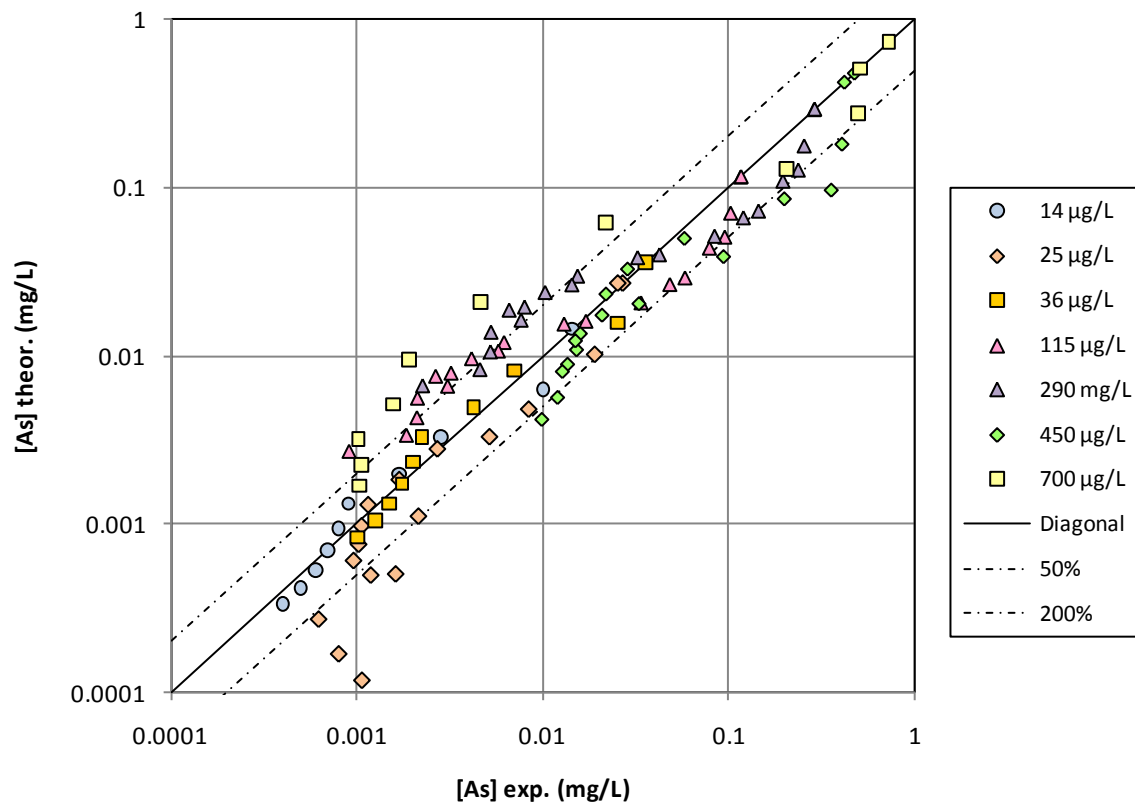


Figure VI- 5 : Validation of the model for As removal from As-enriched paper mill wastewater (rel. 17 and 18).

Most predicted values for the concentration lie between 50 and 200% of the experimental value. Taking into account the uncertainty in the experiments, in particular in the chemical analysis of As in quite a large range of concentration and the existing uncertainty in the values

for the parameters n_2 and K_2 , the approach can be considered as successful. Therefore, for the sample of industrial waste considered, the highly toxic salt added seems to be removed from the wastewater independently of the organic matter contained in the waste. In addition, the simple equations developed here are sufficient to model the waste treatment. Comparison of the experimental and predicted COD levels was not carried out since COD abatement was only slightly affected by the presence of As species, which was added in concentrations of nearly two orders below the COD level.

6. Conclusion

Arsenic species can be successfully removed from industrial waste by electrocoagulation using Fe electrodes. As(V) ions adsorb on Fe hydroxide in accordance with Langmuir-like adsorption isotherm. The parameters of the adsorption equilibrium could be estimated from previously published data dealing with the treatment of waters with low COD levels. This equilibrium could be incorporated into a more general model for the abatement of both As and COD, assuming no interaction in the treatment of the two pollution sources. In the example of industrial waste issued by a paper mill industry, the model was shown to hold, allowing a fairly accurate prediction of the As species. However, the approach may not be successful for industrial wastewaters containing oxidizing or reductive agents, which could change the chemical state of the arsenic salt and then affect its adsorption onto the Fe hydroxide particles. Whatever the model, a thorough characterization of the waste to be treated is required prior to designing the electrocoagulation process. For such reactive wastes, further characterization of their chemical behavior seems to be absolutely necessary.

REFERENCES

- [1] Parga, J.R. Cocke, D.L. Valenzuela, J.L. Gomes, J.A. Kesmez, M. Irwin, G. Moreno, H. Weir, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico. *Journal of Hazardous Materials* 124 (2005) 247-254.
- [2] Leist, M. Casey, R.J. Caridi, D. The management of arsenic waste: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials* 76 (2000) 125-138.
- [3] Hansen, H.K. Nunez, P. Raboy, D. Schippacasse, I. Grandon, R. Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3464-3470.
- [4] Ranta Kumar, P. Chaudhari, S. Khilar, K.C. Mahajan, S.P. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55 (2004) 1245-1252.
- [5] Gomes, J.A.G. Daida, P. Kesmez, M. Weir, M. Moreno, H. Parga, J.R. Irwin, G. McWhinney, H. Grady, T. Peterson, E. Cocke, D.L. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007) 220-231.
- [6] Dodbiba, G. Nukaya, T. Kamioka, Y. Tanimura, Y. Fujita, T. Removal of arsenic from wastewater using iron compound: Comparing two different types of adsorbents in the context of LCA. *Resources, Conservation & Recycling* 53 (2009) 688-697.
- [7] Canizares, P. Martinez, F. Jimenez, C. Saez, C. Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 44-51.
- [8] Merzouk, B. Gourich, B. Sekki, A. Madani, J.K. Chibane, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique: A case study. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 215-222.
- [9] Zongo, I. Leclerc, J.P. Maiga, H.A. Wethe, J. Lopicque, F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 159-166.
- [10] Zodi, S. Louvet, J.N. Michon, C. Potier, O. Pons, M.N. Lopicque, F. Leclerc, J.P. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. *Separation and Purification Technology* 81 (2011) 62-68.

-
- [11] Khemis, M. Leclerc, J.P. Tanguy, G. Valentin, G. Lapique, F. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3602-3609.
- [12] Zongo, I. Maiga, A.H. Wéthé, J. Valentin, G. Leclerc, J.P. Paternotte, G. Lapique, F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 70-76.
- [13] Heslop, R.B. and Robinson, P.L. *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1967).
- [14] Weast, R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition CRC Press, Boca Raton (1995).
- [15] Martinez-Villafane, J.F. Montero-Ocampo, C. Garcia Lara, A.M. Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water. *Journal of Hazardous Materials* B172 (2009) 1617-1622.
- [16] Maldonado-Reyes, A. Montero-Ocampo, C. Solorio-Feria, O. Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (2007) 1241-1247.
- [17] Lakshmiathiraj, P. Prabhakar, S. Raju, G.B. Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic. *Separation and Purification Technology* 73 (2010) 114-121.

CHAPITRE VII

Elimination de colorant par un réacteur continu d'EC

Extrait de:

Salim Zodi, Belkacem Merzouk, Olivier Potier, François Lopicque, Jean-Pierre Leclerc. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. Separation and Purification Technology (soumis en Mars 2012).

Abstract

Direct red 81 (DR 81) dye removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrode was studied in a continuous electrochemical reactor. The designed reactor includes an electrochemical cell and a sludge separation cell. The effect of operating parameters such as current density and inlet flow rate (Q) on the dye, COD, suspended concentration (SS) and turbidity removal and aluminum dissolution rate were studied and the electrical energy consumption was calculated. The EC formed sludge has been investigated and the influence of current density and inlet flow rate on it has been studied. It was found that the increasing of the current density up to 200 A/m² had increased the dye removal efficiency and the optimum inlet flow rate for EC process was the minimum at 10 l/h and it has increased the electrical energy consumption. Current efficiency (Faradic yield) was strongly depending on flow rates and current densities. The result indicated that specific electrical energy consumption was proportionally independent of the inlet flow rate, on the contrary of the electrical energy consumption. Despite the increasing of the inlet flow rate, the specific electrical energy consumption remained at 52-58 Kwh/kg Al at 150 A/m². The total formed sludge was corresponding with increasing applied current density.

Nomenclature

EC	electrocoagulation
C ₀	Initial concentration of a given pollutant
C	Current concentration of a given pollutant
COD	chemical oxygen demand (mgO ₂ .l ⁻¹)
pH ₀	initial pH
DR 81	Direct red 81
F	Faraday's constant
RTD	Residence time distribution
SS	suspended concentration (g.l ⁻¹)
A	current density (A/m ²)
SEEC	specific electrical energy consumption (Kwh/Kg Al)
EEC	electrical energy consumption (kwh/L)
φ	current efficiency (%)
m	Al dissolved masse (g)
M	molecular weight of Al (26.98 g.mol ⁻¹)
Q	inlet flow rate (l/h)
t	EC time (min)
τ	Residence time (min)
V _{settling}	settling chamber volume (L)
Ve	number of electrons involved in the reaction

1. Introduction

Performant treatment of urban and industrial wastewater necessitates using the wide spectrum of available technologies like biological processes and physicochemical processes, which include: filtration, ion exchange, chemical precipitation, chemical oxidation, adsorption, and ultrafiltration. There exist also technologies for wastewater treatment that are based on electrochemistry and, currently, these alternatives offer competitive advantages over others technologies. This last group includes electrocoagulation (EC), electro-flotation [1] and electro-decantation [2]. Electrocoagulation is an electrochemical method of treating polluted water, whereby sacrificial anodes corrode to release active coagulant precursors (usually aluminum or iron cations) into solution. Accompanying electrolytic reactions involve gas evolution (usually as hydrogen bubbles) at the cathode. Electrocoagulation is an electrochemical technique with many applications, in which a variety of unwanted dissolved particles and suspended matter can be effectively removed from an aqueous solution by electrolysis [3]. It has a long history as a water treatment technology, having been employed to remove pollutants in a very broad range of nature and composition, including oily suspensions [4], electroplating wastes [5], heavy metals [6] as mercury II [7], Chromium VI [8], arsenic [9,10], wastes from the textile industry [11-13] and this list far from exhaustive.

The textile industry consumes considerable amounts of water during dyeing and finishing operations. Dye-containing effluent can be toxic to the environment since dyes are stable compounds that are not easily biodegradable and they are liable to be carcinogenic; especially, azo dyes are known to be highly toxic [14]. Dyes are normally very large aromatic molecules consisting of many linked rings. Four common classes of dye, classified according to the fibers to which they can be applied, and their chemical nature, are: acid dyes; reactive dyes; disperse dyes and direct dyes [15]. The dyes are also different in terms of their resistance to destruction or to removal by physical and chemical methods. The application of EC for the treatment of textile wastewaters is of a primary interest for two main reasons. The first one is that this treatment is very efficient and adapted for wastewaters containing high level of various types of pollutants (organic, mineral, heavy metals, and dyes...). Secondly electrocoagulation is known for its high efficiency in decolorization [16]. One of the main influences on the performance of dye removal by electrocoagulation is the solubility of the dyes. Biological treatment of textile wastewater has low efficiency because of the toxicity of dye molecules to active microorganisms.

The literature shows that the mechanism of discoloration specific dyes has been extensively studied. Rahgu and Basha [17] removed 100% COD and 92% color by the use of Ti/RuO₂/IrO₂ as anode and stainless steel as cathode within an electrochemical membrane for the purpose of treating textile dye bath and generate caustic soda, where the caustic soda generation went from 40 to 210 g/L. Phalakornkule et al. [18] reported a study for treating Reactive Blue 140 reactive dye and disperse dye II. Results indicated that color was reduced by 95% with an energy consumption of 1 kWh/m³ and a dye concentration of 100 mg/L

during synthetic treatment. Mollah et al. [19] removed 94.5% of orange II dye from 10 ppm at density of 160 A/m², pH of 6.5, conductance of 7.1 mS/cm, flow rate of 350 mL/min, and NaCl concentration of 4.0 g/l. Ghosh et al. [20] observed a 99.75% crystal violet removal by electrocoagulation when initial treatment concentration was 100 mg/L, current density 112.5 A/m², solution conductivity of 1.61 S/m, pH of 8.5, and 1 hour of electrolysis time. It was also noticed that the cost for optimum treatment was 0.2141 US\$/m³. Several papers pointed out the necessity of studying the electrocoagulation efficiency in different types of synthetic textile effluents and real complex effluents [21, 22]. As illustrated by the relevant literature, the mechanism of decolorization of specific dyes has been almost studied by using a batch reactor [23-25] which was clear that it is the most electrocoagulation reactors at laboratory scale reported in the literature. However, electrocoagulation has never become accepted as a 'mainstream' water treatment technology. The lack of a systematic approach to electrocoagulation reactor design/operation and the issue of electrode reliability (particularly passivation of the electrodes over time) have limited its implementation as a continuous flow process. However recent technical improvements combined with a growing need for small-scale decentralized water treatment facilities have led to a re-evaluation of electrocoagulation [26]. Continuous reactors are better suited to industrial processes for large quantities at high production rates, such as large-scale water treatment plants. It is contended that for large volume processes, continuous processes have often been found to be more economical than batch systems [26]. Moreover, online electrocoagulation treatment control is easy by adjustment of current intensity as a function of inlet effluent composition and flow rate that is an advantage for continuous process.

In this regard, the objective of the paper is thus to study the treatment of a given synthetic effluent in terms of color, turbidity, suspended concentration (SS) and COD removal, with examination of the energy requirements induced by using a continuous flow pilot-scale electrocoagulation reactor. We have investigated the operational parameters that are suitable for treating a direct dye by electrocoagulation. Direct red 81 (DR 81), which is azo-based, was used. This dye is widely used in a number of textile factories and its elimination from wastewater is therefore important in reducing environmental pollution. The effect of environmental factors on the process efficiency was investigated. A set of optimal operational parameters including current density and electrocoagulation time which used to design a continuous-flow electrocoagulation reactor were investigated. Technical and energy consumption assessments of the electrocoagulation process were made. This research is directed primarily towards improving this effective removal technology, for reducing dye concentration in wastewater treatment processes by a continuous flow electrocoagulation reactor. This study elucidates the effects of EC parameters such as: current density, the residence time and flow rate on the generation of sludge volume together its characteristics, thus on the dye removal efficiency for a continuous flow EC reactor.

2. Materials and methods

2.1. Synthetic wastewater

Direct red 81 (Disodium 7-benzamido-4-hydroxy-3-[[4-[(4-sulphonatophenyl) azo] phenyl] azo] naphthalene-2-sulphonate) was used for preparing synthetic dye wastewater. Its chemical structure is shown in Figure VII-1. Principal characteristics of this compound are given in Table VII-1.

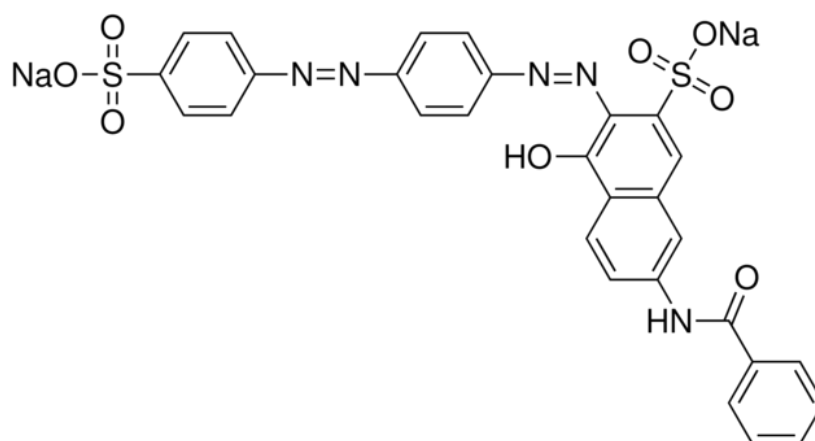


Figure VII- 1 : The chemical structure of Direct Red 81.

The synthetic wastewater was prepared by dissolving the direct dye into deionised water and was diluted according to the desired concentration of 50 mg.L.

Table VII- 1 : Main characteristics of Direct Red 81

CAS Number	2610-11-9
Molecular Formula	C ₂₉ H ₁₉ N ₅ Na ₂ O ₈ S ₂
Molecular Weight	675.60 g/mol
Color Index Number	28160
EC Number	220-028-9
MDL Number	MFCD00003949
UV absorption	λ_{\max} 397 nm λ_{\max} 508 nm (2nd)

The pH was adjusted to 7.5 ± 0.1 with NaOH and the conductivity was adjusted to 2575 ± 25 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with NaCl. The values of pH and conductivity were chosen to simulate the properties of wastewater from a textile industry. The initial concentration of 50 mg.L was selected because it provided a Chemical Oxygen Demand (COD) value in the same order of magnitude as the effluent from the textile factory. The typical characteristics of the waste to be treated were presented in Table VII-2.

Table VII- 2 : Physicochemical characteristics of the synthetic textile wastewater investigated

Parameter	Synthetic wastewater
pH ₀	7.5
Turbidity (NTU)	380
COD (mg O ₂ .L ⁻¹)	120
Conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2575
Temperature (C°)	20
Initial sludge concentration SS ₀ (g L ⁻¹)	0.8
Color	Dark red

2.2. Experimental set-up

A single reactor for both metal dissolution and solid settling has been designed and constructed as the continuous treatment EC reactor of industrial wastewaters: the one-meter long cell consisted in two chambers in series of most different volumes and flow conditions. A photo of this continuous flow pilot-scale electrocoagulation reactor is shown Figure VII-2. The waste liquid is pumped into the electrochemical chamber provided with six aluminium (purity of Al was 95–97%) plate anodes and cathodes (dimension 100*100*10 mm) used as vertical Al electrodes. The electrodes were dipped into an aqueous solution in a Perspex reactor. The gaps between the two neighbouring electrode plates were kept constant at 10 mm for all the experiments. The electrodes were connected to a laboratory DC power supply (MCP M10-SP6005L) providing current in the range of 0.5-50 A, that was held constant for a given experimental run. The reactor is configured with an electrochemical chamber of nearly 2L volume and a large sedimentation and flotation tank of 16 L volume. Thus, the fluid leaves the chamber by continuous spilling and gently enters the settling section. The 3° inclination angle in this section permits low average velocity of the solid-liquid suspension in the settling chamber which its residence time τ was calculated by $\tau = V_{\text{settling}}/Q$. Flow conditions in the cell was initially characterised by RTD experiments as a dispersion plug flow model and designed by respecting the calculated settling velocity by Zodi et al. [13, 27]. The solution to

be treated was continuously circulated in the flow circuit by means of a peristaltic pump « Heidolph PD 5006, Pump drive » providing flow in the range of 0-35 l/hour. The influence of the various parameters on the dye removing process was achieved using synthetic water in a continuous EC reactor.

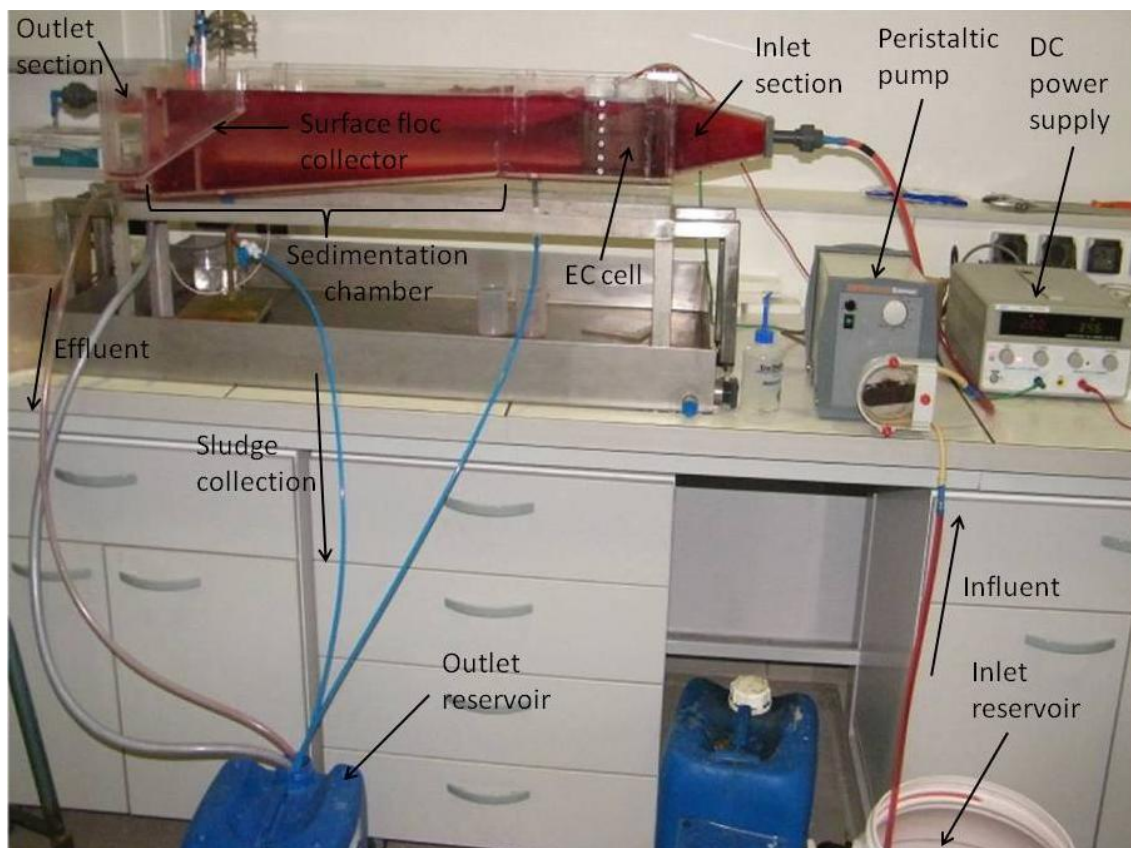


Figure VII- 2 : Schematic set up of a continuous flow electrocoagulation system.

2.3. Analytical methods

Samples (40 mL) were collected in the reservoir every 10 minutes until the steady state regime was achieved. Conductivity and pH were measured with a multi-parameter instrument (Consort C931, Turnhout, Belgium). Turbidity (NTU) was measured at 890 nm using a Hanna Instruments (Ann Arbor, Michigan) LP 2000 spectrophotometer. The suspended concentration (SS) was determined by drying 10 mL of the suspension for 24 hrs at 105°C in a crucible. A sample aliquot was filtered (filter paper with a 1.5 µm pore size). The colorimetric micro-method (HACH (Loveland, Colorado) method 8000) with an excess of hexavalent chromium and subsequent measurement of the optical density using a HACH 2400 spectrophotometer (Loveland, Colorado) was used for the soluble COD determination. For COD measurements, the calibration curves were obtained using potassium hydrogenophthalate (Fluka, analytical grade). The UV-visible spectra of the filtered samples were measured with an Anthelie Light (Secomam, Domont, France) spectrophotometer; light absorbance was measured between 200 and 600 nm using 1-cm-path quartz cells.

The removal efficiency was determined according to:

- Removal efficiency (%) = $100 * \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)$

where C_0 and C are the initial and the final absorbance of dye, turbidity, concentration of SS or COD before and after electrocoagulation, respectively. The amount of Al released into solution by electrolytic oxidation of the anode was estimated from the Faraday's law:

- $$m = \frac{I.t.M}{V_e.F}$$

where m is the Al dissolved (g), I is the current (A), t is the electrocoagulation time (s), M is the molecular weight of Al ($26.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_e is the number of electrons involved in the reaction, and F is the Faraday's constant (96500 C per mole of electrons).

3. Results and discussion

3.1. Effects of EC parameters

Important parameters influencing the performance and economy of the efficacy of electrocoagulation process are the density of current applied at the electrodes [28] and the inlet flow rate in the continuous EC system. Current density is the most requisite for controlling the reaction rate in most electrochemical processes, because it determines the coagulant dosage within electrocoagulation process whether it is a batch or a continuous reactor. It is important to determine the Al^{3+} dose achieved within the EC process, as the Faraday's law can be used to describe the relationship between current density, treatment time in EC cell, and the amount of aluminium concentration, beside the inlet flow rate.

To study the effect of current density on the efficiency of electrocoagulation in removing DR 81 from synthetic textile wastewater several current densities in the range of 100 to 200 A/m^2 were applied between every pair of two electrodes in the electrocoagulation cell and DR 81 removal was determined at different flow rate of 10, 16, 22 et 28 l/h. Figure VII-3 depicts these results, which show a positive effect of current density on process performance, particularly at lower flow values at the given test conditions. The efficiency of electrocoagulation process produced a satisfactory DR 81 removal of 71.5% at the low current density of 100 A/m^2 . Increasing the applied current density incrementally to 200 A/m^2 increased the DR 81 removal to an average of 90.2% for the same flow rate of 10 l/h. The effect of flow rate on dye removal efficiency was studied by varying of flow rates in the ranges 10–28 l/h at different initial current densities. As seen in Figure VII-3 for a flow rate of 28 l/h, the dye removal efficiency was increased from 61.5% at 100 A/m^2 to 76.8% at 200 A/m^2 . Thus, for a flow rate of 16 l/h, the dye removal efficiency was increased from 68.2% at 100 A/m^2 to 85.4% at 200 A/m^2 . As an evidence when the flow rates are increased, the dye removal efficiency decrease for the same current densities since the quantity of dissolved

aluminum per unit of time and volume is lower. Figure VII-3 shows the efficacy of electrocoagulation in removing COD from synthetic textile wastewater at several current densities in the range of 100 to 200 A/ m² and different flow rate of 10, 16, 22 et 28 l/h. The COD removal efficiency is increased from 52.3% at 100 A/m² to 76.1% at 200 A/m² when the flow rate is at 10 l/h. At a high flow rate of 28 l/h, the effect of current density on COD removal was minimal; the COD removal was increased from 48.4% at 100 A/m² to 68.2% at 200 A/m².

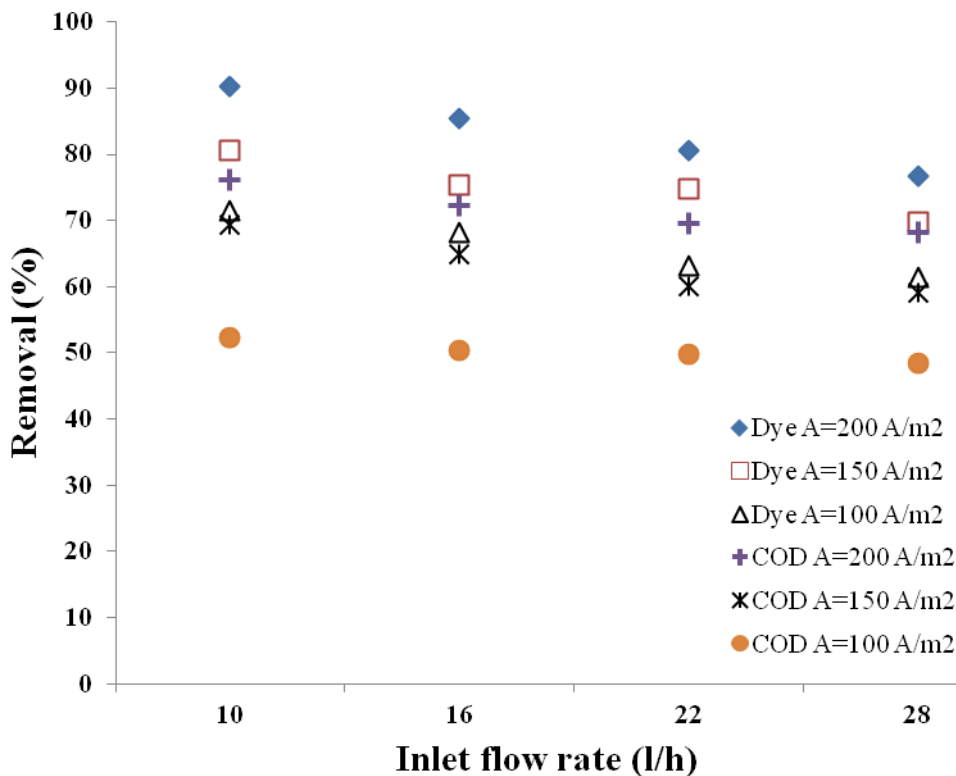


Figure VII- 3 : Effect of current density on the dye and COD removal at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (pH₀= 7.5).

As seen, the COD removal decreased from 72.3% to 50.3% when the current density was decreased from 200 to 100 A/m² in the continuous EC system at 16 l/h. At flow rate of 22 l/h the COD removal was decreased from 69.5% at 200 A/m² to 49.7% at 100 A/m². Hence, to achieve higher COD removal efficiency, the current density needs to be higher when flow rate is increased. To achieve a COD removal 50% or more, the current density has to be kept around 150 A/m² at the maximum flow rate.

The effect of flow rate on SS removal for different current densities is illustrated in Figure VII-4. For a constant current density of 100 A/m² and inlet flow rate between 10 and 28 l/h, SS removal is increased from 46.3% at 28 l/h to 51.1% at 10 l/h. At current density 150 A/m², SS removal is increased from 49.1% at 28 l/h to 54.9% at 10 l/h. At the highest current density of 200 A/m², SS removal is increased from 58.2% at 28 l/h to 66.1% at 10 l/h. Thus the combination of current and inlet flow rate determines pollutant removal as the product of

current and residence time essentially determines the electric charge given to the system that drives the aluminium dissolution. The results here are in agreement with the most batch results obtained previously in the term of COD and turbidity removal [29] from industrial wastewater and the influence of current density on dye removal [30,31] by EC. The turbidity removal efficiencies as a function of flow rate at different current densities were shown in Figure VII-4. As seen, the flow rate increased from 10 to 22 l/h, turbidity removal ratios were decreased from 99.90% to 97.83% at 200 A/m² and from 97.3% to 91.40% for 150 A/m² and from 95.60% to 85.50% at 100 A/m², respectively. The minimum turbidity removal was at inlet flow rate of 28 l/h, it was 81.6%, 87.9% and 96.9% at 100, 150 and 200 A/m², respectively.

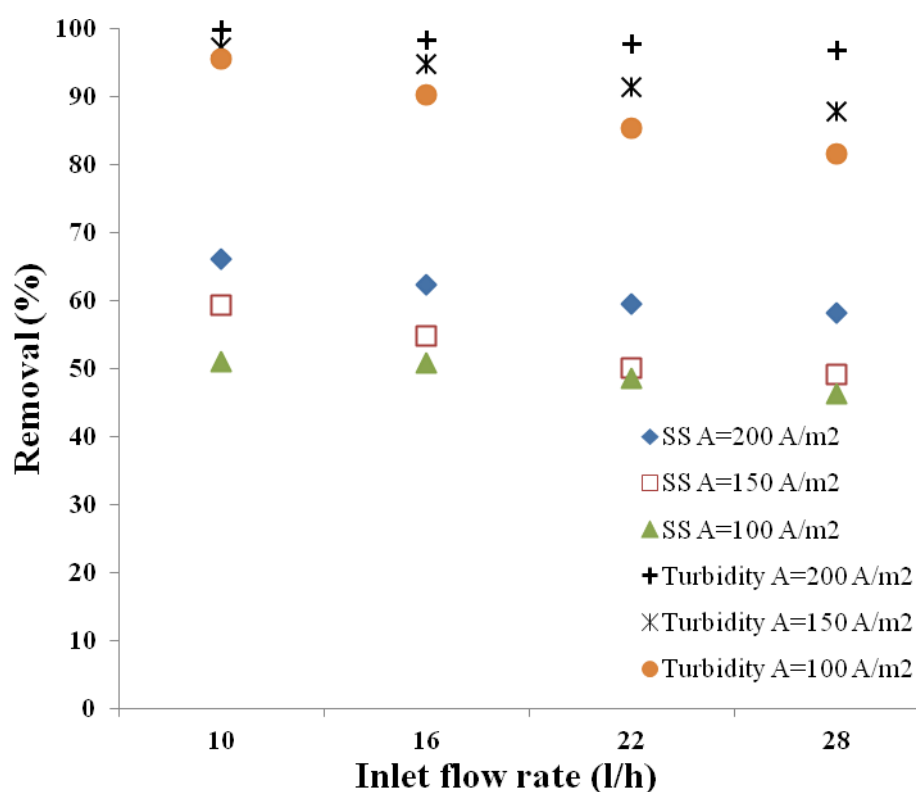
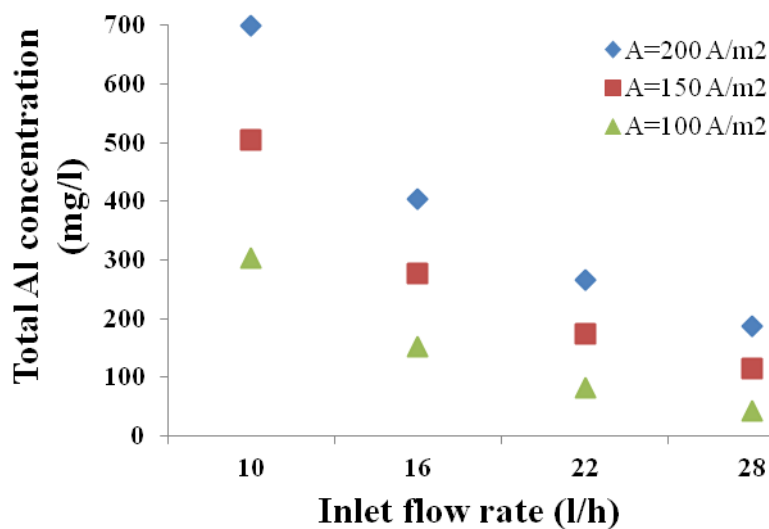


Figure VII- 4 : Effect of current density on the SS and turbidity removal at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (pH₀= 7.5).

Figure VII-5: A shows the total Al³⁺ ions produced for different flow rates ranging from 10 to 28 l/h and the various current densities from 100 to 200 A/m². As seen, the aluminium concentration increases within the solution when the current density is increased at a constant flow rate. The maximum total aluminium concentration is found to be 420 mg/L when the current density and the flow rate are 200 A/m² and 10 l/h, respectively. This can be attributed at high current densities; the extent of anodic dissolution (Faraday's law) increased positively charged polymeric metal species resulting in increased dye, COD, SS and turbidity removal efficiencies.

So in the EC process, current density and inlet flow rate were important parameters affecting the dye, COD, SS and turbidity removal efficiencies and controlling the reaction rate in the EC reactor. More sludge was produced from Al electrodes at higher current density due to elevated dissolution rate of anode (Figure VII-5: B). At a high current density, the extent of anodic dissolution of Al increased, resulting in a greater amount of precipitate and removal of dye, COD, SS and Turbidity. Therefore, when high current densities were applied, the removal time efficiencies improved.

A)



B)

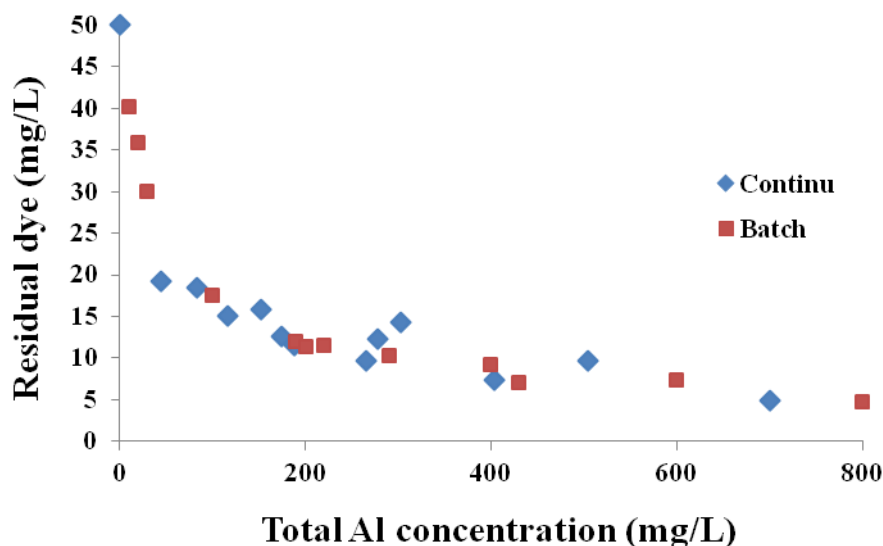


Figure VII- 5 : Evolution of total Al concentration at different inlet flow rate in a continuous flow electrocoagulation reactor (A). Evolution of residual dye by total Al concentration in an EC continuous and batch reactors (B).

In the other hand, the decrease in removal efficiency with increasing flow rate was quite expected, since slower the flow rate higher the operating time. Higher operating time means the untreated wastewater solution remains in the EC reactor for more time, which in turn provided more time for the reaction. The same was improved in using a batch reactor which we used in our last studies [9, 13 and 27].

The slower flow rate allowed the coagulant generated by electrochemical oxidation of the anode material and the pollutants in the wastewater to mix properly and thereby improve the rate of coagulation. However, these parameters should be kept at low level to achieve a low-cost treatment. For that reason, a compromise of the current density and inlet flow rate were necessary to optimize the treatment efficiency with the lowest cost.

3.2. Energy consumption

The specific electrical energy consumption (SEEC) was calculated as a function of aluminum electrodes weight consumption during EC in Kwh/kg Al using the following equation [32]:

$$\bullet \text{ SEEC (Kwh/Kg Al)} = \frac{nFU}{3.6 \times 10^3 M \phi}$$

It is well known that the over potential caused by solution resistance has a significant effect on cell voltages (U) that depends on the distance between the electrodes, surface area of the cathode and specific conductivity of the solution and the current [32,33]. M is the molecular weight of Al (26.98 g.mol⁻¹), F is the Faraday's constant (96500 C per mole of electrons). n is the number of electrons involved in the reaction; as Al(OH)_{3(s)} is supposed to be the species formed at EC process by aluminum electrodes, the number of electron moles in dissolution reaction is equal to 3. The current efficiency (ϕ) of EC process was calculated using the following equation:

$$\bullet \phi = \frac{\Delta M_{exp}}{\Delta M_{theo}} \times 100$$

This calculation was based on the comparison of experimental weight loss of aluminum electrodes (ΔM_{exp}) during EC process with theoretical amount of aluminium dissolution (ΔM_{theo}) in line with the Faraday's law [32, 33]. The current efficiency (ϕ) depends on the electrode and the effluent used [34]; in our case, it was on average 158% (figure VII-6). Figure VII-6 points out an important behavior of EC process since current efficiency ϕ strongly depending on current density and inlet flow rate. Consequently energy consumption estimation had to be account for this, which is rarely the case in the literature where current efficiency is assumed to be constant.

Other approaches to calculating energy used to calculate the electrical energy consumption. The major operating costs of electrocoagulation are associated with electrical energy consumption during the electrocoagulation process itself and disposal of the formed metal hydroxide sludge [35].

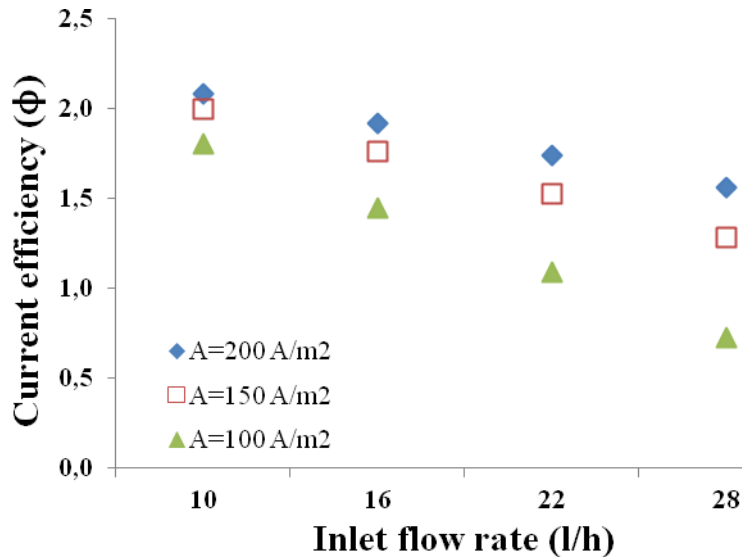


Figure VII- 6 : Evolution of current efficiency by inlet flow rate and current density in an EC continuous reactor (pH₀= 7.5).

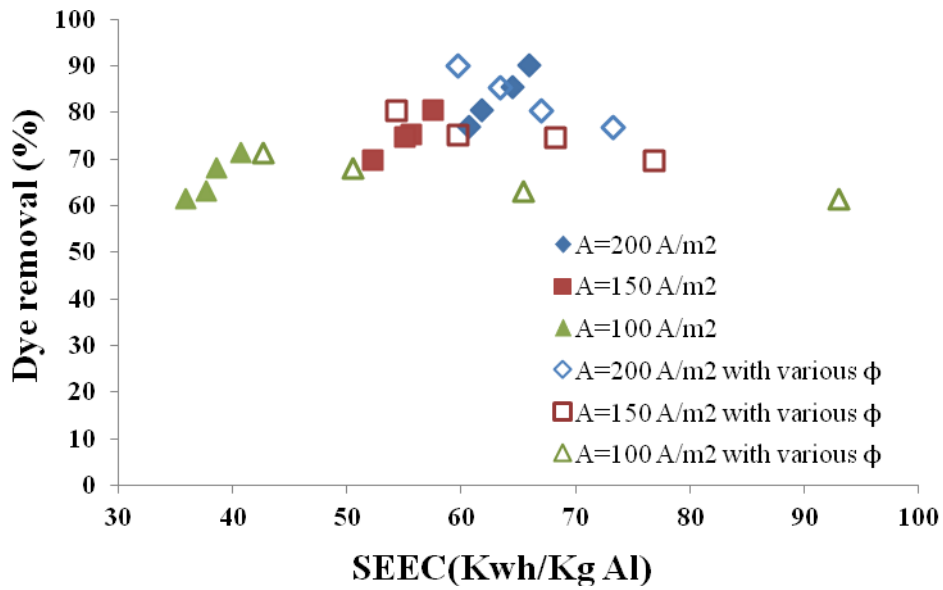
The electrical energy consumption was calculated in terms of Kwh per L of treated effluent using the equation given below:

$$\bullet \quad EEC \text{ (Kwh/L)} = \frac{U \cdot I \cdot t_{EC}}{V_i}$$

Where U is cell voltage (V), I is current (A), t_{EC} is the time of EC treatment (h) and V_i is the volume (L) of textile effluent to be treated.

Figure VII-7: A shows the dye removal efficiency as a function of SEEC (Kwh/Kg Al) at various current densities which vary from 100 to 200 A/m² with current efficiency on average of 158%. As seen, the aluminium concentration increases within the solution when the current density is increased at a constant flow rate. The maximum SEEC is found to be 66, Kwh/kg Al when the current density was 200A/m² which was necessary to removed more than 80% of dye. The minimum SEEC is found to be at 100 A/m² of current density was which was necessary to removed 60% of dye. Despite the increasing of the inlet flow rate, the power consumption remained at 52-58 Kwh/kg Al at 150 A/m². In the other hand, taking into account different current efficiency for each operating conditions as we saw in figure VII-6 in spite of the overage, conclusions are not the same, SEEC varies according to current density and inlet flow rate (Figure VII-7). The effect of the current density on the electrical energy consumption EEC kwh per mg dye removed for different flow rates is shown in figure VII-7: B. Thus, at lower flows 10 l/h (longer residence times) the increase in EEC was maximum, it increased from 0.07 to 0.19 (kwh/mg). To maintain the lowest energy consumption and a global efficiency above 60%, it is advisable to maintain the current density between 100 and 150 A/m².

A)



B)

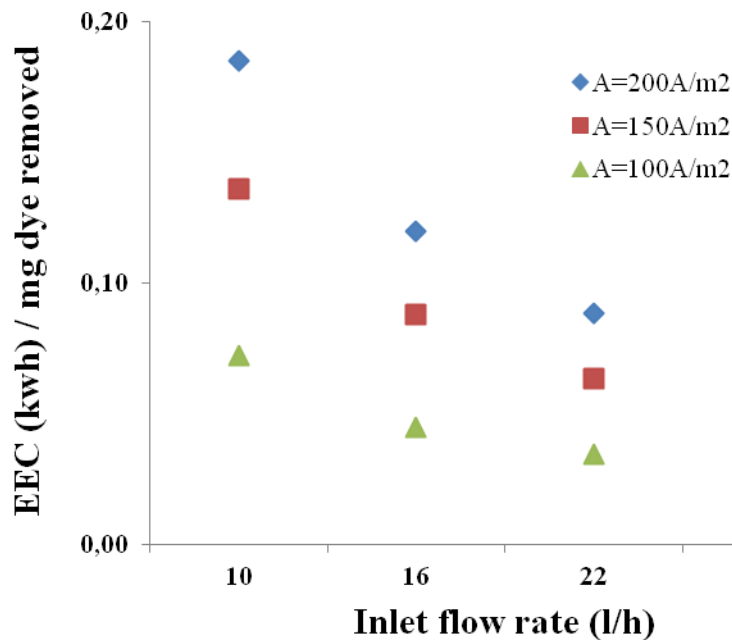


Figure VII- 7 : Evolution of the dye removal by SEEC with taking into account a various and steady current efficiency at different current densities (A). Evolution of EEC by inlet flow rate at different current densities (B).

The observed behavior is attributed to the sludge production, which helps, once operation is stabilized, to prime the coagulation and adsorption processes without the need of excessive energy consumption and extra coagulant generation associated with high current levels. The performance of the continuous up flow electrochemical reactor agreed fairly well in terms of

color removal efficiency and energy consumption. The result indicated that SEEC was proportionally independent of the inlet flow rate. On the contrary a decrease in the electrical energy consumption EEC is observed when the inlet flow rate increases.

3.3. Sludge formation

Amount of sacrificial anode material dissolution, means amount of $\text{Al}(\text{OH})_3$ flocs generated; accordingly, a number of DR 81 particles would be adsorbed, and thus, a dye removal percentage would be achieved. The increase in $\text{Al}(\text{OH})_3$ flocs generation as a function of current density was confirmed by measuring the generated sludge volume. Figure VII-8 shows the formed sludge volume in the electrocoagulation reactor at the different values of residence time corresponding to different inlet flow and current densities. The settled sludge in the continuous flow EC reactor which presents between 65% to 80% of formed sludge volume after EC treatment; was collected from the bottom of the sedimentation chamber and poured into the glass column, 46 cm high, 7.8 cm in diameter and 2 liters volume for settling for one hour. The effect of the different residence time and the current densities on the rapport total volume of settling sludge/total volume production is illustrated in Figure VII-8. At high residence time in the settling chamber, the sludge volume increases from 43.8 to 92.5% when the current density is, respectively, increased from 100 to 200 A/m^2 . At low residence time (0.57 h), the sludge volume decreases from 31.8 to 15% when the current density is decreased from 200 to 100 A/m^2 , respectively. However, it should be noted that to reduce the final dye removal to more than 80% at current density of 200 A/m^2 it was necessary to formed at less 2600 ml of sludge for 45 l of wastewater effluent. From Figure VII-8, it can be concluded that sludge volume clearly has a dependency on the current density. Thus, the total formed sludge is corresponding with increasing applied current density.

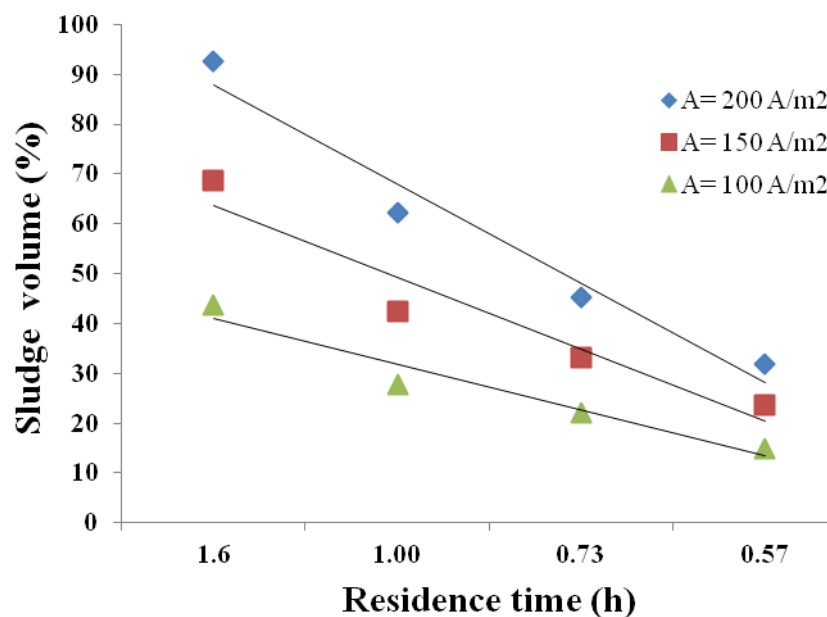


Figure VII- 8 : Settling sludge volume versus current density at the different residence time in a continuous flow electrocoagulation reactor.

While, the influence of the inlet flow rate was determined by its effect on the residence time in the settling chamber and thus, the sludge quantity collected from the bottom of the sedimentation chamber; At high flow rate (28 l/h), the sludge had less time for settling which meaning more sludge collected from surface flocs collector the this collected from the bottom of the sedimentation, this percent was 35% of total formed sludge at high flow rate (28 l/h) and residence time 0.57 h. Akol 2012 [36] studied the characterizations of the sludge obtained from the treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, Fourier transform infrared spectroscopy spectrum of the sludge (iron and aluminum hydroxide flocs) showed hardly any significant spectroscopic changes which consisted of mixture of phenol, formaldehyde and polyvinyl acetate. FTIR spectrum of sludge showed a broad and intense band at 3340 cm^{-1} attributed to stretching vibrations of -OH. The bands at 2958 and 1451 cm^{-1} , and 1728 cm^{-1} indicated the presence of C-H and C-O. The strong bands at 1160 and 1065 cm^{-1} were referred to C-O stretching vibrations. X-ray fluorescence (XRF) analysis shows that maghemite (Fe_2O_3), alumina (Al_2O_3) and raw material used in the paint production were the major components in the sludge.

4. Conclusion

The results of the present study have clearly demonstrated that continuous electrocoagulation process can be a viable technique for the dye removal of dyes containing wastewater. Continuous flow experiments were designed to investigate the effects of the different parameters including current density and inlet flow rate on the dye removal efficiency by EC process. The efficacy of electrocoagulation process produced a considerable DR 81 removal from 71.5% at 100 A/m^2 to 90.2% at 200 A/m^2 for the same flow rate of 10 l/h. For a flow rate of 28 l/h, the dye removal efficiency was increased from 61.5% at 100 A/m^2 to 76.8% at 200 A/m^2 . Thus, for a flow rate of 16 l/h, the dye removal efficiency was increased from 68.2% at 100 A/m^2 to 85.4% at 200 A/m^2 . It can be seen that when the flow rates are increased, the dye removal efficiency decrease for the same current densities. The COD removal efficiency is increased from 52.3% at 100 A/m^2 to 76.1% at 200 A/m^2 when the flow rate is at 10 l/h. At flow rate of 22 l/h the COD removal was decreased from 69.5% at 200 A/m^2 to 49.7% at 100 A/m^2 . Hence, to achieve higher COD removal efficiency, the current density needs to be higher when flow rate is increased. To achieve a COD removal 50% or more, the current density has to be kept around 150 A/m^2 at the maximum flow rate. For a constant current density of 100 A/m^2 and inlet flow rate between 10 and 28 l/h, SS removal is increased from 46.3% at 28 l/h to 51.1% at 10 l/h. At the highest current density of 200 A/m^2 , SS removal is increased from 58.2% at 28 l/h to 66.1% at 10 l/h. the flow rate increased from 10 to 22 l/h, turbidity removal ratios were decreased from 99.90% to 97.83% at 200 A/m^2 and from 95.60% to 85.50% at 100 A/m^2 , respectively. At a constant flow rate, it appears that higher turbidity needs higher current input for more treatment. The aluminum concentration increases within the solution when the current density is increased at a constant flow rate. The maximum total aluminum concentration is found to be 420 mg/L when the current density and the flow rate are 200 A/m^2 and 10 l/h, respectively. This can be attributed at high current densities; the extent of anodic dissolution (Faraday's law) increased positively charged

polymeric metal species resulting in increased dye, COD, SS and turbidity removal efficiencies. Also the variation the energy consumption per kg of aluminum produced for different flow rates was determined. The results showed that the aluminum concentration increases within the solution when the current density is increased at a constant flow rate. The maximum SEEC is found to be 66 Kwh/kg Al when the current density was 200 A/m². It was indicated that SEEC was proportionally independent of the inlet flow rate. The results point out an important behavior of EC process since current efficiency ϕ strongly depending on current density and inlet flow rate. Consequently energy consumption estimation had to be account for this, which is rarely the case in the literature where current efficiency is assumed to be constant. On the contrary of SEEC case a decrease in the electrical energy consumption EEC is observed when the inlet flow rate increases. Finally, the anode dissolution mass are corresponding with increasing applied current density. While, the influence of the inlet flow rate was determined by its effect on the residence time in the settling chamber and the sludge quantity collected from the bottom of the sedimentation chamber. The EC continuous mode was determined to be an efficient and viable process for achieving a high degree of dye removal from textile wastewater.

REFERENCES

- [1] Merzouk, B. Gourich, B. Sekki, A. Madani, K. Chibane, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique, a case study. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 215-222.
- [2] Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 11-41.
- [3] Ricordel, C. Darchen, A. Hadjiev, D. Electrocoagulation–electroflotation as a surface water treatment for industrial uses. *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 342–347.
- [4] Santos, M.R.G. Goulart, M.O.F. Tonholo, J. Zanta, C.L.P.S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere* 64 (2006) 393-399.
- [5] Adhoum, N. Monser, L. Bellakhal, N. Belgaied, J.E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electro-coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 112 (2004) 207-213.
- [6] Meunier, N. Drogui, P. Montan, C. Hausler, R. Mercier, G. Blais, J.F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 581–590.
- [7] Nanseu-Njiki, C.P. Tchamango, S.R. Ngom, P.C. Darchen, A. Ngameni, E. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1430–1436.
- [8] Zongo, I. Leclerc, J.P. Maïga, H.A. Wéthé, B. Lopicque, F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 159–166.
- [9] Zodi, S. Louvet, J.N. Michon, C. Potier, O. Pons, M.N. Lopicque, F. Leclerc, J.P. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. *Separation and Purification Technology* 81 (2011) 62-68.
- [10] Kobya, M. Gebologlu, U. Ulu, F. Oncel, S. Demirbas, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5060–5070.
- [11] Can, O.T. Kobya, M. Demirbas, E. Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.

-
- [12] Kobya, M. Can, O.T. Bayramoglu, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 100 (2003) 163-178.
- [13] Zodi, S. Potier, O. Lapicque, F. Leclerc, J.P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics, *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 29–36.
- [14] Merzouk, B. Gourich, B. Sekki, A. Madani, K. Vial, Ch. Barkaoui, M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal* 49 (2009) 207-214.
- [15] Yang, C.L. McGarrah, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolourization. *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) 40-47.
- [16] Merzouk, B. Yakoubi, M. Zongo, I. Leclerc, J.P. Paternotte, G. Pontvianne, S. Lapicque, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. *Desalination* 275 (2011) 181–186.
- [17] Raghu, S. Ahmed Basha, C. Dye destruction and simultaneous generation of sodium hydroxide using a divided electrochemical reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 5277-5283.
- [18] Phalakornkule, C. Polgumhang, S. Tongdaung, W. Karakat, B. Nuyut, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 918-926.
- [19] Mollah, M.Y.A. Gomes, J.A.G. Das, K.K. Cocke, D.L. Electrochemical treatment of Orange II dye solution—Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 851-858.
- [20] Ghosh, D. Medhi, C.R. Solanki, H. Purkait, K. Decolorization of Crystal Violet Solution by Electrocoagulation. *Journal of Environmental Protection Science* 2 (2008) 25 – 35.
- [21] Wang, C.T. Chou, W.L. Kuo, Y.M. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 81–86.
- [22] Moreno-Casillas, H.A. Cocke, D.L. Gomes, J.A.G. Morkovsky, P. Parga, J.R. Peterson, E. Electrocoagulation mechanism of COD removal. *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 204–211.
- [23] Ayhan Şengil, I. Özacar, M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1369–1376.
- [24] Daneshvar, N. Ashassi-Sorkhabi, H. Tizpar, A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 153–162.

-
- [25] Aleboye, A. Daneshvar, N. Kasiri, M.B. Optimization of C.I. acid red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with surface response methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 827–832.
- [26] Holt, P.K. Barton, G.W. Mitchell, C.A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere* 59 (2005) 355–367.
- [27] Zodi, S. Potier, O. Lopicque, F. Leclerc, J.P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination* 261 (2010) 186–190.
- [28] Kobya, M. Delipinar, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1133–1140.
- [29] Benhadji, A. Ahmed, M.T. Maachi, R. Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. *Desalination* 277 (2011) 128–134.
- [30] Pajootan, E. Arami, M. Mahmoodi, N-M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 282–290.
- [31] El-Ashtoukhy, E-S.Z. Amin, N.K. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 113–119.
- [32] Daneshvar, N. Khataee, A.R. Amani Ghadim, A.R. Rasoulifard, M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 566–572.
- [33] Mollah, M.Y.A. Morkovsky, P. Gomes, J.A.G. Kesmez, M. Parga, J. Cocke, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials* 114 (2004) 199–210.
- [34] Zongo, I. Maiga, A.H. Wéthé, J. Valentin, G. Leclerc, J.P. Paternotte, G. Lopicque, F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 70–76.
- [35] Arslan-Alaton, I. Kabdas, I. Vardar, B. Tünay, O. Electrocoagulation of simulated reactive dye bath effluent with aluminum and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1586–1594.
- [36] Akyol, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 285 (2012) 91–99.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL

L'électrocoagulation est une technologie compacte et fiable pour le traitement des effluents industriels. Ce procédé permet d'éliminer simultanément un large spectre de polluants organiques et minéraux, de colorants et de métaux lourds ; de ce fait, il a été beaucoup étudié. Les études ont souvent été centrées sur le traitement d'effluents industriels complexes. En revanche, peu de travaux ont été entrepris pour étudier de façon plus approfondie son fonctionnement. La complexité des effluents pour laquelle il est particulièrement intéressant d'utiliser ce procédé, fait aussi qu'il est difficile d'analyser les résultats. On trouve ainsi dans la littérature une quantité importante d'articles, dont l'objet est l'étude en réacteur fermé d'un effluent industriel donné (effluent textile, agroalimentaire, sidérurgique, d'atelier de mécanique...). Bien qu'utilisant des effluents réels, ces situations s'éloignent souvent des conditions de fonctionnement d'appareils industriels. Il s'en suit qu'un nombre plus limité d'articles abordent la compréhension des processus et la modélisation. De plus, ce procédé d'EC nécessite une phase de séparation physique qui est l'un des facteurs limitant du processus global qui est lui aussi souvent peu étudié. Enfin, l'étude des réacteurs en continu, dont c'est le principe de fonctionnement dans l'industrie, n'est que peu abordée.

Cette thèse a pour objectif d'apporter une contribution à la compréhension du couplage électrocoagulation – décantation et des interactions liés à des effluents multi-polluants complexes (pollution organique naturelle et industrielle en présence de métaux lourds). De plus l'aspect réacteur en continu a été abordé dans le cas d'un effluent synthétique simple pour mieux appréhender les différences par rapport au fonctionnement en discontinu. Cette étude est basée sur une approche systématique qui repose sur les processus élémentaires de l'électrocoagulation: Electrochimie, Coagulation et Séparation physique. Chaque processus fournit une base pour l'étude des interactions qui permettent ensuite la modélisation globale des processus.

L'étude s'articule en 3 parties. Afin d'étudier les couplages électrocoagulation-décantation, des effluents textiles industriels ont été traités par électrocoagulation suivie par une étape de décantation en éprouvette, sans agent flocculant. L'effet des paramètres d'électrocoagulation sur la décantabilité des effluents traités et l'efficacité d'élimination de la pollution a été étudié en suivant en particulier la vitesse de décantation en éprouvette et en calculant le SVI. Quelles que soient les électrodes, des temps de traitement et des densités de courant élevées permettent un bon traitement. Cependant sous ces conditions, avec des électrodes d'aluminium, on obtient une mauvaise décantabilité des floccs formés, probablement en raison de la structure gélatineuse des hydroxydes d'aluminium obtenus. En revanche, la décantation après traitement par des électrodes de fer est assez rapide. Cela est dû à la morphologie compacte des particules d'hydroxyde de fer et à leur densité plus élevée que celle des particules d'alumine. A l'inverse de ce qui a été observé avec l'aluminium, la vitesse de décantation des boues formées augmente avec le temps de traitement et la densité électrique. De ce fait, on peut accéder à de meilleurs abattements de pollution tout en améliorant la décantabilité. Le SVI est généralement bien plus élevé que 100 mL.g^{-1} lorsque l'EC est menée avec des électrodes d'aluminium et sensiblement en-dessous de 100 mL.g^{-1} avec celles de fer. L'effet du pH initial est largement amorti par la génération des hydroxydes de métal. Néanmoins, un effluent trop alcalin limite la prédominance des hydroxydes d'aluminium

neutre $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui réduit l'efficacité du traitement. Avec le fer, des valeurs initiales de pH plus élevées sont favorables au traitement, car $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prédomine dans les milieux neutres et alcalins.

Une méthode de type Box-Behnken a été employée pour la conception du plan d'expérimentation et l'analyse des résultats, en cherchant à optimiser la vitesse de décantation et l'abattement de la pollution caractérisée par la DCO, des matières en suspension et de la turbidité des effluents. L'analyse de régression montre un coefficient de détermination des valeurs des paramètres et assure ainsi un ajustement satisfaisant du modèle de régression de second ordre avec les données expérimentales. Les valeurs optimales obtenues sont en bon accord avec l'interprétation phénoménologique des expérimentations. L'abattement en DCO, matières en suspension et turbidité sont respectivement supérieures à 70%, 50% et 90% à la zone optimale ($I = 80 \text{ A.m}^{-2}$, $\text{pH}_0 = 7$, et temps de traitement égal à 70 min). La présente étude a démontré l'applicabilité de la méthodologie de la surface de réponse pour optimiser la décantabilité des effluents industriels et l'abattement de la DCO, des matières en suspension et de la turbidité.

Le deuxième objectif de ce notre travail était d'étudier les couplages entre les différents types de pollution à éliminer et plus particulièrement un effluent de papeterie contenant des pollutions organiques et de l'arsenic.

Le suivi de l'élimination de la DCO a été réalisé par des techniques de spectrophotométrie (UV-visible et fluorimétrie). L'efficacité globale obtenue avec des électrodes d'aluminium est légèrement meilleure que celle obtenue avec des électrodes de fer. La teneur en arsenic, de 3,8 $\mu\text{g/L}$ a été réduite à 0,5 $\mu\text{g/L}$ avec des électrodes d'aluminium et 0,4 $\mu\text{g/L}$ avec des électrodes de fer. De même, les boues obtenues par EC obtenu avec des électrodes de fer ont été plus faciles à décanter que celles produites par EC avec des électrodes d'aluminium. L'utilisation du fer est donc préférable dans la mise en œuvre d'un procédé continu à l'échelle industrielle.

Les ions de l'arsenic $\text{As}(\text{V})$ s'adsorbent sur des hydroxydes de fer en suivant une loi de type « isotherme d'adsorption de Langmuir ». Les paramètres de l'équilibre d'adsorption tant pour l'arsenic que pour la pollution organique, peuvent être estimés à partir des données déjà publiées dans la littérature portant sur le traitement d'effluents possédant de faibles niveaux de DCO. Cet équilibre peut être incorporé dans un modèle plus général, en supposant l'absence d'interaction dans le traitement des deux sources de pollution et donc l'additivité des processus. Le bon accord montre qu'il n'y a pas d'effet de compétition entre les deux types de pollution. Toutefois l'approche n'est pas universelle, comme par exemple pour les eaux usées industrielles contenant des agents oxydants ou réducteurs, qui pourraient changer l'état chimique du sel d'arsenic et ensuite affecter son adsorption sur les particules d'hydroxyde de fer. Une caractérisation approfondie des effluents à traiter semble être absolument nécessaire et requise pour mieux comprendre leur comportement chimique avant de concevoir le procédé d'électrocoagulation.

Enfin, nous avons réalisé une étude sur les performances du couplage EC-décantation pour le traitement d'un effluent synthétique textile en réacteur continu. Ce dernier est composé de deux éléments, la cellule électrochimique suivie d'une chambre de sédimentation. Les essais ont été effectués pour étudier l'influence de la densité de courant et le débit d'alimentation sur la réduction de la concentration de colorant, de DCO, de matières en suspension et de turbidité. La formation des floccs et la consommation énergétique ont aussi été analysées. Pour une concentration en colorant rouge 50 mg/L avec un $pH_0 = 7.5$, l'utilisation d'une densité de courant faible de 100 A/m² et un débit minimum d'alimentation de 10 L/h, ont permis des abattements de 71,5% de la couleur, de 52,3% de la DCO, de 51,1% de MES, et de 95,6% de la turbidité. On arrive à éliminer 80% des floccs par décantation au sein même du réacteur. Le taux optimal de réduction de la couleur de 90% a été atteint quand la densité de courant était à 200 A/m² et un débit minimum d'alimentation de 10 L/h avec une consommation d'énergie spécifique d'environ 66 kWh par kilogramme d'aluminium dissous. Cette valeur peut être diminuée en augmentant le débit d'alimentation, mais aux dépens d'une diminution de l'efficacité de la décoloration. Les résultats ont ainsi montré que le rendement faradique est en fonction de la densité de courant et le débit d'entrée.

Les résultats que nous avons obtenus ont montré l'importance de ne pas se limiter à l'efficacité de l'abattement par le traitement électrochimique, mais aussi à l'influence des paramètres opératoires sur la décantabilité des boues. Au cours de ce travail nous avons fait de très nombreux essais de caractérisation des floccs, de leur structure et de leur vitesse individuelle de décantation. Ces essais n'ont pas abouti en raison de la fragilité et de la taille de ces floccs. Ainsi, toutes les méthodes qui avaient été utilisées avec succès pour des floccs issus de traitement bactériologique n'ont pas été applicables ici. Un sujet de recherche fondamentale intéressant serait d'étudier de façon fine l'influence des paramètres opératoires de l'électrocoagulation, non pas sur les caractéristiques moyennes des boues, mais sur les caractéristiques individuelles des floccs.

Le traitement d'effluents de papeterie montre qu'il ne semble pas y avoir de compétition entre l'élimination de l'arsenic et celle de la pollution organique. Cela n'était pas le cas pour le traitement d'effluents de tannerie, pour lequel il existait une compétition entre l'élimination du chrome et celle de la pollution organique. Une étude plus fondamentale doit être entreprise pour mieux comprendre ses effets en particulier en s'attardant sur les mécanismes d'adsorption et sur les réactions directes aux électrodes.

Enfin l'étude du réacteur continu n'a été que partiellement abordée en fin de thèse. Elle mérite d'être approfondie en s'attachant en particulier aux aspects dimensionnement, que ce soit sur la base des cinétiques d'abattement des polluants et sur les propriétés de décantabilité des boues. Pour ces travaux le courant électrique sinusoïdal positif pourrait être très avantageux économiquement.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Marc AUROUSSEAU, Professeur, INPL Grenoble Pagora,

Monsieur Guy MERCIER, Professeur, Centre Eau-Terre-Environnement Québec.

L'Administrateur Provisoire de l'Université de Lorraine, autorise :

Monsieur ZODI Salim

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **6 Mars 2012**

Pour l'Administrateur Provisoire par délégation,

Le Chargé de Mission,

François LAURENT



Etude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière

L'électrocoagulation permet d'éliminer simultanément un large spectre de polluants organiques et minéraux, de colorants et de métaux lourds ; de ce fait, il a été beaucoup étudié. En revanche, peu de travaux ont été entrepris pour étudier de façon plus approfondie son fonctionnement. La complexité des effluents pour laquelle il est particulièrement intéressant d'utiliser ce procédé, fait aussi qu'il est difficile d'analyser les résultats. Cette thèse a pour objectif d'apporter une contribution à la compréhension du couplage électrocoagulation – décantation et des interactions liés à des effluents multi-polluants complexes. De plus l'aspect réacteur en continu a été abordé dans le cas d'un effluent synthétique simple pour mieux appréhender les différences par rapport au fonctionnement en discontinu. Cette étude est basée sur une approche systématique qui repose sur les processus élémentaires de l'électrocoagulation: Electrochimie, Coagulation et Séparation physique. Chaque processus fournit une base pour l'étude des interactions qui permettent ensuite la modélisation globale des processus. Afin d'étudier les couplages électrocoagulation-décantation, des effluents textiles industriels ont été traités par électrocoagulation suivie par une étape de décantation en éprouvette, sans agent flocculant. L'effet des paramètres d'électrocoagulation sur la décantabilité des effluents traités et l'efficacité d'élimination de la pollution a été étudié en suivant en particulier la vitesse de décantation en éprouvette et en calculant le SVI. Le deuxième objectif de ce notre travail était d'étudier les couplages entre les différents types de pollution à éliminer et plus particulièrement un effluent de papeterie contenant des pollutions organiques et de l'arsenic. Enfin, nous avons réalisé une étude sur les performances du couplage EC-décantation pour le traitement d'un effluent synthétique textile en réacteur continu. Ce dernier est composé de deux éléments, la cellule électrochimique suivie d'une chambre de sédimentation.

Mots clés : *Effluent textile, effluent papeterie, eaux usées industrielles, électrocoagulation, arsenic.*

Study of the sewage of a complex composition effluent by electrocoagulation and the coupled between the electrochemical treatment and the separation step: application to the textile and paper industries

Electrocoagulation eliminates simultaneously a large spectrum of organic pollutants, dyes and heavy metals; therefore, it has been studied extensively. However, little work has been undertaken to investigate more thoroughly its behaviors. The complexity of the effluent for which it is particularly interesting to use this method also makes it difficult to analyze the results. This thesis aims to contribute to understanding the coupling electrocoagulation - settling and interactions associated with complex effluent multi-pollutants. Also a continuous reactor has been addressed in the case of a simple synthetic sewage to better understand the differences from the batch operation. This study is based on a systematic approach based on the elementary processes of electrocoagulation: Electrochemistry, coagulation and physical separation. Each process provides a basis for studying the interactions that then the overall modeling process. To study the electro-decantation couplings, industrial textile effluents were treated by electrocoagulation followed by a settling step, without flocculent. The effect of parameters on electrocoagulation settleability of treated effluent and removal efficiency of pollution has been studied in particular by following the settling velocity in the test tube and calculating the SVI. The second objective of this our work was to study the coupling between the different types of pollution and to eliminate a particular paper mill effluent containing organic pollutants and arsenic. Finally, we conducted a study on the performance of EC-coupling settling for the treatment of a synthetic textile effluent flow reactor. The latter is composed of two elements, the electrochemical cell followed by a settling chamber.

Keywords: *Textile effluent, paper mill effluent, industrial wastewater, electrocoagulation, arsenic.*