République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

Thèse de Doctorat
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par
Mme Benaissa Faiza

TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES EN MILIEUX AQUEUX PAR PROCEDES ELECTROCHIMIQUES. MODELISATION ET OPTIMISATION

Soutenu devant le jury composé de :

Announ Mohamed	MCA, Université de Médéa	Président
Khelifa Abdellah	Professeur, Université de Blida 1	Examinateur
Megateli Smail	MCA Université de Blida 1	Examinateur
Moulai-Mostefa Nadji	Professeur, Université de Médéa	Directeur de Thèse

Médéa, 2015

Résumé

L'objectif de cette étude est le traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédés électrochimiques. Pour cela notre étude est répartie en deux parties. La première a été consacrée à la modélisation du traitement d'huile de coupe par électrocoagulation, différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich et Toth) ainsi que des modèles cinétiques de pseudo-premier, pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich ont été appliqués. Les résultats du processus d'adsorption des particules colloïdales d'huile sur l'hydroxyde d'aluminium sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec un coefficient de régression élevé (R^2= 0.99). Les isothermes d'adsorption prédisent une adsorption favorable avec un facteur de séparation adimensionnel R_L inferieur à l'unité. L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8kJ.mol^{-1}, ce qui indique que la physisorption est majoritaire. Par ailleurs, ΔQ est toujours positive indiquant une endothermicité des mécanismes d'adsorption. Les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent mieux l'adsorption des particules colloïdale avec les meilleurs coefficients de régression (R^2 = 0.98), suivie par l'isotherme de Temkin (R^2 = 0.97) et Toth (R^2 = 0.95). La plus petite valeur de R^2 a été obtenue avec le modèle de Dubinin-Radushkevich (R^2 =0.94). La deuxième partie du travail a été consacrée au traitement électrochimique d'un effluent organique issu de la production laitière. L'effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de traitement a été évalué en présence d'électrodes d'aluminium et de fer. Les résultats expérimentaux ont révélé que les plus grands rendements d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5, atteignaient respectivement 98.91 %, 74.56 % et 96.28 % pour les électrodes d'aluminium et de 98.1%, 73%, 84.29% pour les électrodes en fer et cela aux conditions optimales. L'étude comparative basée sur l'efficacité de traitement et la consommation énergétique ont montré que les électrodes d'aluminium présentent une bonne efficacité d'élimination des polluants en réduisant la turbidité, la DCO et la DBO5 avec une consommation d'énergie minimale en les comparant avec les électrodes en fer. Les modélisations cinétiques ont montré que les processus d'adsorptions des matières organiques sur l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde ferrique sont bien ajustés par le modèle pseudo-premier ordre avec des bons coefficients de corrélation ($R^2 \geq$ 0.97). Les isothermes d'adsorptions appliquées ont montré une bonne prédiction par le modèle de Temkin avec les meilleurs coefficients de régression (0.96), suivie par le modèle de Freundlich (0.95).

Mots clés : Electrocoagulation, Modélisation cinétique, Adsorption, Isothermes, Effluent laitier, Huile de coupe, Electrodes, Aluminium, Fer.

Abstract

The main objective of this study was the electrochemical treatment of organic pollutants in aqueous solution. This study is divided into two parts. The first one was devoted to the establishment of kinetics models and adsorption study for the treatment of cutting oil by electrocoagulation. Different models were applied such as Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich and Toth. Equilibrium isotherm models applied showed that the Freundlich and Langmuir isotherm models can be applied with the best regression coefficient R^2 of 0.98, followed by the Temkin isotherm (0.97), Toth isotherm (0.95), and the last value was obtained with the Dubinin-Radushkevich (0.94). The dimensionless constant separation factor R_L has been found less than unity indicating the favorable adsorption process. The mean free energy estimated from the DRK isotherm model was less than 8KJ/Mol proved that the adsorption mechanism followed a physical process. For the kinetic studies the pseudo-first, pseudo-second order and the model of Elovich were evaluated. Based on correlation coefficient, it was found that the adsorption of colloidal particles of oil on the aluminum hydroxide is perfectly adjusted to the pseudo-second order, with a high coefficient regression (R^2= 0.99). The second part of this study was devoted to the treatment of dairy wastewater by electrocoagulation. Effects of operating parameters on the effectiveness treatment were evaluated in the presence of aluminum and iron electrodes. The experimental results revealed that the greatest removal efficiencies of the overall turbidity, COD and BOD5 attained respectively 98.91%, 74.56 % and 96.28% for aluminum electrodes and 98.1%, 73%, 84.29% for iron electrodes at the optimal conditions. The comparative study based on the effectiveness treatment and energy consumption showed that aluminum electrodes give the best removal of turbidity, COD, BOD5 with lowed energy consumption compared with iron electrodes. Kinetic studies showed that the adsorption of organic materials onto aluminum hydroxide and ferric hydroxide followed a pseudo-first order reaction with the best regression coefficient ($R^2 \geq 0.97$). Equilibrium isotherm models applied showed the Temkin isotherm model can be applied with the best regression coefficient (0.96), followed by the Freundlich isotherm (0.95).

Keywords: Electrocoagulation, Modeling kinetics, Adsorption, Isotherms, Dairy wastewater, Cutting oil, Electrodes, Aluminum, Iron.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو العلاج من الملوثات العضوية في الأوساط المائية من خلال عمليات كهروكيميائية .لذلك تنقسم دراستنا إلى نهجين، يستند الأول على تطبيق نماذج ايسوثرم الامتزاز والنماذج الحركية لمعالجة مستحلبات زيت القطع بطريقة التخثير الكهربائي. أظهرت نتائج عملية امتصاص جسيمات الزيت الغروية على هيدروكسيد الألومنيوم انها قابلة للتعديل تماما للنموذج الحركي الزائف للدرجة الثانية مع معامل الانحدار عالي ($R^2 = 0.99$) وقد أظهرت نماذج ايسوثرم الامتزاز أن عملية الامتزاز مواتية مع عامل فصل أبعاد (RL) أقل من الوحدة . طاقة الامتزاز متوسطة أقل من $8kJ.mol^{-1}$، مما يدل على أن الامتزاز الفيزيائي هو الغالب وعلاوة على ذلك، ΔQ دائما إيجابية تشير على أن آليات الامتزاز ماصة للحرارة .وقد قدمت نماذج فروندليتش ولنجمير أفضل وصف للامتصاص الجسيمات الغروية مع أفضل معاملات الانحدار($R^2 = 0.98$) ($R^2 = 0.97$)، يليه نموذج كل من تمكين وتوث مع معاملات انحدار متساوية ($R^2=0.95$), تم الحصول على أقل قيمة من معامل الانحدار مع نموذج دوبينين رادوشكفيتش ($R^2=0.94$). يستند النهج الثاني على العلاج بالتخثير الكهربائي لإحدى المخلفات العضوية من إنتاج الحليب ,تم تقييم تأثير عوامل التشغيل على فعالية العلاج في حضور أقطاب الألومنيوم والحديد و قد كشفت النتائج التجريبية أن أعظم كفاءة إزالة العكارة، و الأكسجين الكيميائي (DCO) و الأكسجين البيولوجي (DBO5) على التوالي : ٪98.91, ٪74.56 و 96.28٪ لأقطاب الألومنيوم و 98.1٪ و 73٪ و 84.29٪ لأقطاب الحديد في الظروف المثلى .وقد أظهرت دراسة المقارنة على أساس كفاءة إزالة الملوثات واستهلاك الطاقة أن أقطاب الألومنيوم لديها كفاءة جيدة لإزالة الملوثات عن طريق الحد من التعكر، DCO و DBO5 مع الحد الأدنى من استهلاك الطاقة مقارنة مع أقطاب الحديد, كما أظهرت النماذج الحركية أن عمليات امتزاز المواد العضوية على هيدروكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الحديد يتم تعديلها من قبل النموذج الحركي الزائف للدرجة الأولى مع معاملات انحدار جيدة ($R^2 \geq 0.97$) . وأظهرت نماذج ايسوثرم الامتزاز التطبيقية أن نموذج تمكين يقدم أفضل وصف لعمليات الامتزاز مع معامل الانحدار (0.96)، يليه نموذج فروندليتش (0.95).

كلمات البحث : التخثير الكهربائي ، النمذجة، حركية، ايسوثرم الامتزاز ،مخلفات الألبان السائلة، مستحلبات زيت القطع ، القطب، الألمنيوم ، الحديد.

Remerciements

Il m'est impossible et ça serait vraiment prétentieux de ma part de citer l'ensemble des personnes grâce auxquelles j'ai tant appris et qui par leur soutien matériel et moral, par leur bonté et leur générosité ont permis à ce travail de voir enfin le jour. Je tiens à ce que chacune d'elles trouve ici l'expression d'un hommage sincère. Que celles qui ne figurent pas ci-après ne pensent point à un oubli ou à une ingratitude de ma part.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à ***Mr Nadji MOULAI-MOSTEFA****, Professeur à l'Université de Médéa, pour m'avoir encadré et avoir rendu ce travail si passionnant. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a donné au cours de ces années, sa patience immuable, sa disponibilité à chaque instant, et la qualité scientifique de ces nombreux conseils qui m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail. Néanmoins, ces quelques mots ne sont pas suffisants pour exprimer toute ma gratitude. Mille mercis.*

Je remercie vivement ***Mr. M.ANNOUN****, Maitre de Conférences à l'Université de Médéa d'avoir accepté de présider mon jury.*

Je remercie également ***Mr A. KHELIFA****, Professeur à l'Université de Blida 1, et* ***Mr S. MEGATELI****, Maitre de Conférences à l'Université de Blida1, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.*

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Matériaux et Environnement sous la direction de ***Mr Mohamed Kréa****. Je le remercie pour m'y avoir accueilli et je lui suis particulièrement reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de toutes les années de la réalisation de ce travail. Un amical remerciement à tout le personnel du Labo qui m'a accueilli chaleureusement.*

Mes derniers remerciements, et non les moindres, s'adressent à toute ma famille et plus particulièrement mon ***mari*** *qui m'a toujours soutenu pour concrétiser ce travail, mes* ***parents*** *et mes* ***beaux-parents****. J'adresse aussi un grand merci à vous mes chères* ***amies*** *intimes et fidèles.*

F. BENAISSA

SOMMAIRE

RESEME

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE …….....**1**

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION……..……..……....5

I.2. LES EFFLUENTS LAITIERS……...…....6

I.2.1. Introduction……6

I.2.2 Situation de l'industrie laitière dans les pays méditerranéens…….....7

I.2.3. Sources de la pollution de l'industrie laitière……..8

I.2.4. Les rejets de la filière laitière face à la réglementation…….10

I.2.5. Caractéristiques des effluents de laiteries…….....11

I.2.6. Procédés de traitement des effluents laitiers ……....13

I.2.6.1. Traitement physico-chimique…….....14

I.2.6.1.1. Coagulation – floculation……14

I.2.6.1.2. Décantation……..16

I.2.6.1.3. Flottation……..16

I.2.6.2.Traitement électrochimique des effluents laitiers…….....17

I.3. LES FLUIDES DE COUPE…….20
I.3.1 Introduction……..20
I.3.2 Classification des fluides de coupe aqueux…….....21
I.3.3. Procèdes de traitement des émulsions stabilisées……....21
I.3.4.1. Procédés thermiques……....22
I.3.4.2. Procédés physico-chimiques……....23
I. 3.4.3. Procédés membranaires…….....24
I. 3.4.4.Procédés électriques……25
I. 3.4.5. Procédés électrochimique……...26

I.4. LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION……...29
I.4.1. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation……..29
I.4.2. Principe du procédé d'électrocoagulation…….....30
I. 4.3. Réactions électrochimiques aux électrodes …….32
I.4.4. Loi de Faraday ……..34
I.4.5. Chimie de l'aluminium et du fer……....35
I.4.5.1. Aluminium……..35
I.4.5.1. Fer……...37
I.4.6. Les complexes aluminiums matières organiques…….....39
I.4.7. Avantages et inconvénient du procède d'électrocoagulation…….....40

I.5.MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION ……... 42
I.5.1. Isothermes d'adsorption……....42
I.5.1.1. Isotherme de Langmuir……...…..42
I.5.1.2. Isotherme de Freundlich……..43
I.5.1.3. Isotherme de Temkin…….....44
I.5.1.4.Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)…….....44
I.5.1.5.Isotherme de Toth…….…45
I.5.2. Cinétiques d'adsorption…….....45
I.5.2.1. Pseudo-premier ordre…….....46
I.5.2.2. Pseudo-second ordre……....46
I.5.2.3. Modèle d'Elovich…….47
I.6.CONCLUSION……..…..47

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. INTRODUCTION……..…48
II.2. Caractérisation des effluents à traiter…….....48
II.2.1. Caractérisation de l'émulsion d'huile de coupe utilisée…….48
II.2.2. Caractérisation des effluents laitiers…….....49
II.3. Procédure expérimentale d'électrocoagulation……...49
II.3.1. Electrocoagulation d'huile de coupe……...49
II.3.2.Electrocoagulation des effluents laitiers……...50
II.4 .Techniques D'analyse…….....51
II.4.1. Turbidité……...51
II.4.2. La Demande Chimique en Oxygène……...52
II.4.3.La Demande Biologique en Oxygène (DBO5)…….…...52
II.4.4 La conductivité électrique……52
II.4.5. Le pH…….….52
II.4.6. Caractérisation des boues par spectroscopie infrarouge FTIR……....53

CHAPITRE III : MODELISATION CINETIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE

III.1. Introduction……...54
III.2. Résultats préliminaires de l'électrocoagulation des émulsions H/E ……....55
III.3. Modélisation des résultats expérimentaux par les isothermes d'adsorption…….56
III.3.1. Isotherme de Langmuir…….57
III.3.2. Isotherme de Freundlich …….….59
III.3.3. Isotherme de Temkin ……...…59
III.3.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)…….60
III.3.5. Isotherme de Toth…….61
III.4. Modélisation cinétique……..65
III.4.1. Pseudo-premier ordre……....65
III.4.2. Pseudo-second ordre…….66
III.1.4.3.3. Modèle d'Elovich……..…..67
III.5. Conclusion…….……....68

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES EFFLUENTS LAITIERS PAR ELECTROCOAGULATION - MODELISATION CINETIQUE

IV.1.Traitement des effluents laitiers par électrocoagulation utilisant des électrodes en aluminium, optimisation et modélisation……..…..69

IV.1.1.Introduction…….69

IV.1.2. Effets des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de traitement…….....70

IV.1.2.1. Effet de la densité de courant…….70

IV.1.2. 2. Effet du pH initial……..72

IV.1.2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte……....73

IV.1.2.4. Effet du temps d'électrolyse…….…..74

IV.1.2.5 Distance entre électrodes……75

IV.1.2.6. Effet de la Température……....77

IV.1.2.7 Effet de la nature d'électrolyte sur l'efficacité de traitement……..78

IV.1.3. La consommation d'énergie …….....81

IV.1.4. Caractérisation des flocs.. …….....83

IV.1.5. Modélisation cinétique……...……....84

IV.1.5.1 .Pseudo - premier ordre……...……...84

IV.1.5.2. Pseudo- second ordre…….……85

IV.1.5.3. Modèle d'Elovich……..86

IV.1.6.Etude d'adsorption…….....87

IV.1.6.1. Isotherme Langmuir ……..87

IV.1.6.2. Isotherme de Freundlich ……....88

IV.1.6.3. Isotherme de Temkin …….....89

IV.1.6.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)……90

IV.1.7. Conclusion……...…….....90

IV.2.Traitement des effluents laitiers par électrocoagulation utilisant des électrodes en Fer, optimisation et modélisation…….....91

IV.2.1.Introduction……..91

IV.2. 2.Effets des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de traitement…….....92

IV.2. 2.1. Effet de temps d'électrolyse ……..92

IV.2. 2. 2. Effet du pH initial……93

IV.2. 2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte……...93

IV.2. 2.4. Effet de la densité du courant ……..94
IV.2.2.5 Distance entre électrodes…….....96
IV.2.2.6 Effet de la température ……...97
IV.2. 3. La consommation d'énergie …….....98
IV.2.4. Caractérisation des flocs …….....99
IV.2. 4. Modélisation cinétique……....100
IV.2. 4.1 .Pseudo - premier ordre……100
IV.2. 4.2. Pseudo- second ordre…….101
IV.2.4.3. Modèle d'Elovich……102
IV.2. 5. Etude d'adsorption……103
IV.2. 5.1. Isotherme Langmuir …….....103
IV.2. 5.2. Isotherme de Freundlich ……104
IV.2. 5.3. Isotherme de Temkin ……...106
IV.2.5.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)……106
IV.3. Comparaison de l'efficacité de traitement des deux types d'électrodes (Al et Fer)……107
IV.3.1.Effet de la nature d'électrode sur le taux d'élimination de la DCO, DBO5 et la turbidité……107
IV.3.2. Effet de la nature d'électrode sur la consommation énergétique…….....108
IV.3.3. Effets d'électrode anodique……..109
IV.3.3.Observations physiques des effluents avant et après traitement pour les deux types d'électrodes……...111
IV.4. Conclusion…….....112

CONCLUSION GENERALE……....**113**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Normes algérienne et françaises des rejets d'effluents industriels.....….**11**

Tableau I.2 : Représente les valeurs moyennes des différents paramètres analysés d'un Effluent laitier Laiterie « EDOUGH »Annaba.....**12**

Tableau I.3 : Valeurs moyennes des paramètres du lait produit par la laiterie fromagerie de tizi-Ouzou…….……**13**

Tableau I.4: Principaux types de traitements des émulsions huile/eau …….....**22**

Tableau II.1 : Caractéristiques de l'émulsion préparée ……**50**

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents laitiers……..…**50**

Tableau III. 1. Paramètres équationnels et coefficient de corrélation pour les isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Toth…….....**63**

Tableau III.2.Paramètres équationnelles et coefficients de corrélation pour les modèles cinétiques, pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich…….....**68**

Tableau IV.1. Paramètres cinétiques calculées et coefficient de corrélation pour pseudo- premier ordre, pseudo second ordre et le modèle d'Elovich pour l'adsorption de la matière organique sur hydroxyde d'aluminium en termes de DCO…….……**87**

Tableau IV.2. Paramètres constants et coefficient de corrélation pour les isothermes de Langmuir, Freundlich , Temkin et DR d'adsorption de la matière organique sur hydroxyde d'aluminium.....**89**

Tableau IV.3. Paramètres cinétiques calculées et coefficient de corrélation pour pseudo- premier ordre, pseudo second ordre et le modèle d'Elovich pour l'adsorption de la matière organique sur hydroxyde ferrique en termes de DCO.....……..……**103**

Tableau IV.4. Paramètres constants et coefficient de corrélation pour les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et DR d'adsorption de la matière organique sur hydroxyde ferrique.....**105**

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Classement des pays de l'arc méditerranéen quant au nombre d'entreprises laitières…….....**7**

Figure I.2. Les sources de la pollution par les rejets liquides de l'industrie laitière……..**9**

Figure. I.3 : Mécanisme de démulsification des émulsions huile/eau par un champ électrique externe ……..**26**

Figure I.4 : Schéma du principe de l'électrocoagulation…….**31**

Figure I.5 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'électrocoagulation……..**32**

Figure I.6: Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium…...…….**36**

Figure I.7: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium …….....**36**

Figure I.8 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer Trivalents**.....38**

Figure I.9: Fraction soluble des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH……**38**

Figure I.10 : Fraction soluble des hydroxydes de fer en fonction du pH…….....**39**

Figure I.11 : Diagramme de Pourbaix du fer …….....**39**

Figure 1.12 : Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution d'aluminium et de matière organique (acide fulvique) ……**40**

Figure II.1 : Dispositif expérimental d'électrocoagulation…….**52**

Figure.III.1. Effet de la densité du courant sur la DCO de l'émulsion d'huile de coupe (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)…….**55**

Figure.III.2. Isotherme d'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium pour les différentes densités de courants (C_0= 5%, t_{ec} = 30 min, pH=6-7, T = 20-22°C)…….**57**

Figure .III.3. Isotherme de Langmuir pour les différentes densités de courants (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)……...**58**

Figure.III.4. Isotherme de Freundlich pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)……..…...**59**
Figure.III.5. Isotherme de Temkin pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C) ……..…**60**

Figure.III.6. Isotherme Dubinin-Radushkevich pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)……..…...**61**
Figure.III.7. Isotherme TOTH pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)…….**62**
Figure.III.8. Comparaison des différents Isothermes d'adsorption avec les résultats expérimentaux Pour les différentes densités de courant. (a) 5mA/cm^2, (b) 20mA/cm^2, (c) 35mA/cm^2…….**64**
Figure.III.9. Modèle de cinétique Pseudo-premier ordre appliqué pour les différentes Densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)……....**65**
Figure.III.10. Modèle de cinétique Pseudo-second ordre appliqué pour les différentes densités de courant (C_0= 5% , pH= 6-7, T = 20-22°C)…….…..**66**
Figure.III.11. Modèle de cinétique d'Elovich appliqué pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH= 6-7, T = 20-22°C)… ……...**67**
Figure IV.1. Effet de la densité de courant sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO_5. (Tec = 15min, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C))……..……..…....**71**
Figure IV.2. Effet du pH initial sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)……**72**
Figure IV.3. Effet de la concentration en électrolyte sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, tec =15 min, pH=7.11, T = 20-22°C))……....**73**
Figure IV.4. Effet du temps de l'électrocoagulation sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C))……..**74**
Figure IV.5 Effet de la distance inter-électrodes de réduction de la turbidité, DCO et DBO5au condition optimales…….....**76**

Figure IV.6 Effet de la température sur le taux de réduction de la DCO aux conditions optimales……...**78**

Figure IV.7 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la turbidité……...**79**

Figure IV.8 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la DBO5……..**80**

Figure IV.9 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la DCO……**81**

Figure IV.10 Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le temps d'EC……..**82**

Figure IV.11. Spectre FTIR des flocs .……**83**

Figure IV.12. Modèle Cinétique Pseudo-premier de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO……...……...**84**

Figure IV.13 .Modèle Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO…….....**85**

Figure IV.14. Modèle d'Elovich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO……...**86**

Figure IV.15. L'isotherme de Langmuir de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en terme de DCO ……..**87**

Figure IV.16. L'isotherme de Freundlich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO……..**88**

Figure IV.17. Isotherme de Temkin de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO……...**89**

Figure IV18. Isotherme de DR de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO……...**90**

Figure IV.19. Effet du temps de l'électrocoagulation sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)……...…….**92**

Figure IV.20. Effet du pH initial sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, t_{ec} = 20 min, T = 20-22°C)…….**93**

Figure IV.21. Effet de la concentration en électrolyte sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, tec =20 min, pH=7.11, T = 20-22°C) ……....**94**

Figure IV.22. Effet de la densité de courant sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO_5. (tec = 20 min, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)……..…….……..**95**

Figure IV.23. Effet de la distance inter électrodes sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 aux conditions optimales……...……...**96**

Figure IV.24 Effet de la température sur le taux de réduction de la DCO ……....**97**

Figure IV.25. Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le Temps de d'électrolyse……..….**99**

Figure IV.26. Spectre FTIR des flocs ……...**100**

Figure III.27. Modèle Cinétique Pseudo-premier de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en terme de DCO…….**101**

Figure III.28. Le modèle Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO…….....**101**

Figure IV.29. Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO……**102**

Figure III.30. L'isotherme de Langmuir de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en terme de DCO ……**104**

Figure III.31. L'isotherme de Freundlich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO……**105**

Figure III.32. L'isotherme de Temkin de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO……...…….**106**

Figure IV.33. Isotherme de DR de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO…….**107**

Figure III.34. Effet de la nature d'électrode sur le taux d'élimination de la turbidité, DBO5 et DCO aux conditions optimales……...**108**

Figure III.35. Effet de la nature d'électrode sur la consommation d'énergie ……....**109**

Figure IV.36. Influence de l'électrode anodique sur l'abattement de la DCO……..**110**

Figure IV.37. Evolution du taux de réduction de la DCO en fonction de la nature d'électrode anodique…….……..**110**

Figure III.38 : Aspect d'effluent laitier avant et après traitement par électrocoagulation aux conditions optimales ……..……....**111**

LISTE D'ABREVIATIONS

Al	Aluminium	
C_0	Concentration massique de l'huile de coupe	%
Ce	Concentration en électrolyte (NaCl)	mg/l
COT	Carbone organique total	-
DBO	Demande biochimique en oxygène	mg/l
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/l
E	Energie consommée	(KWh/m^3)
EC	Electrocoagulation	-
i	Densité de courant	mA/cm^2
I	Intensité électrique	A
F	Constante de Faraday	96485,3 $C.mol^{-1}$
l	Litre	-
mg	Milligramme	-
min	Minute	-
mA	Milliampère	-
mS	Milli siémens	-
M	Masse molaire de l'ion	$g.mol^{-1}$
NTU	Néphélométrique Turbidite Unit	-
Q	Quantité	-
R	Rendement	(%)
KWh	Kilowatt heure	-
S	Surface	Cm^2
t	Temps	min
t_{ec}	Temps d'électrolyse	
U	Tension d'électrolyse	volt
V	Volume	m^3
P	Phosphore	-
Z	Nombre d'électrons	-
NTK	Azote Kjeldahl	-
MG	Matière Grasse.	-
NaCl	Chlorure de sodium	-
NaOH	Hydroxyde de sodium	-
HCl	Acide chlorhydrique	-

INTRODUCTION GENERALE

La lutte anti-pollution et l'amélioration de l'environnement urbain sont devenues au cours de ces dernières années, les priorités absolues des gouvernants, des urbanistes et des organisations non gouvernementales. Les liens étroits existants entre la santé publique, la pollution et la qualité de l'environnement, ont favorisé la prise de conscience aigüe et généralisée des risques environnementaux et sanitaires causés par les entreprises industrielles, surtout dans les pays en développement.

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.

L'électrocoagulation est une technologie à fort potentiel pour le traitement des eaux usées. 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.

C'est dans ce contexte que notre travail est proposé, il s'agit du traitement de polluants organiques en milieux aqueux par un procédé électrochimique. Pour ce faire, une optimisation des différents paramètres opératoires est proposée et par la suite une modélisation du procédé par des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption est également effectuée.

Afin de voir la performance de notre procédé de traitement, deux types d'effluents ont été testés. Le premier est un effluent huileux issu de l'industrie métallurgique et le second est un effluent laitier issu de l'industrie laitière.

Le premier effluent fait partie des fluides de coupe (émulsion huile dans eau), qui sont largement utilisés dans diverses opérations d'usinage des industries mécaniques et métallurgiques. Suite à leur remplacement périodique, les déchets organiques générés par ces fluides doivent être enlevés et traités. Ceci constitue un danger à l'environnement, car ces effluents sont très chargés en agents tensio-actifs, biocides et d'autres matières organiques.

Le deuxième effluent est un rejet de l'industrie laitière, qui est caractérisé par une grande demande chimique en oxygène (DCO), en raison de sa grande teneur en matière organique. Dans la plupart des cas, ces effluents ne sont pas traités et sont simplement jetés dans les rivières où ils contribuent à la pollution environnementale.

De ce fait, le traitement des effluents laitiers est donc d'une importance cruciale non seulement pour l'environnement, mais aussi dans le but de recycler l'eau pour une réutilisation dans les procédés industriels, pour ce faire, de nombreuses méthodes physico-chimiques et biologiques sont utilisées. Les processus physico-chimiques demeurent inutiles à cause du coût élevé des réactifs avec une faible réduction de la demande chimique en oxygène. En outre, les traitements chimiques pourraient induire une pollution secondaire due au fait que les additifs chimiques peuvent contaminer l'eau traitée.

Face à l'inefficacité de quelques procédés de traitement et le cout élevé des autres, les procédés électrochimique se présentent comme des technologies concurrentielles et intéressantes et, qui offrent beaucoup d'avantages (pas d'ajout de produit chimique, faible production de boue, séparation facile des flocs, consommation énergétique moindre et flexibilité d'utilisation).

Pour les deux effluents cités auparavant, un traitement par électrocoagulation a été réalisé en mode batch et avec des électrodes solubles d'aluminium et de fer. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur le rendement d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO5) et la turbidité a été évaluée.

Notre thèse s'articule en quatre chapitres :

- Le chapitre I rassemble quatre parties :
  - La 1ere partie présente une étude générale sur les effluents laitiers, leurs sources, composition, caractérisation et enfin les différentes méthodes appliquées pour traiter ce genre d'effluents. Et enfin, nous exposons quelques travaux de traitement électrochimique cités dans la littérature.
  - La 2éme partie donne une description générale sur les fluides de coupe, leur formulation, leur classification et en dernier lieu les différentes méthodes de traitement adoptées à ces fluides. Et enfin, nous exposons quelques travaux de traitement électrochimique cités dans la littérature.
  - La 3éme partie est consacrée à l'étude bibliographique du traitement des effluents industriels par électrocoagulation en mettant en évidence l'état de l'art de l'électrocoagulation et son histoire. Cette partie vise surtout à décrire l'ensemble des processus qui interviennent dans le procédé et les grandes conclusions de la littérature.
  - La 4éme partie est fondée sur la description générale des différentes isothermes d'adsorption et modèles cinétiques utilisés dans notre recherche.

- Le deuxième chapitre vise à décrire les méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans ce travail, ainsi que les principales caractéristiques physiques et chimiques des effluents étudiés.

- Le troisième chapitre traite les résultats obtenus, sur la modélisation du traitement électrochimique d'une émulsion d'huile de coupe. Un traitement par électrocoagulation était effectué sur une émulsion modèle à différentes intensités de courant. Les résultats obtenus ont été modélisés par des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption pour prédire l'adsorption des gouttelettes huileuses sur l'hydroxyde d'aluminium.

- Le quatrième chapitre est fondé sur deux parties :
  - La première partie est consacrée au traitement électrochimique d'un effluent laitier riche en matière organique en utilisant des électrodes d'aluminium. Pour étudier la performance du procédé l'effet des différents paramètres opératoires et une étude sur la consommation énergétique sera élaborée. Une caractérisation par FTIR des flocs sera évaluée et enfin nous terminons par la prédiction des résultats expérimentaux obtenus par des modèles cinétiques et une étude d'adsorption.
  - La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'efficacité de traitement électrochimique en présence d'électrodes en fer, une optimisation des paramètres de fonctionnement ainsi qu'une étude de consommation d'énergie sera établie. Nous passons par la suite à une étude de modélisation et nous terminons par une comparaison entre les résultats obtenus pour les deux types d'électrodes.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et les perspectives pour l'amélioration du procédé.

I.1. Introduction

Les eaux résiduaires industrielles sont issues des processus de fabrication (utilisation de solvants, réactions chimiques, nettoyage des matériaux, etc.). Bien qu'une grande partie des eaux résiduaires industrielles soit désormais traitée par les stations d'épuration ou sur le site industriel lui-même, les polluants non éliminés sont rejetés dans le milieu naturel. 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 couteux 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.

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 générées. 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 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. 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.

Cette thèse vise à mieux comprendre les mécanismes d'élimination des polluants en milieux aqueux 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 avec deux types d'effluents.

Afin de tester l'influence des mélanges complexes sur le traitement par électrocoagulation, notre choix s'est porté sur deux types de polluants. Le premier effluent testé fut prélevé au sein d'une entreprise de production laitière qui fabrique du lait pur et qui donc rejette des effluents chargés en composants organique, et le second est un fluide de coupe (émulsion huile dans

eau). Ces fluides sont largement utilisés dans les industries mécaniques et métallurgiques pour remplir plusieurs fonctions dans diverses opérations d'usinage.

I.2. Effluents laitiers

I.2.1. Introduction

Les industries agro-alimentaires produisent d'importantes quantités d'effluents dont la principale caractéristique est leur charge en matières organiques, notamment solubles. Ces substances sont souvent non toxiques en soi pour la vie, biodégradables et recyclables par certains organismes, toutefois, leur déversement massif dans l'environnement et notamment les eaux continentales provoque un déséquilibre grave du milieu, avec un appauvrissement des eaux en oxygène, préjudiciable à la vie animale. L'oxygène dissous est en effet consommé par la dégradation des matières organiques, celles rejetées et celles résultant de la prolifération de végétaux due aux apports d'azote et de phosphore (phénomène d'eutrophisation).

La pollution organique générée par le secteur agro-alimentaire est estimée à environ 900 tonnes par jour de matière oxydable, ce qui représente 45% de cette pollution rejetée par le secteur industriel. Le rejet de ces effluents dans le milieu est de moins en moins accepté et la réglementation, imposant l'épuration ou l'acquittement de redevances, tend à se renforcer.

Le lait de consommation en Algérie est du lait reconstitué et il est obtenu principalement du lait écrémé en poudre importé. Sa production s'élève à 859 206 t/an, alors que celle des produits laitiers (fromage, beurre et crème fraîche) à 52 024 t/an. Toute la production est destinée à la consommation interne [1**].**

Comme la plupart des entreprises du secteur agroalimentaire, les industries laitières consomment quotidiennement de grandes quantités d'eau au cours de leurs processus, tout particulièrement dans le but de maintenir les conditions hygiéniques et sanitaires exigées.

De ce fait, la quantité totale d'eau consommée lors du processus peut dépasser de plusieurs fois l'équivalent du volume de lait traité. Cette consommation se situe habituellement entre 1,3 et 3,2 l d'eau/kg de lait reçu, des valeurs aussi élevées que 10 l d'eau/kg de lait reçu pouvant être atteintes [1**]**. Il est cependant possible d'optimiser cette consommation et d'atteindre des valeurs de 0,8 à 1,0 l d'eau/kg de lait reçu via des équipements avancés et une manipulation appropriée. Il faut signaler que la plus grande consommation d'eau a lieu dans les opérations auxiliaires, notamment lors du nettoyage et de la désinfection où sont consommés de 25 à 40 % du total [1**]**.

Le problème environnemental le plus important de l'industrie laitière est celui de la génération d'eaux résiduaires, tant en raison de leur volume qu'en raison de la charge polluante

associée (essentiellement organique). Pour ce qui est du volume d'eaux résiduaires généré par une entreprise laitière, les valeurs peuvent se situer entre 2 et 6 l/l de lait traité [1**]**. Les eaux résiduaires générées dans une entreprise laitière peuvent être classées suivant deux sources de génération : processus et nettoyage, et refroidissement. Il a été estimé que 90 % de la DCO des eaux résiduaires d'une industrie laitière sont attribuables aux composants du lait et que seulement 10 % le sont aux impuretés étrangères à celui-ci [1**]**.

Compte tenu de l'impact environnemental de cet effluent, ce chapitre donne un aperçu général sur les différentes caractéristiques des effluents laitiers, ainsi que les différents procédés de traitement applicables pour ces effluents**.**

I.2.2. Situation de l'industrie laitière dans les pays méditerranéens

Le secteur agroalimentaire représente, dans les pays de l'arc méditerranéen, entre 10 et 20 % approximativement de la totalité du secteur industriel. A l'examen de la Figure I.1, on peut voir que l'Algérie est le seul pays à se situer au-dessous de ce rang avec seulement 2 % et, au-dessus, l'Égypte, avec 31 %. Il existe à peu près 100 000 entreprises agroalimentaires dont la répartition entre les différents pays méditerranéens varie énormément en raison des différences de population et de niveau de développement industriel [1**]**.

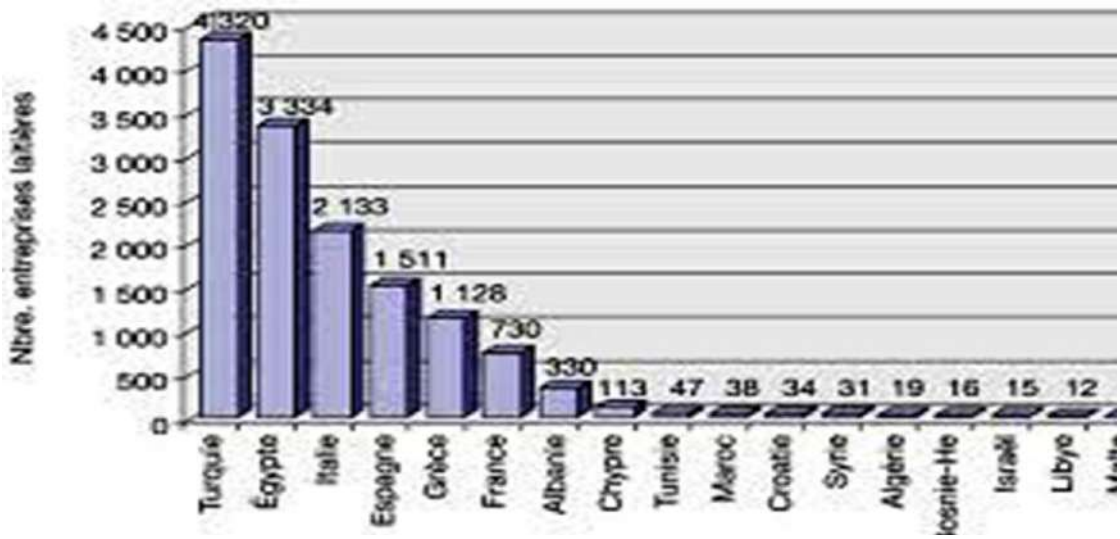


Figure I.1. Classement des pays de l'arc méditerranéen quant au nombre d'entreprises laitières [1**]**

En Algérie, le secteur agroalimentaire ne représente que 2 % de l'industrie globale, c'est-à-dire 96 entreprises. Le sous-secteur laitier représente 20 %, avec un total de 19 entreprises qui donnent du travail à un total de 19 000 travailleurs. Ces entreprises appartiennent au groupe industriel public Giplait (Groupe Industriel pour la Production de Lait) qui maîtrise la plus grande partie de la production de lait pasteurisé destiné à la consommation directe. Le nombre de travailleurs est supérieur à 250 dans 70 % de ces installations, alors que dans le reste il oscille entre 100 et 250 [1**]**.

L'Algérie est un pays nettement importateur; il ne produit en effet que 40 % des produits laitiers dont il a besoin. Une des causes principales de la faiblesse du secteur laitier est le développement limité du réseau d'approvisionnement en lait frais issu des fermes. Malgré les subventions à la vente de lait aux installations de production industrielle, seulement 7 % du lait produit dans les fermes est destiné à cette fin, le reste est autoconsommé dans les fermes ou vendu directement au consommateur à des prix plus élevés que ceux fixés par le gouvernement.

I.2.3. Sources de la pollution de l'industrie laitière

Les effluents globaux de l'industrie laitière sont principalement constitués des eaux de pré-rinçage, inter rinçage et rinçage des opérations de nettoyage en place (50 à 90 du volume total) ainsi que des pertes en produits laitiers (1-3% du lait transformé) [2**]**.

Pour une laiterie traitant 1 million de litres de lait/jour, les pertes dans les eaux de « pousse » et de pré-rincage sont évaluées à 20000L de lait [2].

Les principales caractéristiques de ces effluents sont leur variabilité en relation avec les caractéristiques du lait (mode d'élevage, saison), le type de transformation réalisé, la taille de l'usine, la technologie mise en place pour le nettoyage (volume, produits utilisées). De plus, au sein d'une même usine on observe des fluctuations quantitatives saisonnières liées à la collecte de lait, et qualitative journalière en relation avec les rejets périodique des eaux de pré-rinçage et des solutions de nettoyage(acide- base) provenant des différents ateliers[2].

La Figure I.2 présente les différentes sources de pollution générée par la production laitières.

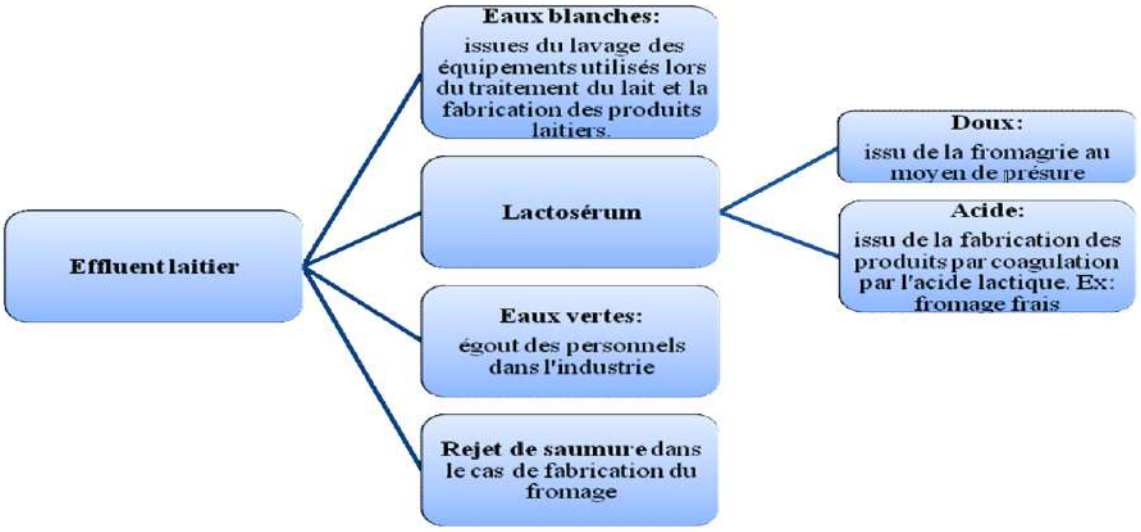


Figure I.2. Les sources de la pollution par les rejets liquides de l'industrie laitière [3**]**

On peut voir clairement que les effluents issus de la production laitière sont constitués d'un mélange d'eaux usées provenant de différents postes d'activité du site dont on distingue :

- Les eaux blanches **:** elles proviennent du nettoyage des équipements de traitement en contact avec le lait, il peut s'agir soit du lavage des équipements relatifs à la collecte du lait(machine à traite, cuve de réfrigération du lait, stockage de lait impropre à la consommation), soit du lavage du matériel et des locaux mobilisées par l'activité fromagère. Des rejets accidentels de lait peuvent se produire. L'essentiel de la charge polluante provient du volume résiduel de lait présent dans les canalisations des installations avant le nettoyage de ces derniers.
- Les eaux vertes : les eaux vertes sont les effluents issus du lavage du sol et les murs de la salle de traite. Il peut s'y ajouter les eaux de nettoyage d'une partie de l'aire d'attente. Souillée pendant le traitement par déjection des animaux.
- Les eaux brunes **:** elles proviennent du ruissellement des déjections (urines et fèces) diluées par les eaux pluviales, sur les air es d'exercice extérieures bétonnées non couvertes et, le cas échéant, les jus des silos en alimentation en libre-service.
- Le Lactosérum : le lactosérum est un résidu des processus de transformation du lait en fromage (sous- produit du caillage du lait). Compte tenu de sa concentration élevée en DCO (- 7 g DCO.L^{-1}), il représente la majeure partie de la charge polluante émise (80

à 85%) [1**]**. Les grandes entreprises fromagères sont équipées pour valoriser le lactosérum qui contient le tiers de la matière grasse du lait, en produits divers (concentrés, poudres, fromages). Ces technologies ne sont toutefois rentables que pour des quantités importantes de lactosérum, dont le recyclage dans l'alimentation animale reste la valorisation la plus répandue pour les fromageries fermières [4**]**. Une enquête menée par le Centre Fromager de Carmejane dans la région PACA [5**]** révèle que 45% des exploitations traitent le lactosérum conjointement aux eaux blanches. Une étude similaire présentée par la Station Expérimentale Caprine du Pradel montre que le lactosérum n'est, en général, ni collecté ni traité séparément des autres effluents [6**]**.

I.2.4. Les rejets de la filière laitière face à la réglementation

La multiplicité de situations de rejets rencontrés dans la filière lait amène à considérer deux principaux cas :

- La production d'eaux résiduaires industrielles, qui dans la plupart des cas rejoignent les réseaux habituels de traitement des eaux usées urbaines en station d'épuration.
- Les rejets d'eaux blanches en milieu rural, cas dans lequel compte tenu de la dispersion géographique des fermes d'élevages, le regroupement des effluents sur une STEP n'es pas envisageable et des solutions spécifiques doivent être proposées en réponse à des critères locaux de respect du milieu récepteur.

Les normes applicables aux rejets des eaux usées industrielles sont de plus en plus strictes La réglementation algérienne sur la pollution des eaux qui fixe les conditions du rejet et leur traitement est régie par le décret N°26 du 23 avril 2006 et l'arrêté N°08 qui correspond au limites des rejets pour les secteurs industriels [7**].**

Le Tableau I.1 présentes les normes algérienne et française indiquant ainsi que les rejets ne doivent pas contenir de substances de nature à favoriser la manifestation d'odeurs, que leur pH doit être compris entre 5,5 et 8,5 et leur température inférieure à 30°C.

Tableau I.1 Normes algérienne et française des rejets d'effluents industriels [8**]**

Paramètres	Unités	Normes Algériennes limite des rejets	Normes françaises limite des rejets
Couleur	/	/	/
pH	/	6.5 – 8.5	6 – 9
Conductivité électrique	(ms/cm)	/	/
DBO5	mgO_2/l	35	<25
DCO	mgO_2/l	120	<125
Turbidité	NTU		
MES	mg/l	35	<50
Huile et graisse	/	20	<10
Azote total	/	30	<10
Phosphore total	/	10	0,4 – 5

I.2.5. Caractéristiques des effluents laitiers

Dans la composition du lait on trouve, outre l'eau, des graisses, des protéines (tant en solution qu'en suspension), des sucres et des sels minéraux. Les produits laitiers, outre les éléments qui composent le lait, peuvent contenir du sucre, du sel, des colorants, des stabilisateurs, etc., suivant la nature et le type de produit ainsi que le type de technologie de production employé. Tous ces composants se retrouvent dans les eaux résiduaires en quantité plus ou moins grande, ceci est dû à la dissolution ou à l'entraînement de ces éléments par les eaux de nettoyage.

En général, les effluents liquides d'une industrie laitière présentent les caractéristiques suivantes [1**]**:

- Haute teneur en matière organique, en raison de la présence de composants du lait. La DCO moyenne des eaux résiduaires d'une industrie laitière se situe entre 1 000 et 6 000 mg DBO/l.
- Huiles et graisses, à cause de la graisse du lait et d'autres produits laitiers, comme c'est le cas des eaux de lavage du babeurre.
- Niveaux élevés d'azote et de phosphore, issus principalement des produits de nettoyage et de désinfection.

- Variations importantes du pH, rejets de solutions acides et basiques. Issus surtout des opérations de nettoyage et pouvant osciller entre des valeurs allant d'un pH 2 à 11.
- Conductivité élevée (tout particulièrement dans les entreprises productrices de fromage à cause du rejet de chlorure sodique issu du salage).
- Variations de température (en prenant en considération les eaux de refroidissement).

Les pertes de lait, qui peuvent atteindre de 0,5 à 2,5 % de la quantité de lait reçu ou dans les cas les plus défavorables jusqu'à 3-4%, constituent un apport considérable à la charge polluante de l'effluent final. Un litre de lait entier équivaut à une DBO5 de 110 000 mgO_2/l et à une DCO de 210 000 mgO_2/l [1**]**.

Le Tableau I.2 regroupe les valeurs moyennes d'un effluent laitier issu d'une unité située dans l'est Algérien.

Tableau I.2.Valeurs moyennes des différents paramètres analysés d'un effluent laitier issu de la laiterie d'Edough à Annaba [9**]**

Paramètres	Unités	Plage
pH	-	2.3 - 12.8
Conductivité	µS/cm	1138 - 1619
Turbidité	NTU	948 - 1874
MES	mg/l	260 - 637
DCO	mg/l	1720 - 2780
DBO5	mg/l	824 - 1340
N-NTK	mg/l	92 - 227
P-PT	mg/l	17 - 47
CF	UFC/mL	$112 \times 10^4 - 187 \times 10^4$
SF	UFC/mL	$126 \times 10^3 - 120 \times 10^4$

La composition des effluents laitiers est très variable à cause de la diversité des produits laitiers produits (lait, yaourt, fromage, beurre et crème….). Les produits retrouvés dans les effluents proviennent de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux...) et des produits de lavage ou d'hygiénisation (bactéricides, antiseptiques, soude, acides phosphorique

et nitrique...). À titre d'exemple, les Tableaux I.2 et I.3 donnent la variabilité de la composition des effluents.

Selon les caractéristiques de la différente origine d'effluents, on constate que la charge polluante est très élevée par rapport à d'autres industries. La composition de ces effluents s'apparente à celle du lait plus ou moins dilué. Le rapport DCO/DBO5 est proche de 2, ce qui montre que la matière organique et moyennement biodégradable.

Les valeurs de DCO, DBO5 montrent que l'effluent présente une très forte charge organique avec une DCO et une DBO5 respectivement égale à 2850 mg/L et 1400 mg/L.

Si l'on considère que la DBO5 moyenne des effluents domestiques est de 300 mg/L, il apparaît que les effluents laitiers sont environ 5 fois plus concentrés.

Si l'on se réfère aux valeurs de DC0 et de DBO5 du lait entier produit par la laiterie concernée évaluées respectivement à 133 g/l et 76 g/l, on peut également considérer que l'eau usée de la laiterie représente du lait dilué 45 fois environ.

Tableau I.3. Valeurs moyennes des paramètres du lait produit par la laiterie fromagerie de Tizi-Ouzou [10**]**

pH	DBO5 (g/l)	DCO (g/l)	$NH^{+}4$(mg/l)	NO^{-}_{3} (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)
7,4	76.00	133.00	62.71	408.85	435.71

I.2.6. Procédés de traitement des effluents laitiers

Les eaux usées de l'industrie laitière sont essentiellement composées de matière organique carbonée présente sous forme soluble (concentrations élevées en lactose, acides aminés, petits peptides...).Compte tenu de leur excellente biodégradabilité, les procédés de dépollution par voie biologique occupent une place prédominante dans le traitement des eaux usées issues de l'industrie laitière.

Les procédés physico-chimiques en traitement complet des eaux usées laitières ne permettent qu'une épuration très médiocre car ils n'assurent essentiellement que l'élimination des matières en suspension et très peu celle des composés solubles. En conséquence, ils sont généralement utilisés comme prétraitement des effluents en tête d'un dispositif d'épandage ou d'une station d'épuration biologique.

En fonction du procédé de dépollution retenu, les prétraitements peuvent inclure : un dégrillage, un dessablage, un dégraissage et un bassin tampon avec régulation du pH. La mise

en place d'une décantation primaire n'est pas recommandée compte tenu de la faible concentration en MES des effluents laitiers et du risque de départ en fermentation.

Les procédés de prétraitement décrits ici sont applicables aux effluents laitiers mais leur utilisation n'est pas systématique et dépend des caractéristiques de l'effluent à traiter et du procédé de traitement choisi.

I.2.6.1. Traitement physicochimique

C'est une séparation physique, liquide-solide, dont l'objectif est de retenir le maximum de matières en suspension présentes dans les eaux usées.

Les matières en suspension que l'on peut habituellement éliminer par décantation font l'objet classique du traitement primaire. La clarification globale des rejets nécessite l'élimination complémentaire de la pollution particulaire, colloïdale ou finement dispersée, qui peut être obtenue moyennant l'utilisation de réactifs chimiques lors d'un traitement par voie physico-chimique qui implique la mise en œuvre d'une coagulation-floculation en amont d'une séparation solide-liquide par décantation ou flottation. Certains types de stations ne comportent pas de traitement primaire [11**]**.

I.2.6.1.1. Coagulation – floculation

Le mot coagulation vient du Latin Coagulare qui signifie «aggloméré». En tant que processus unitaire du traitement de l'eau, la coagulation résulte de l'addition de réactifs chimiques dans une dispersion aqueuse, afin d'assembler en agrégats plus gros, les fines particules dispersées. Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après floculation, par d'autres procédés tels que la décantation ou la filtration.

La floculation est considérée ici comme processus distinct qui a lieu en fin de coagulation. Elle consiste à favoriser la croissance de flocs macroscopiques avec ou sans utilisation d'additifs tels les adjuvants de floculation.

Donc la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique (coagulant) et la floculation est l'agglomération de ces particules déchargées en microflocs [12**]**.

I.2.6.1.1.1. Principes de base de la coagulation

Fondamentalement, la coagulation implique l'élimination des particules colloïdales, c'est-à-dire les particules en suspension qui, sur la base de leurs dimensions moyennes de 5 à 200 nm sont considérées comme colloïdales. Les particules colloïdales confèrent à l'eau des propriétés indésirables, telles que [12**]**:

a. la turbidité, qui est causée le plus souvent des minéraux argileux sur les quels des substances organiques peuvent éventuellement être adsorbées. Ces substances sont de grandes dimensions colloïdales, comprises entre 0,2 et 10 μm.

b. la coloration des eaux naturelles, excepté pour les hydroxydes colloïdaux métalliques, qui est généralement causée par des substances organiques (C'est à dire les acides humiques et fulviques de poids moléculaires compris entre 800 et 50000 unités).

c. les composés organiques complexes incorporés à l'eau suite au déversement d'eaux usées industrielles, peuvent être considérés, par leur comportement, comme colloïdaux. Ceci est aussi le cas pour les colorants.

d. les bactéries peuvent être considérées comme des colloïdes, de la même manière que les virus et les microalgues. Bien que leur élimination par coagulation soit possible.

e. les détergents, en raison de leurs propriétés émulsifiantes, adhérent aux particules hydrophobes, les rendant ainsi hydrophiles, et donc plus difficiles à éliminer par traitement.

I.2.6.1.1.2. Processus de floculation

Lors du processus de floculation, les fines particules dispersées sont combinées en agglomérats plus gros qui peuvent être éliminés par un processus subséquent tel que la décantation ou la filtration.

La floculation est déterminée par le contact entre particules qui conduit à la croissance de la taille et à la diminution en nombre des particules en solution [12**]**. Donc la floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules, qui sont provoqués par la différence de vitesse entre ces particules. Cette différence de vitesse peut être imputable :

- Au mouvement brownien des particules (floculation précinétique).
- Au déplacement d'une partie du fluide (floculation orthocinétique).
- Floculation macroscopique [11**]**.

I.2.6.1.2. Décantation

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente des matières en suspension (MES) et de colloïdes. La décantation a pour but d'éliminer les particules en suspension dont la densité est Supérieure à celle de l'eau, ces particules s'accumulent au fond du bassin de décantation qu'on extrait périodiquement. L'eau clarifiée, située près de la surface, est dirigée vers l'unité de filtration [11**]**.

I.2.6.1.2.1.Types de décanteurs

Les décanteurs sont des bassins parcourus par les eaux résiduaires, et dans lesquels la vitesse de circulation des eaux est réduite à un point tel que les matières decantables puissent se déposer au fond sous forme de boues [13,14]. Pour les eaux résiduaires industrielles, la capacité du bassin est déterminée soit d'après la durée d'épuration nécessaire (temps de séjour des eaux résiduaires dans le bassin), fixée d'après l'expérience ou par des essais en fonction de la capacité du bassin de décantation (m^3), soit d'après la vitesse ascensionnelle ou de décantation des plus fines particules déterminée à partir du calcul de la surface du bassin de décantation. Les boues sont recueillies à la partie inferieure puis évacuées périodiquement par raclage continue, si leur volume est important.

I.2.6.1.3. Flottation

Par opposition à la décantation, la flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle de l'eau :

- Si cette différence de masse volumique est naturellement suffisante pour une séparation, cette flottation est dite naturelle.
- La flottation est dite assistée si elle met en œuvre des moyens extérieurs pour améliorer la séparation de particules naturellement flottables (en provoquant une turbulence de façon à séparer les particules lourdes, minérales ou organiques, agglomérées avec les graisses).
- La flottation est dite provoquée lorsque la masse volumique de la particule, à l'origine supérieure à celle du liquide est artificiellement réduite. Elle tire profit de l'aptitude qu'ont certaines particules solides (ou liquides) à s'unir a des bulles de gaz (air en général). Le gaz produit une fixation de fines bulles d'air sur les matières en Suspension. Pour cela, on abaisse la tension superficielle de l'eau par l'addition de produits mouillants, qu'on appelle agents mouillants [15**]**. La turbulence et la formation de tourbillons, dans le bassin de flottation, peuvent être atténuées dans une grande mesure par l'installation de lamelles. Aussi pour

l'aération, de nombreuses installations de flottation comprennent, interpose avant l'appareil de flottation proprement dit, un générateur de mousse, dans lequel l'eau Résiduaire est additionnée d'air et de produits moussants [16**]**.

I.2.6.2.Traitement électrochimique des effluents laitiers

Les technologies électrochimiques sont connues depuis longtemps, en particulier l'électro-oxydation, l'électrocoagulation et l'électroflottation, qui ont été employées par plusieurs chercheurs dans différents domaines de traitement des effluents liquides [17].

L'électroflottation constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Ce procédé réalise une séparation liquide-solide par flottation des flocs par ascension des microbulles d'hydrogène et dans une moindre part de microbulles d'oxygène produites par l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées. L'électroflottation a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé [18].

L'électrocoagulation peut ainsi représenter une alternative au traitement physicochimique des eaux usées. Elle procède par la dissolution d'une électrode sous l'effet d'un courant électrique qui libère in situ des ions capables de coaguler-floculer des colloïdes en suspension. Cette technique ne nécessite pas ou peu d'ajout de produits chimiques coûteux et limite le volume de boues. Les flocs formés sont éliminés généralement par décantation, flottation ou filtration. Dans la plupart des applications de l'électrocoagulation, les électrodes utilisées sont en fer et en aluminium à cause de leurs faibles prix et des valences élevées des cations qu'elles produisent. En effet, les avantages de l'électrocoagulation incluent la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sélectivité, la flexibilité et l'efficacité du coût [18].

Il faut souligner que le procédé d'électrocoagulation est les plus utilisé dans le traitement des polluants organiques en raison des avantages techniques qu'il présente.

Dans ce qui suit, on présente une synthèse des travaux qui ont été consacrés à l'électrocoagulation des effluents laitiers.

D. Sharma. [19**]** a étudié l'enlèvement de la DCO et de la graisse des effluents laitiers par électrocoagulation (EC) en évaluant les différents paramètres expérimentaux. Il a trouvé que le rendement de la DCO a atteint 87 % aux conditions optimales suivantes : intensité du courant de 3A, pH de 9 et le temps d'électrolyse 75 min, l'énergie consommée était 112,9 kWh / kg.

Tchamango et al. [20] ont examiné l'efficacité du traitement électrolytique des effluents laitiers. Les expériences ont été menées par des électrodes solubles d'aluminium. Les résultats obtenus ont montré une réduction de 61% DCO, 89% phosphore, 81% azote total et 100%

turbidité. Ces résultats ont été comparés à la coagulation chimique en utilisant des sulfates d'aluminium ; ils ont prouvé que l'électrocoagulation est une technique plus performante comparée à la coagulation chimique du fait que la masse de l'anode de l'aluminium dissous pendant le traitement est plus faible par rapport à la quantité du sel d'aluminium utilisé dans la coagulation chimique.

Bensadok et al. [21] ont utilisé des électrodes combinées d'aluminium et Ti/Pt pour le traitement des effluents laitiers. Les résultats expérimentaux ont révélé que les efficacités d'élimination de la turbidité, de la DCO et du phosphate, dépendent de la nature du matériau des électrodes ; l'efficacité d'élimination de la DCO, du phosphate et de la turbidité atteint respectivement 80, 59 et 96%.

Kushwaha et al. [22] ont étudié la simulation d'un procédé électrochimique de traitement des effluents laitiers en utilisant l'électrode de fer, pour optimiser les facteurs pour une meilleure élimination de la DCO ; l'efficacité d'élimination de la DCO optimale a été estimée à 70 %.

Trompette et al. [23] ont étudié l'influence de certains électrolytes de support sur l'oxydation de l'électrode en aluminium et la variation du pH au cours de l'électrocoagulation d'un échantillon de lait entier. Les résultats indiquent que l'électrocoagulation peut être réalisée à potentiel bas même en présence d'ions sulfate lorsque le $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ rapport est de l'ordre ou supérieur à 10/1.

Bazrafshan et al. [24] ont étudié les effets des paramètres de fonctionnement tels que la tension appliquée, nombre d'électrodes, et le temps de réaction sur un effluent laitier naturel en utilisant le procédé d'électrocoagulation. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées en présence de chlorure de potassium comme électrolyte. Ils ont démontré que l'efficacité d'élimination de la DCO, DBO 5, TSS a augmenté avec l'augmentation de la tension appliquée et la durée de réaction. Les résultats indiquent que l'électrocoagulation est efficace et capable de réduire 98,84% de la DCO, 97,95% DBO5, 97,75% TSS et plus de 99,9% pour les indicateurs bactériens et ce à 60 V pendant 60 min. Les expériences ont démontré l'efficacité des techniques d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées laitières.

Valentea et al. [25] ont utilisé l'électrocoagulation pour réduire la demande chimique en oxygène d'un effluent d'industrie laitière. Les effets des paramètres de fonctionnement ont été évalués, et un modèle basé sur le réseau artificiel de neurones a été construit pour modéliser la demande chimique en oxygène après traitement par électrocoagulation.

Una et al. [26] ont étudié le traitement de lactosérum des eaux usées de fromagerie en utilisant un réacteur d'électrocoagulation continu unique. Une anode en fer horizontale a été

utilisée dans le mode continu. Un modèle empirique, en termes de facteurs opérationnels et efficaces, tels que la densité de courant, le pH et le temps de rétention, a été développé en utilisant une méthodologie expérimentale. Ils ont trouvé qu'une concentration initiale de la DCO de 15500 mg/L a été réduite à 2112 mg/L avec un rendement d'élimination de 86,4%. Ils ont conclu que l'électrocoagulation peut être appliquée avec succès pour le traitement des eaux usées de fromagerie.

Una et al. [27**]** ont également étudié le traitement des eaux usées tendues (condensées) de yogourt en utilisant un réacteur d'électrocoagulation en présence d'électrodes en fer. Il a été observé à partir de leurs expériences que la meilleure efficacité de traitement a été observée à un pH initial de l'eau usée (pH 4,53) et le polyélectrolyte cationique a montré de meilleures performances que le polyélectrolyte anionique. La meilleure efficacité d'élimination de DCO était de 84% après 90 min de traitement et l'addition de 0,75g/l de polyélectrolyte cationique.

Kushwaha et al. [28**]** ont étudié le traitement des eaux de laiterie simulée (SDW) par le procédé (EC) électrochimique en utilisant des électrodes de fer. Ils ont trouvé une efficacité optimale de la DCO de l'ordre de 70%. Ils ont conclu que le mécanisme d'élimination de la DCO par CE semble être une combinaison d'électrocoagulation, électro-flottation et électro-oxydation.

Kuokkanena et al. [29**]** ont employé le procédé d'électrocoagulation dans l'élimination du phosphate des eaux usées laitières synthétiques et des eaux usées naturelles contenant du phosphate. Leurs résultats ont montré des taux d'élimination de phosphate optimal de 79% et de 93% en 30 min et 60 min, pour les effluents laitiers.

Valente et al. [30**]** ont utilisé des électrodes de fer lors d'un traitement par électrocoagulation (CE) des eaux usées d'une production laitière. L'effet des différents paramètres de fonctionnement a été étudié. L'optimisation des paramètres en présence d'électrodes de fer a montré que l'application de courant électrique pendant 15 minutes, un échantillon initial pH proche de la neutralité (pH 7,0) et une densité de courant de 50 A/m^2 a entraîné une réduction significative de la DCO de 58%; élimination de la turbidité, les matières en suspension et les matières volatiles en suspension par 95%, ils ont conclu que les conséquences négatives d'électrode de fer utilisés étaient l'apparition d'une couleur indésirable et l' augmentation de la proportion de matières solides dissoutes dans l'effluent traité.

Kushwaha et al. [31**]** ont rapporté les résultats de traitement électrochimique des eaux de laiterie synthétique en utilisant des électrodes d'aluminium. La méthodologie de surface de réponses a été utilisée pour concevoir les expériences. La DCO optimale était estimée à 70,91% et l'énergie spécifique consommée était de 1,32 kWh/kg DCO éliminée.

Şengila et al. [32**]** ont étudié élimination de la DCO et l'huile-graisse des eaux de laiterie en utilisant un courant continu (DC) dans le processus d'électrocoagulation directe (CE). Dans les CE des eaux usées de laiterie, les effets du pH initial, le temps d'électrolyse, la concentration initiale de la DCO, la conductivité et la densité de courant ont été examinés. L'huile-graisse et la DCO dans la phase aqueuse ont été efficacement éliminés lorsque le fer est utilisé comme anode sacrificielle. Leurs résultats expérimentaux ont révélé que la DCO et l'huile de graisse en phase aqueuse ont été efficacement éliminés avec des rendements globaux d'enlèvement de l'ordre de 98 et 99%, respectivement.

Yavuz et al. [33**]** ont étudié le traitement électrochimique des eaux usées de l'industrie laitière en utilisant un système d'électrodes combinées constituées du fer et d'aluminium comme électrodes sacrificielles. Ils ont conclu que les meilleures conditions expérimentales obtenues dans les études électrochimiques sont les suivantes: densité de courant de 15 mA/cm^2, pH naturel, sans addition de support d'électrolyte, avec une réduction de DCO de 79,2%.Selon leurs résultats, 20 min électrolyse est suffisant, puisque des variations insignifiantes dans la DCO ont été observées après ce temps.

Smoczynski et al. [34**]** ont comparé l'efficacité de l'élimination des polluants des eaux usées laitières synthétique par électrocoagulation en présence d'électrodes d'aluminium et du fer. Les résultats des mesures gravimétriques sur les électrodes ont démontré que la consommation de doses théoriques d'Al est sensiblement inférieure à celles produites par l'électrode de pesage.

I.3. Fluides de coupe

I.3.1. Introduction

Dans l'industrie mécanique et métallurgique, l'usinage des métaux est réalisé sur des machines-outils. Ce type d'opérations, qui mettent en contact de manière dynamique une pièce métallique et un outil, conduit à d'importants phénomènes de frottements qui se traduisent par une élévation de température et une usure de l'outil de coupe.

Afin de limiter ces phénomènes, les industries de transformation des métaux ont recours aux fluides de coupe, pour remplir plusieurs fonctions [35,36]: refroidir l'outil de coupe et la pièce à usiner, lubrifier l'interface copeau-outil afin de réduire les frottements, éliminer les copeaux et les impuretés pour limiter les risques de détérioration de la surface usinée des pièces et, protéger de la corrosion les pièces usinées ainsi que l'outil de coupe.

La diversité des opérations d'usinage et la grande variété des métaux à usiner nécessitent une gamme très large de fluide de coupe. De ce fait, on distingue deux catégories principales de

fluides de coupe [37] : les fluides de coupe entiers (produits anhydres, généralement sans eau) et les fluides de coupe aqueux (produits concentrés et utilisés à des faibles concentrations dans l'eau).

Les huiles sont donc remplacées périodiquement et les déchets organiques générés doivent être enlevés et traités. Ceci constitue un danger à l'environnement, car ces effluents sont très chargés en agents tensio-actifs et d'autres matières organiques.

Compte tenu de l'impact environnemental de ces rejets, on donne dans cette partie un aperçu général sur les huiles de coupe, leurs classification, et enfin les méthodes de traitement adopté pour ce type de rejets.

I.3.2. Classification des fluides de coupe aqueux

Les fluides de coupe aqueux sont obtenus après dispersion dans l'eau de produits concentrés de formulations complexes (huile minérale, agents émulgateurs, inhibiteurs de corrosion, additifs divers). Ces produits, émulsifiables en toutes proportions avec l'eau, sont couramment utilisés à des concentrations variant de 1 à 10 % pour 90 à 99 % d'eau [38]. Selon la nature et la proportion relative des produits concentrés de départ, on distingue trois types de fluides de coupe aqueux [39,40]: huiles hydrosolubles, fluides semi-synthétiques et fluides synthétiques**.**

Le concentré d'un fluide de coupe aqueux a une formulation très complexe comportant une dizaine de produits, chacun a un rôle précis [38].

I.3.3. Procédés de traitement des émulsions stabilisées

Les émulsions sont fréquemment tout à fait persistantes dans l'environnement et résistent à la décomposition de leurs constituants originaux : huile et eau. Selon la stabilité des émulsions, il peut être classifié comme : émulsions instables, stable et métastables.

La présence des huiles de coupe dans les eaux usées, même sous forme diluée, menace le milieu naturel par une nouvelle pollution. La demande chimique en oxygène (DCO) varie, selon le pourcentage d'huile, entre 30 et 200 g/l [36]. Ces fluides de coupe usés contiennent en outre des métaux (fer, Zinc, plomb etc.), à des concentrations allant jusqu'à 2 g/l et des biocides résiduels pouvant avoir un effet désastreux sur le milieu récepteur [36**]**. En raison de ces risques, le traitement de ce type d'effluent est nécessaire avant décharge. On distingue trois types principaux de traitements pour les émulsions huile-eau (Tableau I.4).

Les émulsions stabilisées ne peuvent pas être traitées par les procédés classiques de séparation utilisés pour les émulsions non stabilisées, à savoir : la décantation, la flottation, la centrifugation. Ceci est dû à plusieurs raisons, on peut citer entre autres:

- Les gouttelettes d'huile sont trop petites pour pouvoir se séparer par décantation.
- La présence des agents émulgateurs s'oppose à toute coalescence entre les gouttelettes d'huile du fait de l'existence d'une barrière électrique et stérique.

Tableau I.4 Principaux types de traitements des émulsions huile/eau [41]

Traitement primaire	Traitement secondaire	Traitement tertiaire
Séparation d'huile non miscible avec de l'eau qui flotte rapidement à la surface par : - Sédimentation. - Flottation. - Centrifugation.	Déstabilisation des émulsions huile-eau pour l'élimination des gouttelettes d'huile dispersées par : - Traitement chimique. - Coalescence de filtre. - Autres techniques.	Elimination des fines fractions d'huile soluble dispersée par : -Ultrafiltration. - Traitement biologique. - Adsorption sur charbon actif. - Autres techniques.

La démulsification des émulsions huile/eau, conduit à une parfaite séparation huile-eau. La phase huileuse, qui flotte à la surface en fin d'opération est exempte d'eau et peut être ensuite séparée par une simple décantation. La déstabilisation est due à différents mécanismes [41]:

- Suppression de la barrière électrique provenant des charges électriques portées par les gouttelettes d'huile pour favoriser l'efficacité des collisions, ce qui accélère le phénomène de coalescence.
- Destruction du film interfacial qui empêche la coalescence des gouttelettes d'huile.
- Augmentation de la tension interfaciale entre les deux phases, aqueuse et huileuse pour supprimer la stabilité thermodynamique du système.

Récemment, il y a eu intérêt considérable en identifiant des nouvelles technologies qui sont capables de répondre à des normes plus rigoureuses de traitement. A cet effet plusieurs procédés de traitement ont été proposés pour résoudre ce type de problème.

I.3.3.1. Procédés thermiques

Ces techniques consistent à évaporer l'eau contenue dans l'émulsion afin de concentrer la phase huileuse et ses additifs. L'élévation de la température entraîne une réduction de la viscosité et par conséquent destruction du film interfacial et diminution de l'efficacité des surfactants.

La distillation est un procédé thermique qui a connu un développement ces dernières années, il est souvent utilisé dans l'industrie pétrolière, et dans le traitement des eaux usées. Aurelle et al. [42] ont employé le processus de distillation dans le traitement des fluides de coupe. D'autres travaux effectués par Canizares et al. [43] pour la séparation des fluides de coupe ont montré l'efficacité de la distillation simple avec un taux d'élimination de 90 %.Une évaluation approximative des capitaux d'investissement et des frais d'exploitation a montré la viabilité économique de ce processus. Les procédés par voie thermique s'adaptent aisément à la diversité des émulsions utilisées, mais présentent un inconvénient majeur, à savoir une consommation d'énergie très importante.

I.3.3.2 Procédés physico-chimiques

L'objectif du traitement physico-chimique est d'éliminer les matières en suspension colloïdales en plus des matières en suspension décantable. Ces procédés regroupent les traitements chimiques et physiques.

Le traitement chimique consiste à déstabiliser ou casser l'émulsion à l'aide d'ajout des réactifs chimiques (acides, sels ou polyélectrolytes) pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles [44]. Cependant, la déstabilisation des émulsions du point de vue physico-chimie est réalisée à l'aide des agents coagulants et d'agents floculants pour agglomérer et coalescer les gouttelettes déstabilisées. Ces méthodes de traitement sont associées à traitement physique pour séparer l'huile et ses additifs solubles floculés ou coalescés par décantation, centrifugation [45,46]. Différents types d'agents de coagulation ou de floculation, organiques ou inorganiques sont utilisés dans ce type de traitement.

Rios et al. [47] ont étudié l'effet d'agents coagulants sur la stabilité des émulsions d'huile de coupe. Ils suggèrent que la taille des gouttelettes augmente après l'addition de l'électrolyte ce indique que la coalescence des gouttelettes se produit instantanément.

Pinotti et al.[48] ont traité une émulsion huile-dans-eau par l'ajout de Chitosan, polyacrylamide et de sulfate d'aluminium.

Zouboulis et Avranas [49] ont provoqué la déstabilisation d'une émulsion par un coagulant organique, avec l'application de la technique d'air dissous (D.A.F).

I.3.3.3. Procédés membranaires

Les procédés membranaires se rangent en plusieurs classes. La microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes permsélectives.

Les procédés à membranes, et en particulier l'ultrafiltration, semblent être la technologie du futur pour le traitement des émulsions stabilisées. En effet selon Rostain [50], l'ultrafiltration présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres procédés de traitement des émulsions.

L'ultrafiltration est une technique de séparation par membrane microporeuse dont la force motrice est un gradient de pression. Ce procédé peut être défini comme un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane permsélective. Le diamètre des pores des membranes microporeuses est de l'ordre de 10^{-4}m et 10^{-6}m, ainsi tout constituant dont le poids moléculaire est égal ou supérieur au seuil caractéristique, sera retenu par cette membrane, tout constituant de poids moléculaire inférieur passera à travers la membrane [51].

Ces dernières années, les procédés membranaires ont connu un développement notable dans leurs technologies. Plusieurs auteurs ont utilisé ces techniques dans le traitement des émulsions huile-eau [52-57]. Bodzek et Konieczny [58] ont examiné la performance de deux types de membranes d'ultrafiltration, le polyacrylonitrile (PAN) et le polyvinylchloride (PVC) dans le traitement de trois types d'émulsions, le résultat obtenu a montré qu'il était possible d'éliminer plus de 95 % de l'huile par le processus UF.

Lin et Lan [59] ont mené des expériences sur des émulsions huile/eau employées dans l'industrie de fabrication des câbles et des fils métalliques. Leurs résultats montrent une meilleure séparation avec la combinaison de l'ultrafiltration et l'osmose inverse.

La désémulsification d'une émulsion eau dans l'huile a été réalisé par Dezli Sun et al. [60]. Ces auteurs montrent que la taille des pores de la membrane et la pression transmembranaire jouent un rôle très important sur l'efficacité du traitement.

Des essais réalisés par Moulai-Mostefa et al. [61] sur le traitement d'une émulsion d'huile de coupe ont montré que le flux stabilisé du perméat est augmenté de 100% lorsqu'on filtre avec un disque à ailettes par rapport à un disque lisse. L'augmentation de la vitesse de rotation de la membrane conduit à son tour à une augmentation du flux de perméat stabilisé.

Par ailleurs, il faut noter que l'efficacité de l'ultrafiltration est ralentie par i) le coût élevé des membranes, ii) le phénomène de polarisation de concentration et le colmatage, iii) la séparation n'est pas parfaite car suivant les performances des installations, le concentré contient 50 à 70 % d'eau en fin d'opération.

Comme pour les procédés physico-chimiques, l'efficacité du traitement dépend de la formulation des fluides. La phase aqueuse obtenue lors de l'ultrafiltration des émulsions à base d'huile minérale possède une DCO variant de 2 à 5 g/l [62]. Un traitement complémentaire (biologique, adsorption sur charbon actif ou résines échangeuses d'ions) est souvent nécessaire pour éliminer la pollution résiduelle pour obtenir une eau de bonne qualité.

I.3.3.4. Procédés électriques

L'inconvénient majeur du traitement des émulsions par les procédés physico-chimiques est la substitution d'une pollution saline ou acide. Pour éviter ce type de pollution, on doit chercher d'autres méthodes de traitements.

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, devrait permettre un développement important des techniques électrolytiques de traitement [63].

Les procédé électriques de traitement des émulsions, consiste à soumettre l'émulsion à l'action d'un champ électrique crée par un courant alternatif qui déstabilise la barrière des molécules polaires entourant les gouttes d'eau. Lorsque la charge atteint un potentiel suffisamment élevé, l'enveloppe diélectrique est percée et par conséquent, les fines particules d'eau se joignent en formant des gouttes plus grosses qui se déposent au fond du réservoir.

Cette opération est due à deux mécanismes : les forces d'attractions entre gouttelettes sont dues à la polarité des molécules d'eau qui tendent à s'orienter et, l'agitation créée par le champ électrique.

Jong-Wook Ha et Seung-Man Yang [64] ont étudié la déformation d'une émulsion multiple dans un champ électrique uniforme. Ils suggèrent qu'il existe deux mécanismes principaux qui gouvernent ce phénomène, appelés la pincée (éclatement de la gouttelette avec formation des terminaisons bulbeuses) et un bout de ruissellement.

En général, la pincée est un mode de rupture répandu de gouttes newtoniennes immergées dans un fluide newtonien isolant. D'autre part, quand l'interface de la gouttelette est contaminée par un tensioactif ou quand au moins l'une des deux phases est un fluide non newtonien, un mode de bout de ruissellement est observé.

Cependant, les détails de la caractéristique du mode de ruissellement sont légèrement différents dans le cas de petites gouttes ou de mince film liquide.

La démulsification électrique d'une émulsion huile/eau a été étudié par Ichikawa [65]. L'étude montre que l'application d'un faible champ électrique externe déstabilise l'émulsion, en accélérant la coalescence des gouttelettes d'huile. L'accélération est induite par la réduction de

la force répulsive de la double couche électrique due à la migration des ions adsorbés sur la surface des gouttelettes d'huile (Figure I.3).

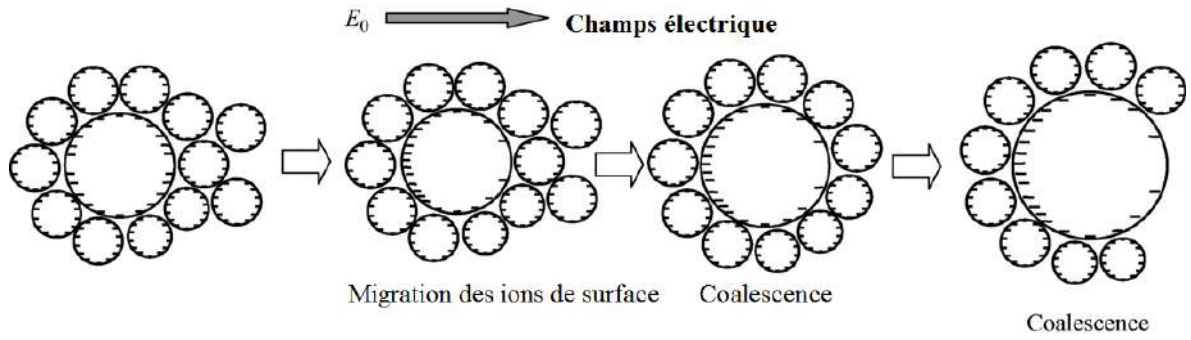


Figure. I.3. Mécanisme de démulsification des émulsions huile/eau par un champ électrique externe [65]

Les charges de surface des particules colloïdales leur confèrent des propriétés électrocinétiques. Ainsi, tels que les ions ou certaines molécules, les colloïdes migrent sous l'influence d'un champ électrique généré entre deux électrodes. Des procédés électriques sont été développés pour utiliser au mieux cette charge de surface des colloïdes. Combinés aux procédés mécaniques (décantation, filtration), ils améliorent la séparation des suspensions colloïdales. Parmi les procédés électriques on cite les procédés électrochimiques qui seront étudiés plus en détail dans la prochaine section de cette partie.

I.4.4.5. Procédés électrochimiques

Plusieurs études ont montré que l'électrocoagulation à un avantage concurrentiel et technologique dans l'élimination des polluants des eaux usées, et dans le traitement des effluents industriels, telles que celles générés par le secteur métallurgiques, et les industries d'usinage. Les avantages rapportés pour cette méthode par rapport au processus de coagulation classique (ajout de coagulant dans solution), sont la simplicité de l'équipement nécessaire, l'automatisation, la polyvalence, la sécurité et la facilité de la procédure, de plus que cette méthode ne nécessite aucun ajout de produit chimique. Parmi ces études peut citer :

Tir et al. [66] ont appliqué différentes techniques électrochimiques pour le traitement des émulsions d'huile de coupe (4% massique). Les résultats expérimentaux ont indiqué que l'électrocoagulation était très efficace et capable de réaliser un abattement de la turbidité et de la DCO de 99% et de 90% respectivement.

Aoudjehane et al. [67] ont également effectué une étude sur la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe Algérienne (Tasfalout 22/B) par électrocoagulation en mode batch, utilisant des électrodes de fer. Le rendement d'élimination de la turbidité et de la DCO ont été respectivement de 98% et de 72%.

Izquierdo et al. [68] ont étudié l'effet des cations et des anions sur le procédé électrochimique. Ils ont observé l'influence de la nature de l'électrolyte, en considérant le chlorure, le nitrate et le sulfate de sodium avec des anions, des cations potassium ou d'ammonium sur le traitement de suspensions diluées d'huiles de coupe solubles et l'utilisation de Al ou Fe électrodes. Des électrodes d'aluminium peuvent être dissoutes avec une efficacité de courant élevée dans tous les cas, alors que la dissolution du fer est peu efficace avec des sels à base de nitrate et sulfate de potassium.

Moraveji et al. [69] ont étudié le traitement électrochimique d'une émulsion huile-dans-eau utilisant une anode composée de polytétrafluoroéthylène et carbone-oxyde de manganèse comme un électrocatalyseur. Les effets des paramètres de fonctionnement, y compris la demande initiale chimique en oxygène (DCO), la concentration de NaCl, le pH et le temps sur la diminution de la DCO de l'émulsion ont été étudiés. Selon leurs résultats, le temps est le paramètre le plus efficace, avec une réduction de 65,6% suivie par la concentration de NaCl de 17,49%, la tension de 7,29%, et la concentration de la DCO initiale de 7,09%. En outre, il a été constaté que le pH a un effet négligeable sur la DCO.

Praveen et al. [70] ont envisagé la réduction de la demande chimique en oxygène à partir des fluides de coupe par électrocoagulation en utilisant des électrodes en acier inox. Ils ont trouvé que les paramètres de fonctionnement sont la densité de courant (2,0 à 2,4 Adm^{-2}), l'électrolyte pH (6-8), et le temps d'électrolyse (90 à 110 min).

Carmona et al. [71] ont développé un modèle simple en utilisant la technique de l'électrocoagulation pour prédire l'élimination des fractions d'hydrocarbures dans les eaux usées utilisant des anodes sacrificielles Al. Le modèle a été appliqué avec succès à l'interprétation des données expérimentales obtenues dans une cellule électrochimique de laboratoire fonctionnant d'une manière discontinue. L'équilibre d'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium a été modélisé avec trois équations, avec les meilleurs résultats obtenus en utilisant une équation de type Langmuir. Le modèle a été en mesure de décrire les effets de la densité de courant et la concentration des polluants sur l'efficacité du traitement des eaux usées. Différentes valeurs ont été obtenues pour les paramètres en fonction de la nature de la suspension d'hydrocarbures. Les taux d'élimination des polluants se sont révélés dépendre de la concentration initiale et la densité de courant. Lorsque la densité de courant était suffisante

pour déstabiliser l'émulsion, le potentiel zêta de la fraction mesurée à pH 7,0 est devenu positif. Cette variation est également caractérisée par une réduction significative de la turbidité. En outre, l'application de densités de courant plus élevées ne permettait pas un traitement supplémentaire de l'eau.

Karhua et al. [72**]** ont appliqué l'électrocoagulation pour le traitement de deux types d'émulsions(0,6 et 2%) préparés à partir d'huiles bio et des huiles synthétiques en présence d'électrodes en acier inoxydable (SS) ou aluminium (Al) dans un mode discontinu avec un nouveau appareil d'EC. L'efficacité pour la rupture des émulsions H/E a été évaluée en mesurant la DCO, TOC, la charge de surface totale (TSC) et la turbidité. La taille des particules par diffraction laser et de la DBO ont également été mesurées pour un certain nombre d'essais. Leurs résultats ont montré que la turbidité des émulsions étudiées a diminué (entre 75et 100%), tandis que la DCO, TSC et réduction de la TOC étaient de l'ordre de 25-95%, 40-98% et 20-75%, respectivement.

Cañizares et al. [73**]** ont étudié l'influence des principaux paramètres (charge électrique passée, pH, électrolyte, teneur en huile et mode de fonctionnement) sur l'efficacité de processus d'électrocoagulation, en présence d'électrodes d'aluminium pour le traitement des émulsions (H/E). Selon leurs résultats, le pH a été trouvé être le paramètre le plus important, et de bons rendements d'élimination ont été obtenus pour des pH dans la gamme 5-9.

Fouad et al [74] ont étudié le traitement des eaux usées huileuses par électrocoagulation dans une cellule de traitement avec des électrodes orientées horizontalement. L'effet du pH, de la température, densité de courant, et la concentration de chlorure de sodium sur l'efficacité de séparation a été étudié. Les résultats ont montré que la conception de la cellule proposée a été jugée plus efficace que la cellule classique à plaques parallèles verticales. La cellule d'électrode horizontale pourrait réduire la concentration d'huile dans l'eau usée avec un rendement de séparation de 99,8%. L'utilisation d'une anode constituée de tubes horizontaux offre l'avantage d'utiliser le côté intérieur de ces tubes d'échangeur de chaleur pour contrôler la température dans la cellule si nécessaire.

Bensadok et al. [75**]** ont étudié le traitement des émulsions H/E très concentrées par électrocoagulation expérimentalement comme une étape de pré-traitement avant un procédé à membrane. L'émulsion H/E a été préparée à partir d'un B22 de l'huile minérale de coupe utilisé pour les opérations de perçage et d'usinage. L'évolution de l'électrocoagulation a été suivi par la mesure de la DCO, la turbidité et le pH dans en mode discontinu avec recyclage du liquide. L'effet des paramètres de fonctionnement tels que le pH initial, la densité de courant, la

concentration en huile et le taux de recirculation, sur l'efficacité désémulsification ont été évalués. Les résultats ont montré que l'efficacité du traitement augmente avec l'augmentation de la densité de courant, mais diminue avec la concentration de l'huile. Les meilleurs résultats sont également obtenus avec un pH initial de 7 environ.

El-ashtoukhy et al. [76**]** ont évalué la performance d'une cellule d'électrocoagulation (cylindre en rotation du réacteur électrochimique) pour la désémulsification d'émulsions de pétrole brut. La cellule utilise un cylindre rotatif d'Al comme anode et un écran cylindrique fixe de l'aluminium comme cathode. Ils ont montré que l'augmentation de la densité de courant conduit à l'augmentation du taux de de-émulsification. La gamme de pH optimal pour l'électrocoagulation est 7-11. L'augmentation de la concentration de NaCl a conduit à une augmentation de la vitesse d'élimination de l'huile. L'anode rotative a été trouvée pour avoir un effet important dans l'amélioration de l'efficacité d'élimination de l'huile, plus la concentration initiale de l'émulsion est élevée, plus la vitesse d'élimination de l'huile augmente. Le NaOH a été trouvé pour être le meilleur électrolyte, suivi par NaCl, puis KCl et enfin NH_4CI.

Kobyaa et al. [77**]** ont utilisé l'électrocoagulation pour le traitement des déchets liquides de coupe de métal caractérisé par la concentration élevée en DCO et COT. Les effets du pH initial, la densité de courant et le temps de fonctionnement sur la performance de l'EC sont étudiés en utilisant des électrodes en Al et Fe. Les résultats obtenus ont montré un rendement en DCO de 93% et en COT de 78% pour l'Al à un pH de 5,0, une densité de courant de 60A/m^2 et un temps de fonctionnement de 25 min. Pour l'électrode en Fe, des rendements de DCO de 92% et de 82% pour le COT ont été obtenus à un pH de 7,0, densité de courant de 60A/m^2 et un temps de fonctionnement 25 min. Dans des conditions de fonctionnement optimales, les coûts d'exploitation sont calculés comme 0,497 \$/m^3 pour les électrodes en Fe, et 0.768 \$/m^3 pour les électrodes en Al. Ils ont prouvé que les électrodes en Fe sont plus efficaces que les électrodes d'Al en termes d'efficacité d'élimination (DCO, COT) et coût d'exploitation.

I.4. Procédé d'électrocoagulation

I.4.1. 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 [78**]** 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 [79]. 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 [80]. Au cours des années 1940, Bonilla [81**]** a 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 [82], imposant d'étendre le spectre des solutions de traitement. Son utilisation s'est accrue et un 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 [83,84]. Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et ont montré 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 [85]. 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 [86].

I.4.2. 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 flocs d'hydroxydes métalliques par électro-dissolution des anodes solubles (le fer et l'aluminium sont les matériaux les plus utilisés pour les anodes). Les flocs 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 [87] 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 flocs 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) [88], à l'anode et à la cathode respectivement.

La séparation des phases est réalisée par flottation ou par décantation [89]. En général la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique par un système de décantation. Il existe aussi certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même [90] par des procédés conçus pour réaliser à la fois l'électrocoagulation et la décantation-flottation. Le principe général du procédé est présenté sur la Figure I.4.

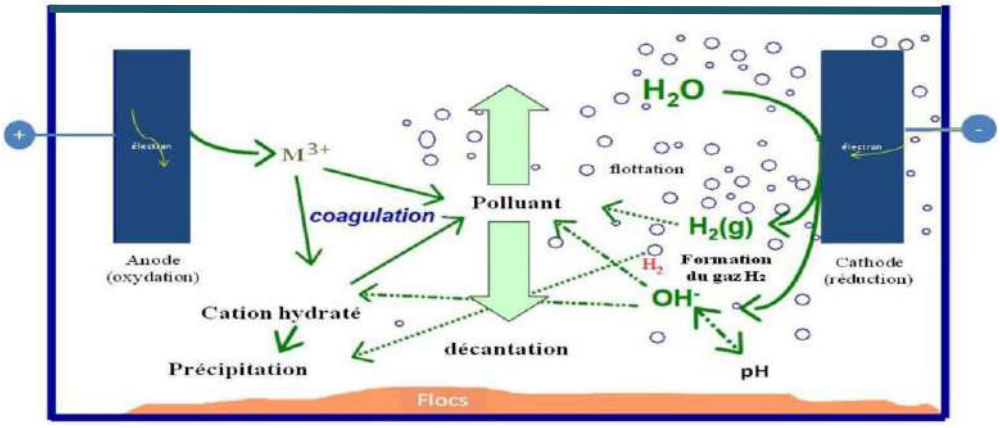


Figure I.4. Schéma du principe de l'électrocoagulation.

Les différentes étapes sont les suivantes [91]:

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

La Figure I.4 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 [79]. 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.5). Des chercheurs ont déjà adopté une approche plutôt empirique pour la compréhension du traitement par électrocoagulation [92,93].

Ils ont aussi validé la capacité de cette technologie à l'élimination des 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.

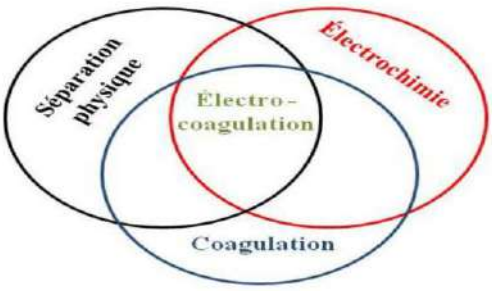


Figure I.5. Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé D'électrocoagulation [94]

I.4.3. 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 les réactions suivantes :

Anode en aluminum: $Al_{(s)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$

Anode en fer : $Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

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 :

- $2\ Fe^{2+}_{(aq)} + 1/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow 2\ Fe^{3+}_{(aq)} + 2\ OH^-$
- $Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$

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 [95**]**.

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

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

- $2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \longrightarrow H_{2\,(g)}$
- $2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow H_{2\,(g)} + 2\ OH^-$

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 [96,97]. 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**.**

Dans le cas du fer, on a les complexes tels que $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)^+_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$,$Fe(OH)_4^-FeO(OH)$, $Fe_2(OH)_2{}^{4+}$, $Fe_2(OH)_4{}^{2+}$ [98]. Ces espèces complexes jouent le rôle de coagulants. 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 flocs 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 [88], 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 [99].

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons, soit par décantation [100,101], ou bien par flottation [88,100].

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâceà un bassin de décantation [102]. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même [103]. Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas.

I.4.4. 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.

$$m = \frac{I.t.M}{V_e.F} \qquad (I.1)$$

Où M est la masse molaire de l'espèce considérée, Ve 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 matériau généré à l'intérieur du réacteur, ce qui donne une estimation théorique de la quantité du métal dissoute 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 :

$$\emptyset = \frac{V_e.F}{Q}\frac{m_B}{M_B} \quad (I.2)$$

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.

I.4.5. Chimie de l'aluminium et du fer

I.4.5.1. 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_3protecteur. 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 milieux 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 :

- $Al^{3+} + n\ OH^- \longrightarrow Al(OH)_n^{(3-n)+}$

Les ions hydroxyles 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 :

- $Al^{3+} + H_2O \longrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$
- $Al(OH)^{2+} + H_2O \longrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$
- $Al(OH)_2^+ + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + H^+$
- $Al(OH)_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$

Sur la base de ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH en utilisant le diagramme de Pourbaix (Figure I.6).

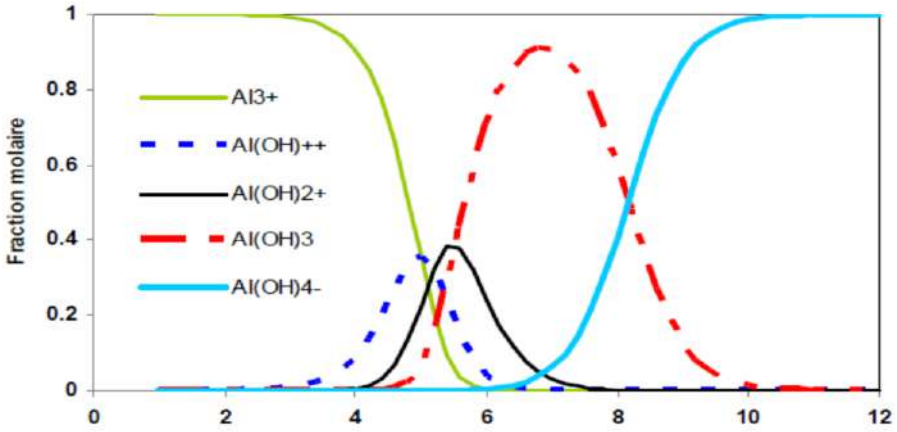


Figure I.6. Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (Sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) [95]

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_3hydraté, Al_2O_3anhydre et $Al(OH)_3$, les espèces ioniques mettent en jeu Al^{3+}et AlO_2ainsi 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.7). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé (zone III) en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

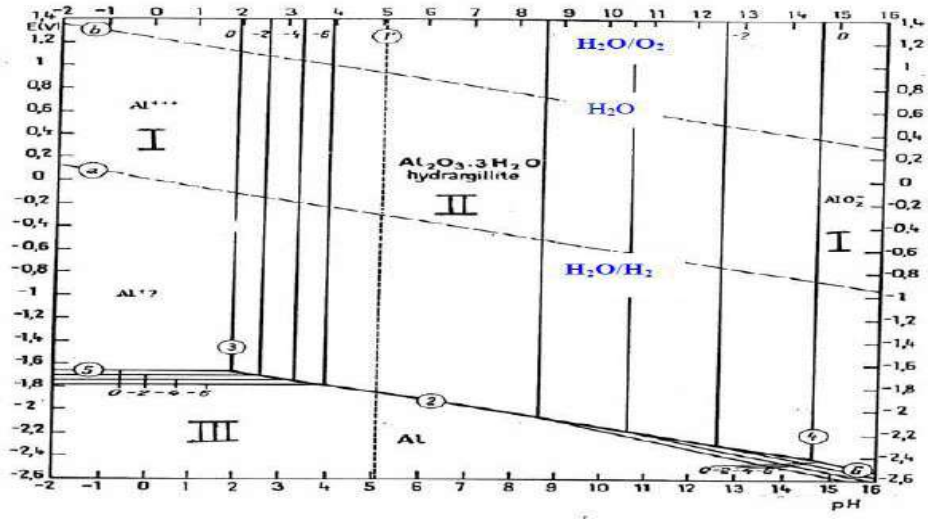


Figure I.7. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [95,104]

I.4.5.2. 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 confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes [85]:

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 :

- $Fe + 1/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2$
- $Fe(OH)_2 + (n-1)\ H_2O \longrightarrow Fe\ O, n\ H_2O$

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 :

- $4\ Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3, H_2O + 2\ H_2O$

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.8), 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 [95] 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

- $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$

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 :

- $Fe^{2+} + 6\ H_2O \longrightarrow Fe\ (H_2O)_4(OH)_2(aq) + 2H^+$

- $Fe^{3+} + 6\ H_2O \longrightarrow Fe\ (H_2O)_3(OH)_3(aq) + 3H^+$

L'électrolyse 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 flocs.

A l' anode: $2H_2O\ (l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^- E0 = 1{,}229\ V$

A la cathode: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $E0 = 0\ V$

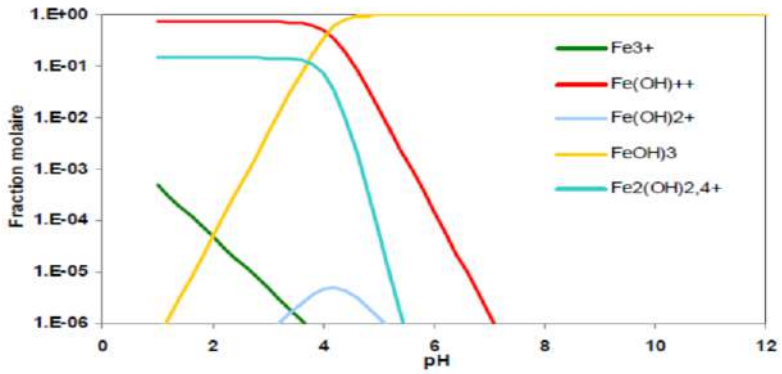


Figure I.8. Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents [95]

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 [95].

La figure I.9 montre que pour l'aluminium, la forme neutre $Al(OH)_3$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.9 et I.10). La figure I.110 illustre les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix.

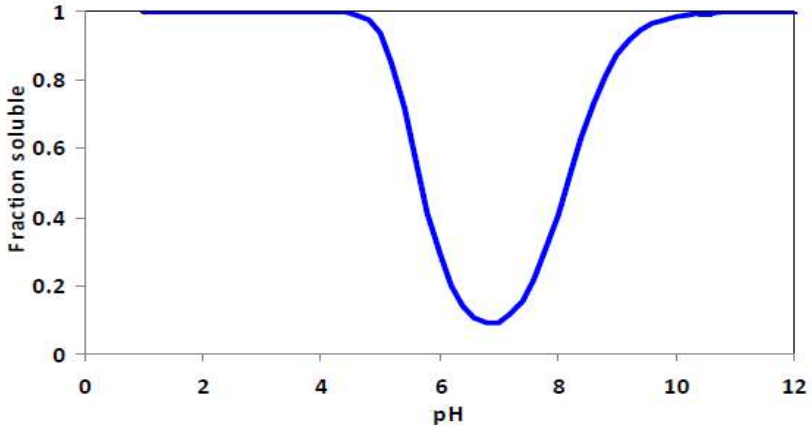


Figure I.9. Fraction soluble des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH [95]

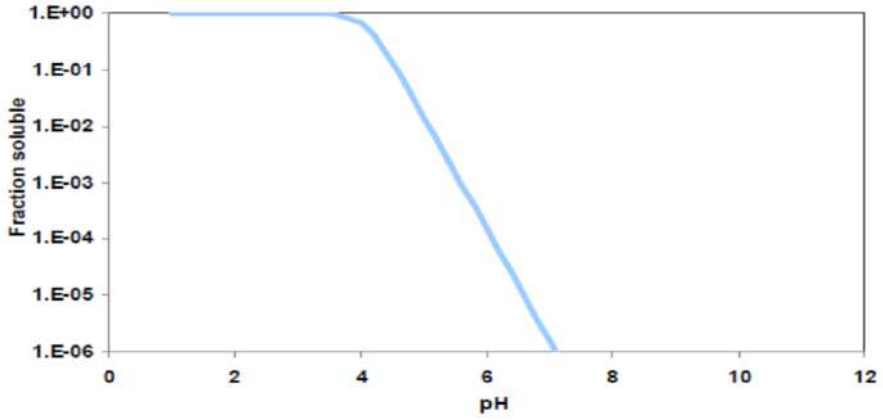


Figure I.10. Fraction soluble des hydroxydes de fer en fonction du pH [95]

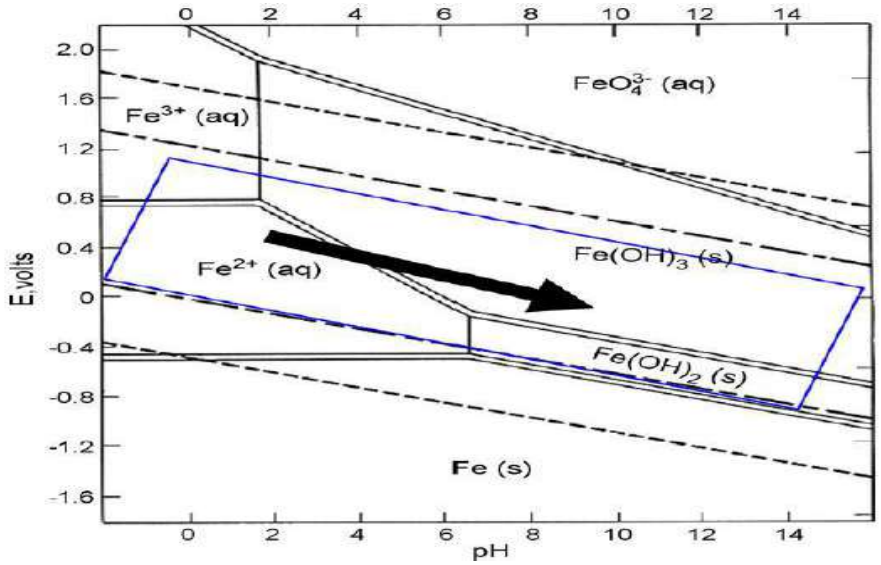


Figure I.11. Diagramme de Pourbaix du fer [85]

I.4.6. Les complexes aluminiums matières organiques.

L'aluminium peut former des complexes avec les matières organiques naturelles tels que les dérivés d'acides humiques, les protéines, les micelles et les colloïdes. La matière organique réagit plus facilement avec l'aluminium en milieu acide (pH < 4,5) qu'en milieu basique ou neutre. La détermination des constantes de formation des complexes Al-Org n'est pas bien établie à ce jour. D'après [105,106] le modèle qui représente le groupement de 3 molécules organiques avec une molécule d'aluminium selon la réaction:

- $Al^{3+} + 3\ org^{-} \longrightarrow Al(org)_3$

Backes et Tipping (1987) ont obtenu une corrélation empirique simple, qui prédit la formation des complexes d'aluminium dans les eaux riches en matières organiques, basée sur le pH et la concentration en acide humique:

$$[\text{Al-Org}] = 1,32\ 10^{-4}\ [\text{SH}][\text{Al}^{3+}]^{0,718}\ [\text{H}^{+}]^{-1,054}$$

où : [Al-Org]: Concentration en Aluminium lié à la matière organique.

[SH] : Concentration en substances humiques (estimée au double du carbone organique dissous).La Figure I.12 représente la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al-Org.

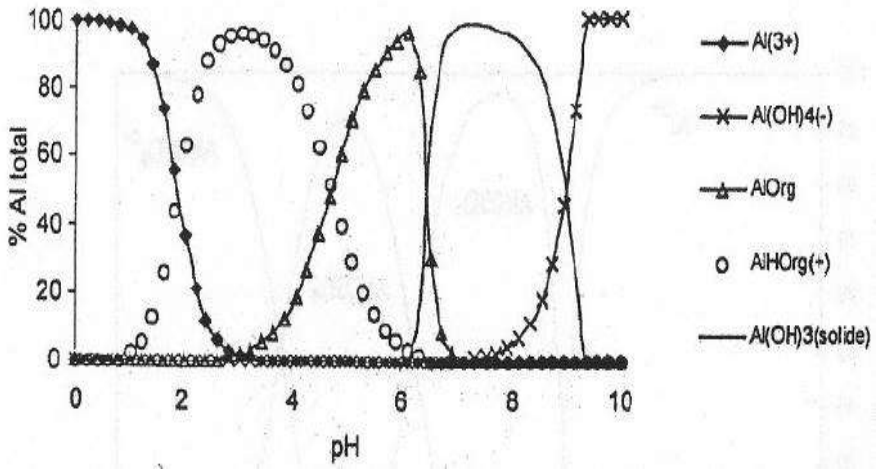


Figure I.12. Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution D'aluminium et de matière organique (acide fulvique) [106]

I.4.7.Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation.

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique FeCl. Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques: même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux d'Essadki et al. [88] et Damien et al. [107**]** ont confirmé cet avantage.
- Kannan et al. [108] et Persin et Rumeau [109] ont prouvé l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour des polluants colloïdaux très fins. Avec d'autres procédés tels que la

coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.

- Larue et Vorobiev [110] ont obtenu des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- Persin et Rumeau [109] mentionnent l'importance du champ électrique entre les électrodes, qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane, Patermarakis et al. [111] ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [112].
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée [109]. Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- Cenkin et Belevtsev [113] ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité [91,114-116]. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium [112,117, 118].

Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité [109,117]. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe

même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

I.5. Modèles cinétiques d'adsorption

I.5.1. Isothermes d'adsorption

L'électrocoagulation est le résultat d'une adsorption du polluant sur le solide formé après dissolution électrochimique préalable de la cathode d'aluminium. Les phénomènes qui conduisent à une séparation par électrocoagulation sont extrêmement complexes puisqu'il y a aussi une étape de capture de ces microparticules par les bulles d'hydrogène, puis une agglomération vers la surface libre pour créer des flocs faciles à séparer.

Les capacités d'adsorption constituent le facteur primordial dans le choix de l'adsorbant et dans la détermination de ses performances. Il est donc essentiel d'étudier les propriétés d'équilibre adsorbant/adsorbat. Ces équilibres sont généralement représentés par les isothermes d'adsorption, donnant la relation entre la quantité d'adsorbat fixée sur le solide et sa concentration résultante en phase liquide ou gaz.

I.5.1.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle décrit correctement l'équilibre adsorbant/adsorbat, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents et qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il s'agit de l'un des modèles d'isothermes les plus connus [119]. C'est le modèle le plus utilisé pour prédire les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [119]. On résume dans ce qui suit, les principales caractéristiques de ces isothermes.

À une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m, à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \qquad (I.3)$$

La transformée linéaire de ce modèle conduit à l'Eq.I.4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \times \frac{1}{C_e} \qquad (I.4)$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation $q_m$et K.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_m et K qu'elle permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [120].

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L:

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \qquad \text{(I.5)}$$

Ainsi, si $R_L>1$, les conditions de l'adsorption sont défavorables ; si $R_L<1$ les conditions de l'adsorption sont favorables et par contre si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

I.5.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une loi purement empirique, qui prend en compte le caractère hétérogène de l'adsorption. Dans ce cas, les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau du solide. Au contraire du modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich ne présente pas une saturation des pores de l'adsorbant. La quantité adsorbée augmente infiniment avec la concentration en adsorbat en solution [121]. L'isotherme de Freundlich convient parfaitement lorsque l'adsorbant contient des surfaces spécifiques hétérogènes.

Cette isotherme est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [122]. Elle se présente sous la forme:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \qquad \text{(I.6)}$$

Où q_e est la quantité adsorbée par gramme du solide (mg. g^{-1}), C_e est la concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg. l^{-1}) et, K_f et $1/n_f$ sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique. En traçant Ln q_e en fonction de Ln C_e, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine Ln K_f. Le paramètre, d'intensité 1/n, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n =0, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n <1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n>1, l'adsorption n'est pas favorable et les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [123].

I.5.1.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [124] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ. C'est une application de la relation de Gibbs dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [125]. D'autres auteurs [126] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide en traçant q_e ou θ en fonction de Ln Ce.

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q}\ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q}\ln C_e \qquad (I.7)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (en °K), ΔQ est la variation d'énergie d'adsorption (J. mol^{-1}) et, Ko est la constante d'adsorption ($L.mg^{-1}$).

Pour simplifier cette relation, on pose B = R T/ ΔQ , appelée Constante de Temkin.

Le tracé de q_e en fonction de Ln Ce permet de déterminer K_o et la constante de Temkin B.

I.5.1.4.Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [127] ne présente pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée par l'Eq.I.8 [127]:

$$q_e = X'_m \exp\left(-K'\varepsilon^2\right) \qquad (I.8)$$

Où K' est une constante liée à l'énergie d'adsorption ($mol^2\ kJ^{-2}$) et ε est le potentiel de Polanyi ; il est donné par [127]:

$$\varepsilon = RT\ln\left(1+\frac{1}{c_e}\right) \qquad (I.9)$$

L'isotherme de D-R peut être exprimé sous sa forme linéaire par :

$$\ln q_e = \ln X'_m - K'\varepsilon^2 \quad (I.10)$$

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée selon l'Eq.I.7 fournit des informations importantes au sujet de la nature d'adsorption [128].

$$E = 1/(2K')^{\frac{1}{2}} \quad (I.11)$$

Ainsi, si E < 8kJmol^{-1}, la physisorption domine le mécanisme de sorption, si E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1}, l'échange ionique est le facteur dominant et par contre si E >16 kJ mol^{-1}, la sorption est dominée par la diffusion intra-particules [129].

I.5.1.5.Isotherme de Toth

Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse [130] à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson (Eq.I.12).

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{\left[1 + (K_L C_e)^n\right]^{1/n}} \quad (I.12)$$

Une linéarisation de l'isotherme de Toth est possible, d'après Rudzinski et Plazinski [131].

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)^n \left(\frac{1}{q_m}\right)^n (C_e)^n \quad (I.13)$$

Le tracé de $(C_e/q_e)^n$ en fonction de $(C_e)^n$ doit être linéaire si le modèle est vérifié.

$$q_e = C_e Q_{mT} / \left(1/K_T + C_e^{mT}\right)^{1/mT} \quad (I.14)$$

Où K_L est la constante d'équilibre de Toth, C_e est la concentration à l'équilibre (mg/l), Q_{mT} est la capacité maximum de Toth (mg/g) et m_T est l'exposant du modèle de Toth.

I.5.2. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [132-135].

On présente dans ce travail les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution aqueuse [136-138]. Ces modèles sont développés afin de mettre en évidence les

paramètres intrinsèques des cinétiques d'adsorption. L'adsorption de la matière organique peut être modélisée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre [139] et du pseudo-second ordre [132] et le modèle d'Elovich [140].

I.5.2.1. Pseudo-premier ordre

La relation de Lagergren [139] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K(q - q_t) \quad \text{(I.15)}$$

L'intégration de l'Eq.I.15 pour les conditions aux limites (q = 0 à t = 0 et q = q à t = t) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K\frac{t}{2.303} \quad \text{(I.16)}$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q est la quantité adsorbée au temps t (mg/g) et t est le temps du processus d'adsorption.

En appliquant l'Eq.16 à nos données expérimentales, on devrait obtenir une droite de pente (-K/2.303) et d'ordonnée à l'origine log (q_e) [141].

Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.9 ($R^2 \geq 0.9$) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement soient proches de celles mesurées expérimentalement [142,143].

I.5.2.2. Pseudo-second ordre

L'application du modèle de Blanchard [144] permet de définir le pseudo-second ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo-second ordre est présentée sous la forme suivante [145]:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad \text{(I.17)}$$

Où k_b est la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (1/s).

En intégrant l'Eq.I.17 et en appliquant les conditions aux limites, on obtient les deux équations suivantes (Eq.I.18 et Eq.I.19) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_t \quad \text{(I.18)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.19)$$

En portant t/q_t en fonction du temps t, on doit obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K\ qe^2$.

I.5.2.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich (Eq.I.20) décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour le couple adsorbat-adsorbant [140].

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (I.20)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales $\alpha\beta >> t$, $qt = 0$ à $t = 0$

et$q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \quad (I.21)$$

Où α est le taux d'adsorption initiale en ($mg.g^{-1}min^{-1}$), β est la constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ($g.mg^{-1}$).

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description générale sur les différents effluents étudiés, à savoir les effluents laitiers et les fluides de coupe en mettant en évidence leurs caractérisations et les procédés de leurs traitements. Nous avons également donné un exposé sur quelques travaux scientifiques utilisant le procédé d'électrocoagulation pour l'élimination de polluants de ce genre d'effluents.

En deuxième partie de ce chapitre, nous avons passé en revue les différents processus intervenant en électrocoagulation. 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 mécanismes réactionnels.

Et enfin nous avons terminé par donner un aperçu général sur les différents modèles cinétiques d'adsorption appliquées au cours de cette recherche.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux d'électrocoagulation, ainsi que les procédures expérimentales, le matériel et les méthodes utilisés en électrocoagulation (EC). Nous rappelons dans ce contexte que notre étude expérimentale s'est déroulée selon deux axes. Le premier axe de recherche s'est intéressé au traitement d'une émulsion modèle initialement préparée à partir d'un concentré de fluide de coupe Tasfalout 22/B (5%). Le second s'est orienté vers l'étude de traitement d'un effluent organique issue de la production laitière. Ces deux types d'effluents sont traités par électrocoagulation dans chaque dispositif et procédure appropriés.

II.2. Caractérisation des effluents à traiter

II.2.1. Caractérisation de l'émulsion d'huile de coupe utilisée

L'étude du processus électrochimique a porté sur une émulsion synthétique d'huile de coupe de type Tasfalout 22/B fabriquée par Naftal (Sonatrach, Algerie). Elle est utilisée dans les ateliers mécaniques pour des opérations de fraisage, tournage, perçage et sciage.

Cette huile présente les caractéristiques d'un lubrifiant. L'huile de coupe Tasfalout22/Best une l'huile soluble de qualité supérieure, donnant des émulsions stables, dotées d'un bon pouvoir mouillant et de propriétés antirouilles. Elle présente la meilleure stabilité avec des eaux de grande dureté et avec des pH acide ou alcalin. Emulsionnée dans l'eau, l'huile de coupe Tasfalout 22/B forme des émulsions huile-eau d'aspect blanc laiteux.

Le concentré d'huile de coupe Tasfalout 22/b contient une huile minérale de base naphtenique (80%), un tensioactif anioniques (sulfonate de sodium 10 %), un cotensioactif (alcool benzylique 5-6 %) et d'autres additifs (4 %). La phase organique est diluée dans une phase aqueuse avec une concentration initiale de 5% (massique). L'eau utilisée pour la préparation des solutions est désionisée [22].

Pour que les résultats expérimentaux soient comparables, les émulsions sont toujours préparées de la même manière. La phase organique est diluée dans une phase aqueuse avec une concentration initiale de 5 % (massique). Généralement la concentration en huile de 4 à 5% (vol) correspond à l'ordre de grandeur des utilisations industrielles [65,121].

L'eau de dilution est versée dans un erlenmeyer. Le système est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. La quantité d'huile soluble désirée est versée graduellement dans l'erlenmeyer. Après l'introduction complète de l'huile, on poursuit l'agitation pendant 15 mn. Pour éviter la formation d'une émulsion inverse, il faut toujours que l'huile soit versée dans l'eau de dilution et non pas l'inverse.

Les caractéristiques de l'émulsion préparée est donnée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 Caractéristiques de l'émulsion préparée

C_h (% vol)	pH	Conductivité (ms/cm)	Turbidité (NTU)	DCO (mgO_2/l)
5	8.68	2.32	27900	62300

II.2.2. Caractérisation des effluents laitiers

Les essais d'électrocoagulation sont menés avec des échantillons de l'effluent prélevés à partir du réseau d'égout communal, recevant l'effluent laitier global brut rejeté, qui se trouve immédiatement à la sortie de l'unité laitière située dans la région de Médéa, KEB (Algérie).

Les caractéristiques des eaux usées de laiterie sont présentées dans le Tableau II.2.

(Tableau II.2 Caractéristiques physico-chimiques des effluents laitiers

Paramètres	Valeur
pH	7.11
Conductivité (mS/cm)	1.63
DBO5 (mg O_2/l)	1400
DCO (mg O_2/l)	2850
DCO/ DBO5	2,03
Turbidité (NTU)	703

II.3. Procédures expérimentales d'électrocoagulation

II.3.1. Electrocoagulation d'huile de coupe

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation consiste en une installation pilote renfermant un réacteur qui comporte des électrodes en aluminium et qui sont reliées à un générateur de courant continu. Le générateur (Handykit, HPS 3025) peut être asservi en tension (jusqu'à 30 V) ou en courant (jusqu'à 2,5 A).

Les deux électrodes sont des plaques rectangulaires séparées entre elles d'un espace de10 mm. Le volume de l'émulsion traité est de 400 ml. Ce volume représente pour les électrodes plongeant dans la solution une surface utile de $40cm^2$. Dans le processus d'électrocoagulation,

le matériel des électrodes est essentiel pour des réactions. Les électrodes en aluminium ont été employées en tant qu'anodes sacrifielles parce qu'elles sont non-toxiques, bon marché, facilement disponible et efficace.

II.3.2.Electrocoagulation des effluents laitiers

L'électrocoagulation des effluents a été effectuée dans un bécher de 500 ml à la température ambiante. Une paire d'électrodes d'aluminium et ou de Fer de taille 150 mmx 34 mmx1mm, immergées à une profondeur de 60 mm et une distance de 10mm a été utilisée dans les expériences. Les électrodes sont reliées à un générateur de courant continu de 2,5 A et 30 V (HPS3025), toutes les solutions sont magnétiquement agitées à 500 trs/min. Tout ajustement du pH était réalisé par l'ajout d'une solution de HCl ou de NaOH.

Le dispositif électrochimique, comprenant un récipient cylindrique muni de deux plaques parallèles des électrodes d'aluminium a été utilisé dans un mode discontinu. Des électrodes d'aluminium ou de Fer ont été immergées dans 500 ml d'eaux usées de laiterie à une profondeur de 60 mm et d'une distance de 10 mm. Les électrodes étaient connectées à une alimentation électrique (HPS3025). Toutes les solutions sont été agitées magnétiquement à 500 trs/min et une température de 20-22°C. Les électrodes ont été nettoyées avec du détergent et de l'acétone, puis rincées à l'eau distillée.

Après traitement, les échantillons prélevés ont été séparées par décantation, puis filtrés à travers une filtration à l'aide du papier filtre Whatman (taille des pores 11 um) puis analysés.

Les solutions finales obtenues après filtration sont soumises aux différentes analyses (DCO, DBO5, Turbidité, conductivité, pH).

Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai suivant le protocole décrit par Pretorius et al. [146]. Les électrodes en aluminium sont retirées pour être rincées avec l'eau puis nettoyées par un détergent, les électrodes en Fer après leur lavage avec l'acide chlorhydrique, elles sont nettoyées à l'aide d'une brosse, puis rincées avec l'eau de robinet et dégraissées avec l'acétone, afin d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface.

Le taux d'élimination est exprimé par l'équation (II.1) :

$$R_e(\%) = \frac{Y_0 - Y}{Y_0} x100 \qquad \text{(II.1)}$$

Où Y_0et Y sont la turbidité, la demande biologique en oxygène (DBO5) et la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent à l'état initial et à l'état final respectivement.

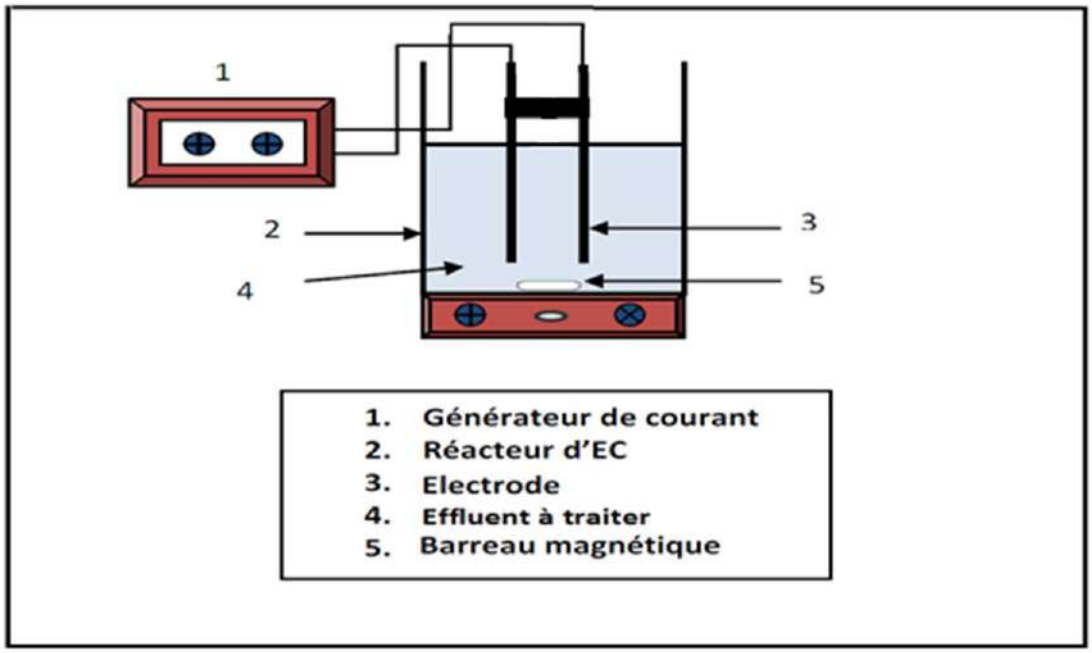


Figure II.1 Dispositif expérimental d'électrocoagulation.

II.4.Techniques d'analyse

II.4.1 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 fines particules de matières organiques ou minérales. La turbidité se mesure par la technique optique : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension.

Les mesures de la turbidité des différents effluents sont réalisées à l'aide d'un turbidimètre de type Turb 550(WTW-104076, USA).

La turbidité est exprimée en NTU (NephelometricTurbidity Unit), différentes dilutions sont effectuées en cas de nécessité pour rentrer dans la gamme choisie.

Le turbidimètre comporte une sonde optique que l'on place dans l'émulsion. La sonde est équipée d'une source de lumière (longueur d'onde : 880 nm) et d'un capteur qui permet à l'appareil de mesurer l'intensité de lumière en retour. La mesure de turbidité est relative.

L'appareil est étalonné avant chaque mesure par trois solutions étalon 0.02 NTU, 10 NTU et 1000 NTU

II.4.2.Demande Chimique en Oxygène

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'un échantillon à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes puisque certains hydrocarbures ne sont pas oxydés sous ces conditions. De plus la méthode est sensible à certaines interférences, notamment celles des chlorures et des agents réducteurs inorganiques qui contribuent à accroître le résultat. La mesure de la DCO a été essentiellement effectuée suivant la norme AFNOR NFT 90-101 et elle est exprimée en milligrammes d'oxygène par litre de solution.

II.4.3.Demande Biologique en Oxygène (DBO5)

La demande biologique en oxygène représente la quantité d'oxygène consommée par les microorganismes aérobies présents dans l'échantillon à analyser.

La masse d'oxygène consommée (mg ou %) pendant une incubation de 5 jours à 20°C et à l'obscurité, représente la DBO5 de l'échantillon. La mesure de DBO5 est réalisée par un DBO mètre de marque Oxi Top (WTW, Germany), utilisant la méthode manométrique. Cette méthode est basée sur la technique respirométrique qui consiste à suivre l'évolution d'une culture en batch en atmosphère close. Le CO_2 dégagé est adsorbé par les particules de NaOH additionnées.

II.4.4. Conductivité électrique

Les mesures de conductivités sont réalisées à l'aide d'un conductimètre HANNA instrument, EC214(Romanie). La gamme de mesures s'étend de 0 à 199,99 $mS.cm^{-1}$.Leconductimètre est étalonné avec une solution étalon de 12.88 $mS.cm^{-1}$.

II.4.5. pH

Les mesures de pH sont réalisées à l'aide d'un pH-mètre HANNA instrument pH 211 (Romanie) permettant une mesure simultanée de la température (± 0,1°C). Le pH-mètre est étalonné avec des solutions étalons de pH 4,00, 7,00 et 10,00. L'erreur sur la mesure, indiquée par le constructeur, est de ± 0,01 unité de pH.

II.4.6. Caractérisation des boues par spectroscopie infrarouge FTIR

Dans le but de valoriser les boues obtenues lors du procédé d'électrocoagulation, une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réaliser. La boue produite lors de l'électrocoagulation était récupérée par décantation puis filtration, puis un séchage dans une étuve (Binder ED 115) à 105 ° C.

Une fois la boue est séchée elle est mise dans un dessiccateur pour éliminer toute trace d'humidité. Cette poudre de bous est ensuite mise à l'analyse FTIR.

Pour cette analyse, on a utilisé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Type Perkin Elmer (USA). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier TransformedInfraRedspectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique d'analyse est basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule.

Les boues séchées sont broyées intimement avec une quantité de bromure de potassium KBr (à raison de 1%) pour fabriquer des petites pastilles transparentes qui sont placés délicatement sur un support spécifique et analysées par transmission. Les spectres d'adsorption infrarouge sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 $cm^{-1.}$

III.1.Introduction

Les fluides de coupe sont utilisés dans divers industries mécaniques et métallurgiques pour remplir plusieurs fonctions dans diverses opérations d'usinage. Ces fluides assurent la réfrigération et la lubrification combinée requise par différentes opérations métallurgiques. Lors de leur utilisation, les fluides de coupe perdent leurs propriétés et leur efficacité en raison de leur dégradation thermique et la production de suspension de particules métalliques. Les huiles sont donc remplacées périodiquement et les déchets organiques générés doivent être enlevés et traités. Ceci constitue un danger à l'environnement, car ces effluents sont très chargés en agents tensio-actifs et d'autres matières organiques [147,148].

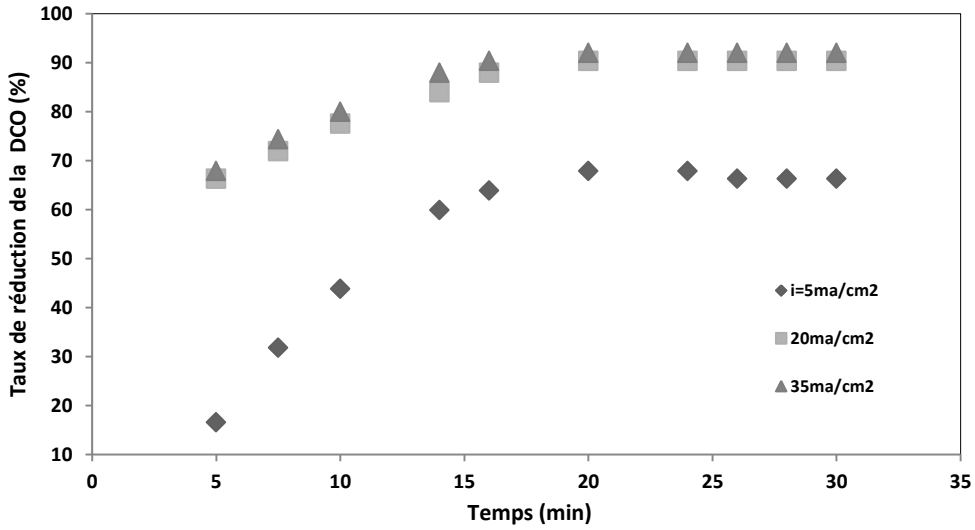
Récemment, plusieurs travaux ont porté sur l'électrocoagulation, qui est un processus efficace utilisé pour déstabiliser et éliminer les particules finement dispersées dans les eaux et les eaux usées [108,109]. Des études récentes ont montré que l'électrocoagulation a un avantage concurrentiel et technologique dans l'élimination des polluants des eaux usées, et dans le traitement des effluents industriels, tels que ceux générés par le secteur agroalimentaire, métallurgique, et les industries du textile. Les avantages rapportés pour cette méthode par rapport au processus de coagulation classique (ajout de coagulant dans solution), sont la simplicité de l'équipement nécessaire, l'automatisation, la polyvalence, la sécurité et la facilité de la procédure, de plus cette méthode ne nécessite aucun ajout de produits chimiques [149].

La modélisation des processus qui se produisent lors de l'électrocoagulation dans un système physique est une approche pertinente, car ces modèles peuvent confirmer les hypothèses sur lesquelles les modèles se fondent. C'est pourquoi, ces dernières années plusieurs modèles ont été développés pour reproduire le comportement du processus d'électrocoagulation pour le traitement de différents types des rejets, même si un modèle qui est capable de représenter complètement tous les processus impliqués dans ce type de traitement n'est pas encore établi [149].

L'objectif de ce travail est la modélisation du procédé de traitement d'une émulsion huile dans eau par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium procédé de traitement d'une émulsion huile dans eau par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium. Différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich et Toth) ont été appliquées ainsi que les cinétiques de pseudo-premier, pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich. La prédiction des résultats expérimentaux a été établie en termes de demande chimique en oxygène (DCO).

III.2. Résultats préliminaires de l'électrocoagulation des émulsions H/E

Dans le processus d'électrocoagulation, la densité de courant est un paramètre critique, car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Il a été suggéré que la densité de courant détermine directement le taux de génération de bulles et le dosage de coagulant [146]. Pour étudier l'effet de la densité de courant sur la réduction de la demande chimique en oxygène, une série d'expériences a été effectuée. La Figure.III.1 présente les effets de la densité de courant sur la variation de la DCO en fonction du temps de traitement. La densité a été variée de 5 à 35 mA/cm^2.



FigureIII.1. Effet de la densité du courant sur le taux de réduction de la DCO de l'émulsion d'huile de coupe (C_0= 5% , pH=6-7, T = 20-22°C)

Il apparaît que le taux de réduction de la DCO augmente régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante. Ce comportement peut être dû à la déstabilisation de l'émulsion. La densité de courant appliquée entre 20 et 35 mA/cm^2 a produit une réduction plus rapide de la DCO juste après 20 min de traitement. Des densités de courant plus élevées ont permis un traitement plus rapide de l'émulsion huile-eau. Ceci est attribué au fait qu'une forte densité de courant produira une quantité significative d'oxyde d'aluminium, ayant pour résultat une plus grande quantité de précipité pour éliminer les particules colloïdales. En outre, l'augmentation de la densité de courant conduit à l'augmentation de la densité de microbulles et leurs tailles diminuent [150] ayant pour résultat un flux ascendant plus important et une meilleure élimination de polluant et de la boue par flottation. Les résultats obtenus ont prouvé que l'augmentation de la densité de courant conduit à l'amélioration de

l'efficacité de traitement, ce qui est en accord avec la littérature [151,152]. Selon la loi de Faraday, une augmentation de la densité de courant implique une augmentation de la quantité du coagulant (Al^{3+}) produite par la dissolution électrochimique de l'anode en aluminium. En effet, la quantité de coagulant produite à un temps fixe, dans la cellule d'électrocoagulation est liée au volume de la solution. Donc la présence du coagulant en solution contribue à une augmentation d'efficacité d'élimination d'huile par flottation. Ce phénomène peut être attribué à différents mécanismes: floculation des gouttelettes d'huile, réduction de la répulsion électrostatique entre les bulles de gaz et les gouttelettes d'huile et une augmentation de hydrophobicité des gouttelettes d'huile. Il est également recommandé de limiter la densité de courant afin d'éviter l'évolution excessive de l'oxygène aussi bien que d'éliminer d'autres effets nuisibles, comme la génération de chaleur. Selon nos expériences, une densité de courant autour de 20 mA/cm^2 semble être suffisante pour une meilleure floculation électrolytique et par conséquent un maximum d'abattement de la DCO.

III.3. Modélisation des résultats expérimentaux par les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption en terme de DCO peut être déterminée par la relation entre la masse d'adsorbât, fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (Ce). En général, la concentration retenue par l'adsorbant, est calculée par la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale C. La quantité adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [153] :

$$q_t = (C_0 - C_e\ )\ V/m \qquad \text{(III.1)}$$

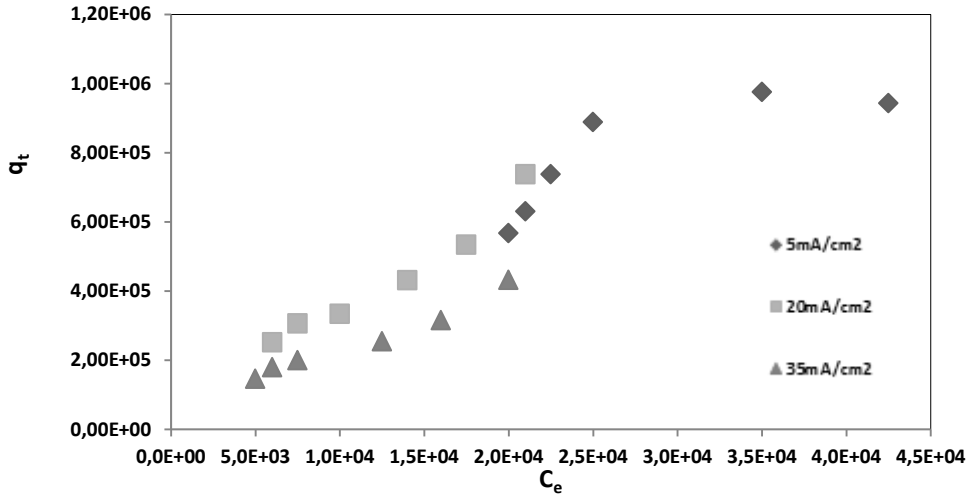
Où $\mathbf{q_t}$ est la quantité adsorbée (mg. g^{-1}), **V** est le volume de la solution (l), **m** est la masse d'adsorbant (g), $\mathbf{C_0}$ est la concentration initiale de l'adsorbat (mg. L^{-1}) et $\mathbf{C_e}$, la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg. L^{-1}).

Dans notre cas, on considère la quantité adsorbée en termes de DCO comme suit:

$$q_t = (DCO_0 - DCO_e\ )\ V/m \qquad \text{(III.2)}$$

La Figure III.2 présente les isothermes d'adsorption des matières organiques sur l'hydroxyde aluminium et ce pour les différentes densités de courants étudiées. Cela montre que la courbe est compatible avec l'isotherme type de type L (Langmuir normal), avec des quantités maximales d'adsorption estimées à $9.4.10^5$ mg/g, $5.3.10^5$ mg/g et $3.1.10^5$ mg/g pour

les densités de courant 5mA/cm^2, 20mA/cm^2 et 35mA/cm^2 respectivement. Ces résultats indiquent que l'adsorption des gouttelettes huileuses se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il peut s'agir d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.



FigureIII.2. Isothermes d'adsorption de la matière organique sur l'aluminium pour les différentes densités de courants (C_0= 5%, t_{ec} = 30 min, pH=6-7, T = 20-22°C)

Pour modéliser les résultats des isothermes d'adsorption, il existe plusieurs modèles mathématiques parmi lesquels, le plus utilisé est celui de Langmuir. L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2, plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. Les résultats présentés dans les Figures qui suivent ont été présentées à l'aide des différentes isothermes linearisés citées dans le chapitre I (paragraphe I.5).

III.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été présentée à partir de l'Eq.I.4, en traçant $1/(q_e)$ en fonction de $1/C_e$. La Figure III.3 présente l'isotherme de Langmuir linéarisée pour les trois densités de courant étudiées (5, 20 et 35mA/cm^2). Les valeurs des paramètres équationnels sont données dans le Tableau III.1.

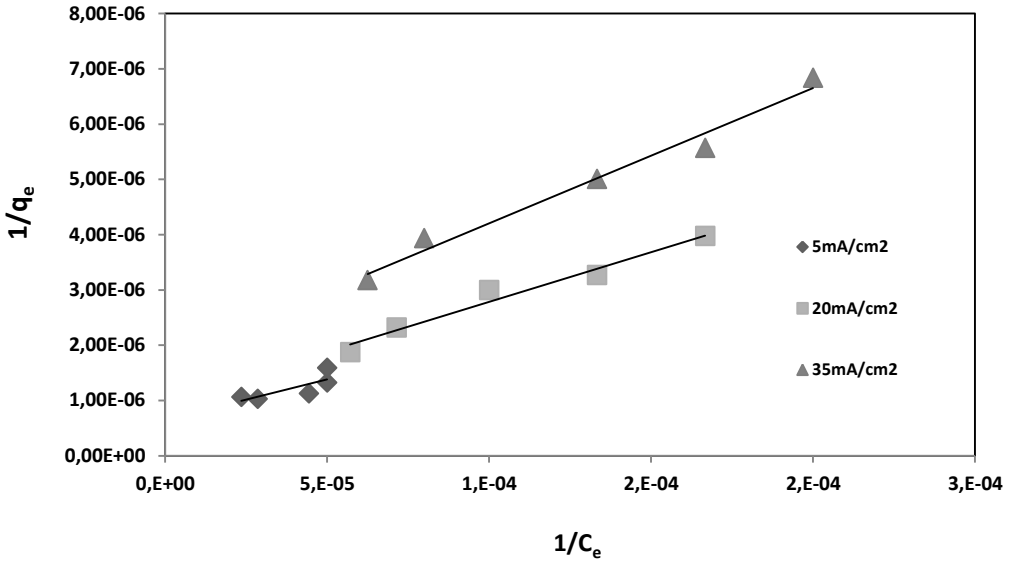


Figure III.3. Isotherme de Langmuir pour les différentes densités de courants (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)

Selon les résultats obtenus, on remarque une linéarité de l'isotherme pour les trois densités de courant avec des coefficients de régression calculés de l'ordre de 0.97 et 0.98 pour les deux densités de courant 20 et 35mA/cm^2 respectivement. Ces résultats justifient l'utilisation du modèle de Langmuir pour décrire l'adsorption dans l'intervalle de densités de courant choisi. Par contre pour une densité de courant plus faible (5mA/cm^2), le coefficient de régression n'enregistre qu'une valeur de 0.62 cela peut être probablement due à une diminution de la quantité du coagulant (Al^{3+}) produite par la dissolution électrochimique de l'anode d'aluminium et par la suite une diminution de l''efficacité d'élimination d'huile par flottation, ce qui explique la couverture incomplète de la couche d'adsorption et la présence des sites vacants.

La quantité adsorbée maximale calculée, selon le modèle de Langmuir est loin de celle trouvée expérimentalement pour les trois densités de courant. La valeur de R_L indique la nature du processus d'adsorption qui peut être non favorable (R_L> 1), linéaire (R_L = 1), favorable (0 < R_L< 1) ou bien irréversible (R_L = 0). Le facteur de séparation adimensionnel est inférieur à 1 (Tableau III.1), pour toutes densités de courants utilisées, d'où l'adsorption est très favorable.

III.3.2. Isotherme de Freundlich

Les données d'adsorption sont tracées en fonction logarithmique selon l'Eq.I.6. La Figure III.4 qui présente log q_e en fonction de log C_e révèle des linéarités avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0.67, 0.98 et 0.98 pour les trois densités de courant respectivement.

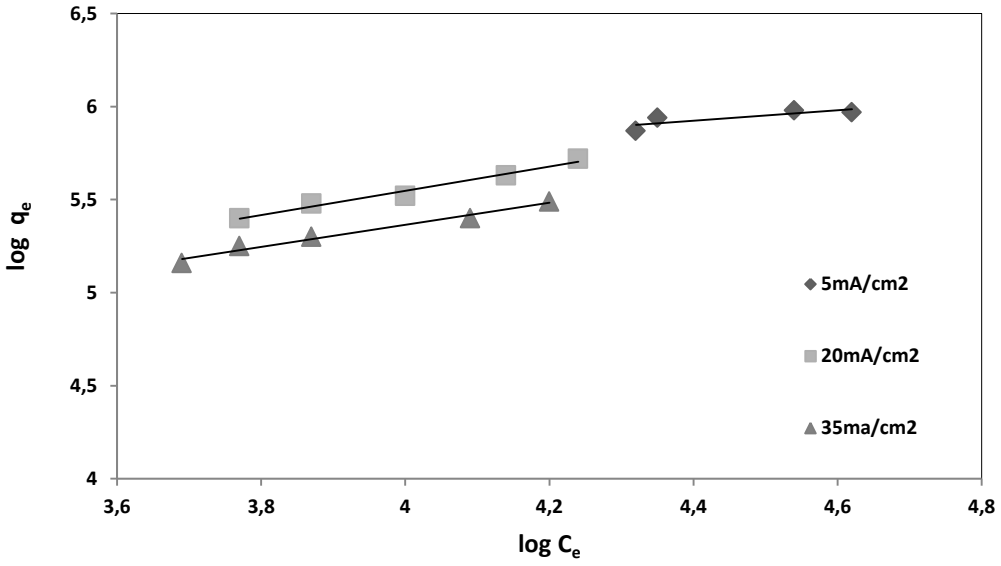


Figure III.4. Isotherme de Freundlich pour les différentes densités de courant
(C_0= 5%, pH=6-7 , T = 20-22°C)

Le paramètre d'intensité, 1/n, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n=0, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n <1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n >1 l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [154]. D'après les résultats obtenues on remarque que le rapport 1/n est inférieure à 1 pour toutes les densités de courant donc l'isotherme de Freundlich peut être favorable pour la description de l'adsorption de la matière organique sur les hydroxydes d'aluminium.

III.3.3. Isotherme de Temkin

Les résultats de la linéarisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin (Eq.I.7), sont présentés sur la Figure III.5. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le Tableau III.1.

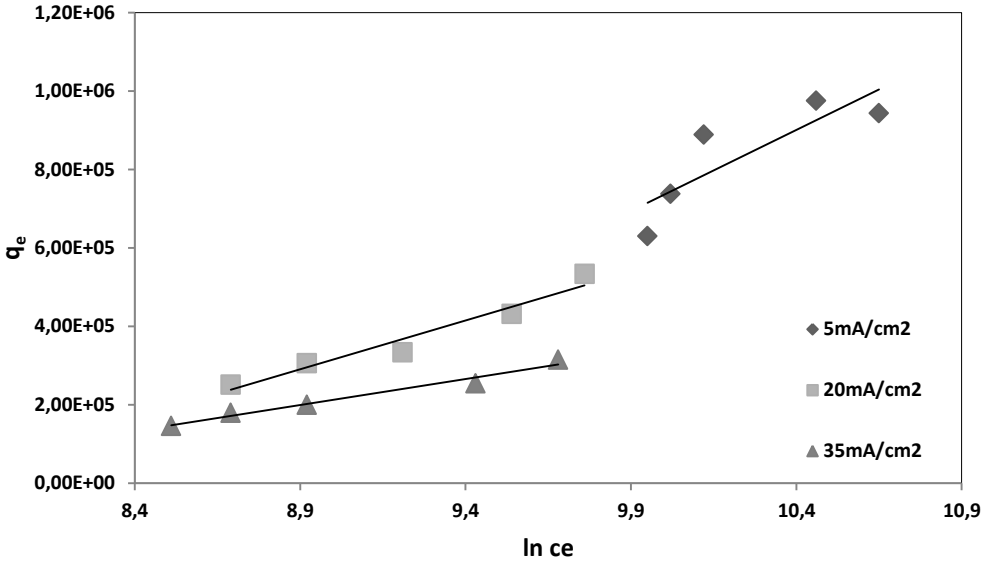


Figure III.5. Isotherme de Temkin pour les différentes densités de courant
(C_0= 5% , pH=6-7, T = 20-22°C)

Les coefficients de régression calculés pour les trois densités de courant choisies (5, 20 et 35 mA/cm^2) sont de l'ordre de 0.75, 0.95 et 0.97 respectivement. Ce résultat montre que le modèle de Temkin peut décrire l'adsorption dans la marge de densités de courant allant de 20 à 35 mA/cm^2. La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive (Tableau III.1) et ce pour les trois densités de courants utilisées. Ces valeurs positives montrent que la réaction d'adsorption de la matière organique par les hydroxydes d'aluminium est endothermique.

III.3.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'éloignement des valeurs de q_m obtenues par le modèle de Langmuir, par rapport aux valeurs expérimentales suggère l'utilisation du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), qui prend en considération l'hétérogénéité de l'adsorbant (Figure III.6). Cette isotherme suppose une surface hétérogène [155]. Les paramètres de D-R sont présentés dans le Tableau III.1.

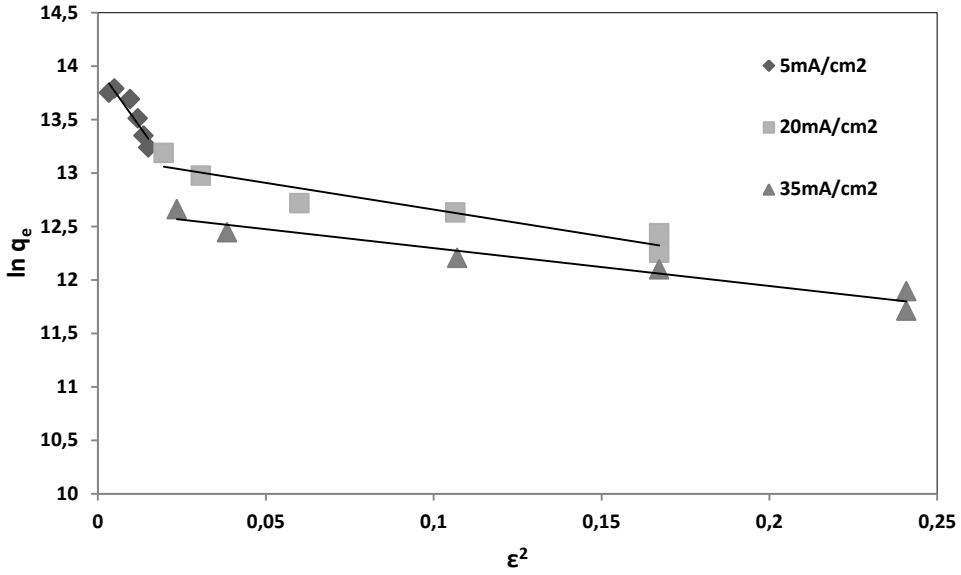


Figure III.6. Isotherme Dubinin-Radushkevich pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)

Les valeurs des capacités d'adsorption sont très proches des valeurs expérimentales, d'où une grande affinité du modèle de D-R au processus d'adsorption de la matière organique. L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ.mol^{-1}, ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption de la matière organique pour les trois types de densités de courant. Les coefficients de corrélation sont (≥ 90%) pour les densités de courant élevées (≥20mA/cm^2), ce qui signifie que l'adsorption de la matière organique par les hydroxydes d'aluminium peut être décrite par le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).

III.3.5. Isotherme de Toth

Toth [156] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation (Eq.I.13) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [157]. Le tracé de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) est linéaire (FigureIII.7), ce qui montre que le modèle est vérifié.

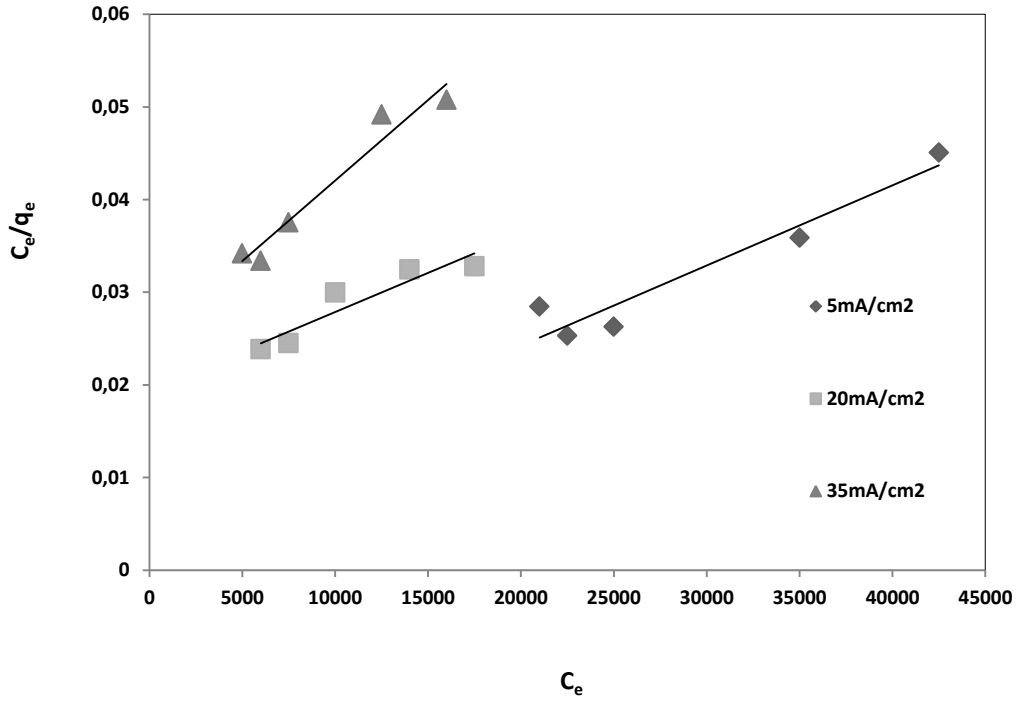


Figure III.7. Isotherme de TOTH pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH=6-7, T = 20-22°C)

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.92, ce qui signifie que l'adsorption de la matière organique par les hydroxydes d'aluminium peut être décrite par l'isotherme de Toth et cela est vérifié pour les densités de courant supérieures à 20 mA/cm^2. Les valeurs des capacités d'adsorption calculées théoriquement sont proches des valeurs expérimentales, d'où une grande affinité du modèle de Toth au processus d'adsorption de la matière organique.

Tableau III. 1. Paramètres équationnels et coefficient de corrélation pour les isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Toth.

Isothermes	Paramètres	Densité de courant mA/cm^2		
		5	**20**	**35**
Langmuir	q_m (mg .g^{-1})	1,66. 10^6	1,00.10^6	5,00.10^5
	k_L (l.mg^{-1})	4,07.10^{-5}	5,56.10^{-5}	8,16.10^{-5}
	R^2	**0.62**	**0.97**	**0.98**
	R_L	0.28	0.22	0.16
Freundlich	K_f (mg. g^{-1})	49419,68	880,23	997,47
	n	3,57	1,53	1,69
	R^2	**0,67**	**0,98**	**0,98**
Temkin	K_t x10^4 (l.mg^{-1})	6.89	3.24	6.14
	ΔQ (KJ. mol^{-1})	4.39	2.47	2.70
	R^2	**0.72**	**0.95**	**0.97**
Dubinin-Radushkevich (D-R)	q_m(mg.g^{-1})	1,186. 10^6	5.18. 10^5	3.12. 10^5
	K (mol^2.J^{-2})	44.174	4.9797	3.537
	E (kJ. mol^{-1})	0.106	0.317	0.376
	R^2	**0.86**	**0.91**	**0.94**
Toth	q_m (mg.g^{-1})	1,1. 10^6	1,25.10^6	5. 10^5
	K .10^{-5}(mol^2.J^{-2})	12.98	4.12	8.09
	R^2	**0.92**	**0.42**	**0.94**

Lors de la modélisation par les différentes isothermes d'adsorption, nous avons établi des équations modèles pour chaque isotherme afin de pouvoir voir la compatibilité entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par les différentes isothermes. Des équations modèles ont été établies selon chaque isotherme appliquée on se basant sur les coefficients équationnels cités dans le tableau ci-dessus et par suite les différents équilibres d'adsorption ont été représentés pour chaque isotherme ainsi que les équilibres obtenus expérimentalement. Les différents équilibres d'adsorption expérimentale et théorique en termes de DCO pour les différentes densités de courant (5, 20 et 35 mA/cm^2) sont regroupés sur la figure III.8.

À l'essor des trois figures, on remarque un rapprochement des quantités adsorbées à l'équilibre obtenues expérimentalement et à celle-ci calculées selon les différentes isothermes appliquées et ce pour la densité de courant de 35 mA/cm^2, ce rapprochement est moins prononcé pour la densité de 20ma/cm3, et une divergence est observée pour la densité de courant de 5 mA/cm^2

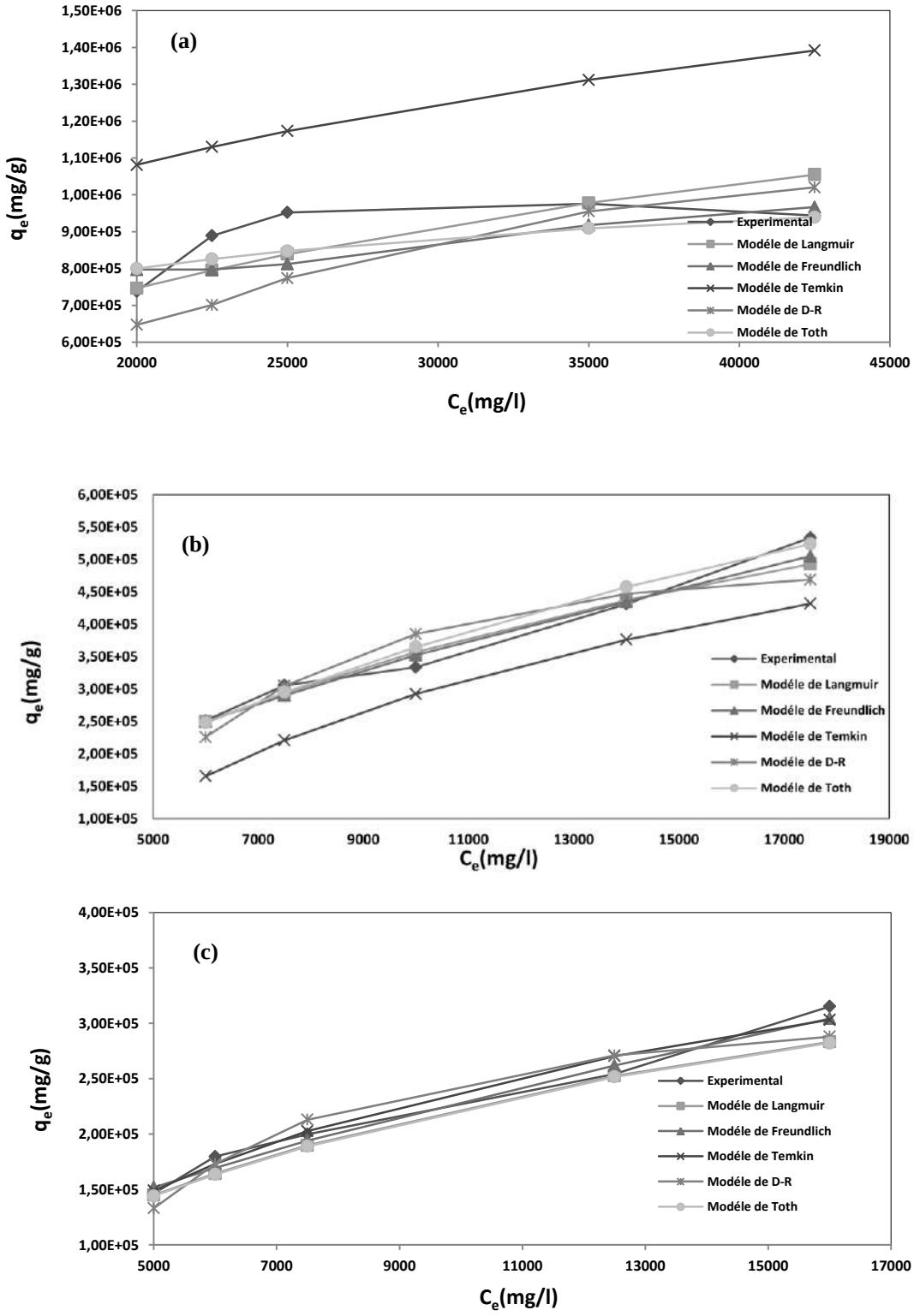


Figure III.8. Comparaison des différents Isothermes d'adsorption avec les résultats expérimentaux pour les différentes densités de courant
(a) 5mA/cm^2, (b) 20 mA/cm^2, (c) 35mA/cm^2

III.4. Modélisation cinétique

III.4.1. Pseudo-premier ordre

En appliquant l'Eq.I.16 aux données expérimentales, on doit obtenir une droite de pente ($-k_{lag}$) et d'ordonnée à l'origine égale à ln (q_e) [139]. Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.9 et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches de celle mesurées expérimentalement [141,142]. En traçant log (q_e- q_t) en fonction du temps t (FigureIII.9), on calcule les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

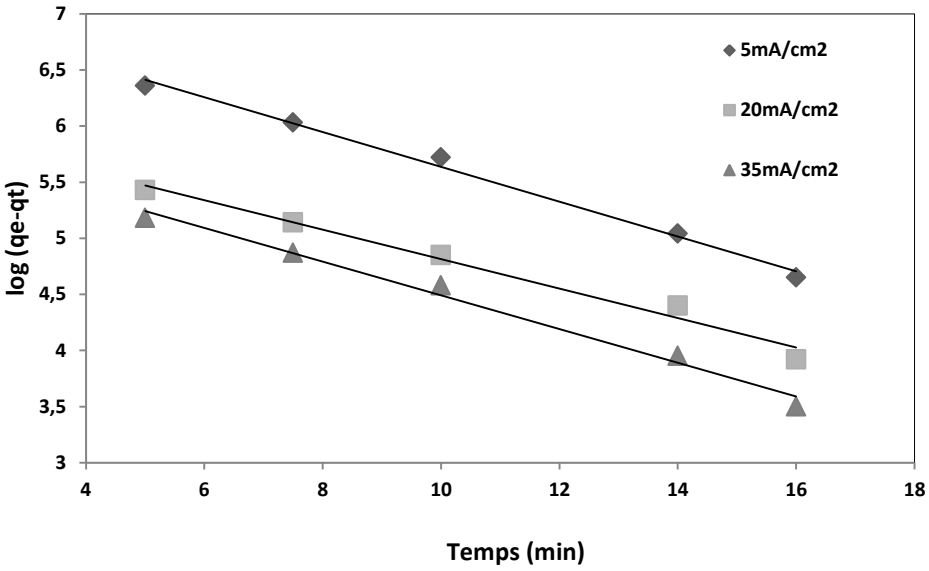


Figure III.9. Modèle de cinétique Pseudo-premier ordre appliqué pour les différentes Densités de courant (C_0= 5% ; pH=6-7 ; T = 20-22°C)

Les résultats trouvés montrent que la régression pour les trois densités de courants est supérieure à 95%, ce qui est traduit par une linéarité des trois tracés de log (q_e-q_t) en fonction du temps. Les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées théoriquement sont plus faibles par rapport aux quantités expérimentales et ce pour les trois densités de courant. Ces observations permettent de conclure que l'adsorption de la matière organique n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

III.4.2. Pseudo-second ordre

L'application du modèle de pseudo-second ordre (Eq.I.19) permet de définir l'ordre de la réaction dans un procédé d'adsorption. En portant t/q_t en fonction du temps t, on doit obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/kq_e^2$ (Figure III.10). Le modèle de pseudo-second ordre est vérifié seulement si les coefficients de corrélation $R^2 \geq 0.9$ et les valeurs des capacités maximales théoriques sont proche des valeurs expérimentales.

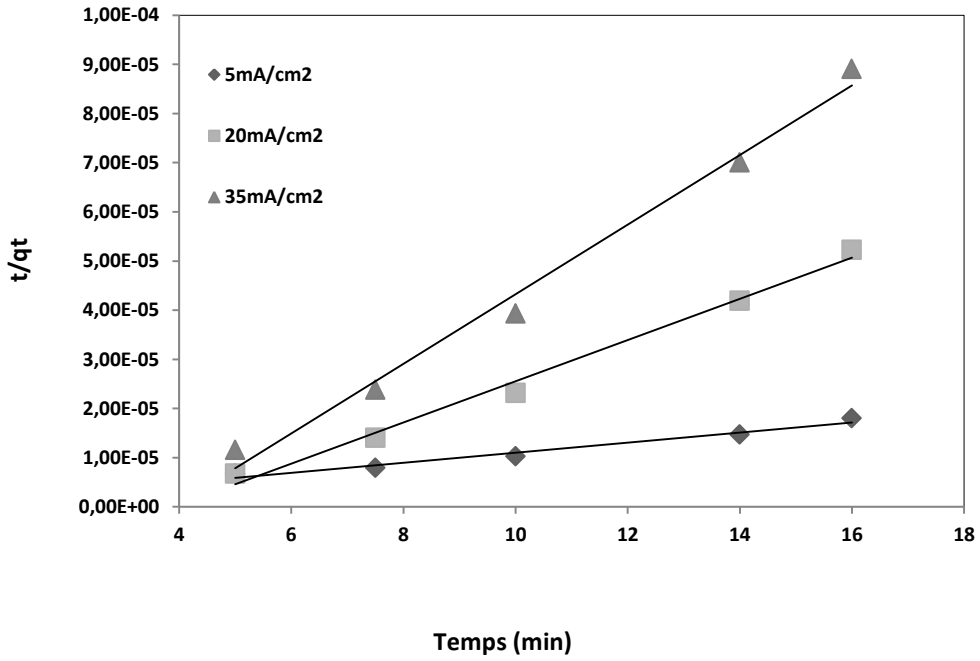


Figure III.10. Modèle de cinétique Pseudo-second ordre appliqué pour les différentes densités de courant (C_0= 5% , pH= 6-7 , T = 20-22°C)

L'application de l'Eq.I.19 aux données expérimentales a permis de tracer les droites présentées dans la Figure III.10 et de calculer les valeurs des paramètres cinétiques illustrées dans le Tableau III.2. Les paramètres cinétiques calculés donnent une bonne régression pour les trois densités de courant choisies. Les valeurs des capacités maximales théoriques calculées sont très proche des valeurs des quantités adsorbées et ce pour les trois densités de courant choisies. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont très proches des valeurs expérimentales et coïncidentes avec ces valeurs pour les densités de courant de 20 et 35 m A/cm^2. Le facteur de corrélation est proche de l'unité (1) pour toutes les densités de courants étudiées. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

III.4.3. Modèle d'Elovich

L'équation Elovich est principalement applicable pour la cinétique de l'adsorption chimique. L'équation est souvent valable pour les systèmes dans lesquels la surface absorbante est hétérogène [158]. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la Figure III.11.

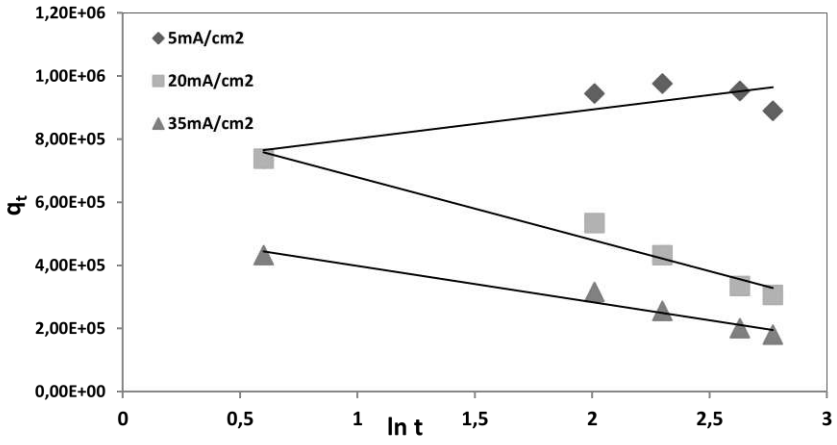


Figure III.11. Modèle d'Elovich appliqué pour les différentes densités de courant (C_0= 5%, pH= 6-7, T = 20-22°C)

D'après les résultats obtenus, on remarque que les coefficients de corrélation R^2, sont faibles par rapport à ceux obtenus à l'aide des relations pseudo-premier et pseudo second-ordre. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle n'est pas vérifiée.

Tableau III.2. Paramètres équationnelles et coefficients de corrélation pour les modèles cinétiques, pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich

	Paramètres	**Densité de courant mA/cm^2**		
		5	**20**	**35**
Pseudo-first ordre	K (min^{-1})	0.357	0.301	0.345
	qe_{cal}(mg.g^{-1})	1.54 10^7	1.33 10^6	9.83 10^5
	qe_{exp}(mg.g^{-1})	7.69 10^5	2.5 10^5	1.46 10^5
	R^2	**0.99**	**0.98**	**0.99**
Pseudo second ordre	K (min $^{-1}$)	0.125 10^{-5}	8 10^{-7}	16.3 10^{-7}
	$qe_{cal.}$(mg.g^{-1})	10^7	2.5 10^5	1.43 10^5
	qe_{exp}(mg.g^{-1})	7.69 10^5	2.5 10^5	1.46 10^5
	R^2	**0.97**	**0.99**	**0.99**
Elovich	α (mg.g^{-1} min^{-1})	2.10 10^8	1.65 10^7	1.107
	β (mg g^{-1})	1.09 10^{-5}	5.05 10^{-6}	8.71 10^{-6}
	R^2	**0.68**	**0.96**	**0.96**

III.5.Conclusion

Dans cette étude, des isothermes d'adsorption et des modèles cinétiques ont été développés pour prédire le traitement d'un effluent huileux par électrocoagulation. Les modèles utilisés ont été appliqués à des données expérimentales obtenues lors du traitement d'une émulsion d'huile de coupe par électrocoagulation en mode discontinu. L'effet de l'intensité de courant était évalué.

L'étude des cinétiques d'adsorption a montré que les résultats expérimentaux sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec des bons coefficients de régression.

L'étude des isothermes d'adsorption a permis de conclure que l'adsorption est favorable avec un coefficient adimensionnel $R_L < 1$, L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ. mol^{-1} ce qui explique que la physio-sorption et majoritaire. La variation de l'énergie d'adsorption montre une endothermicité d'adsorption c'est-à-dire que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules augmente linéairement avec l'adsorption.

Les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent mieux l'adsorption des particules colloïdale avec les meilleurs coefficients de régression (R^2 = 0.98), suivie par l'isotherme de Temkin (R^2 = 0.97) et Toth (R^2 = 0.95). La plus petite valeur de R^2 a été obtenue avec le modèle de Dubinin-Radushkevich (R^2 =0.94).

IV.1 Traitement des effluents laitiers par électrocoagulation utilisant des électrodes en aluminium, optimisation et modélisation

IV.1.1. Introduction

L'industrie laitière produit différents types de laits et génère une grande quantité d'eaux usées [159]. Ces effluents sont caractérisés par une forte demande chimique en oxygène (DCO), une demande biologique en oxygène (DBO5), nutriments gras et une charge élevée de matières en suspension [160]. De ce fait, le traitement des effluents laitiers est très important non seulement pour l'environnement, mais également dans le but de recycler l'eau pour une réutilisation dans d'autres procédés industriels [161].

Les eaux usées laitiers sont généralement traités en utilisant des procédés biologiques et physico-chimiques [162,163]. Cependant, le traitement biologique est limité par la consommation excessive d'énergie [164] et dans certains cas un traitement supplémentaire est nécessaire.

Les différents traitements physico-chimiques tels que la coagulation et la floculation ont été largement utilisés pour le traitement des effluents laitiers [165,166], mais leurs inconvénients majores sont le coût élevé des réactifs ajoutée ainsi que le faible retrait de matière organique, en plus ces technique peuvent créés une pollution secondaire en contaminant l'eau préalablement traitée [21].

D'autres technologies de traitement ont été explorées dans le but de trouver des techniques appropriées. Ces technologies comprennent la séparation membranaire [167,168], l'adsorption [169], et l'osmose inverse [170]. Une revue de la littérature a indiqué un certain nombre d'études qui montrent le succès des méthodes électrochimique dans de traitement des effluents laitiers [171,172]. Aussi, il y a peu d'études dans la littérature qui ont utilisé l'électrocoagulation comme procédé de traitement pour les effluents laitiers. Sengil et Ozacar [32] ont étudié le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en présence d'électrodes de fer tandis que Tchamango et al. [20] ont utilisé des électrodes d'aluminium par le même processus. Récemment, Valente et al. [25] rapportent des résultats obtenus dans le traitement des eaux usées d'une usine de production laitière par EC utilisant des électrodes en fer. Ils ont constaté que pour des conditions optimales, la réduction de la DCO n'était pas très important. Cependant, leurs résultats ont montré que l'élimination de la turbidité, la matière en suspension et la matière volatile étaient très élevés.

Dans l'électrocoagulation, le coagulant est libéré dans la solution in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Lors de l'alimentation des électrodes en courant, il y a

simultanément une dissolution du métal de l'anode et un dégagement du gaz d'hydrogène H_2 au voisinage de la cathode. Les métaux aluminium sont généralement utilisés comme anode sacrificielle, leur dissolution conduit à la formation des hydroxydes métalliques, des oxy-hydroxydes métalliques et des hydroxydes polymériques. Ces composés ont généralement une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles. Ils peuvent déstabiliser les colloïdes en suspension, en adsorbant, neutralisant ou précipitant les espèces polluantes dissoutes dans le liquide, pour les transformer finalement en flocs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation.

Généralement, la flottation est plus facile à réaliser que la filtration et la précipitation. Pour cela, l'électrocoagulation (EC) peut être assistée par l'injection d'air comprimé ou seulement réalisée par l'hydrogène H_2 produit par la cathode. Les bulles de gaz, ainsi générées en solution ont plusieurs avantages, y compris celui du transport, en particulier par flottation des particules déstabilisées.

Dans cette étude, les effets des paramètres de fonctionnement, telle que la durée d'électrolyse, le pH initial, la densité de courant, et la concentration d''électrolyte en utilisant des électrodes d'aluminium ont été étudiés. Pour évaluer les performances de procédé d'électrocoagulation, l'estimation de la consommation d'énergie a été évaluée et une caractérisation structurale des flocs générés par ce procédé été établie.

En outre, des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption ont été appliqués sur les résultats expérimentaux préalablement obtenues dans le but de prédire les différents phénomènes d'adsorption de la matière organique sur le métal d'hydroxyde. Étant donné que l'élimination des polluants est similaire à l'adsorption conventionnelle. Puisque la quantité de coagulant peut être estimée à un moment donné par la loi de Faraday, l'élimination des polluants peut être modélisée par des modèles d'adsorption, et des modèles cinétiques.

IV.1.2 Effets des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de traitement

IV.1.2.1 Effet de la densité de courant

La densité de courant est considérée comme un paramètre critique dans le procédé d'électrocoagulation [173]. Ceci est attribué au fait qu'une forte densité de courant produira une quantité significative d'hydroxyde d'aluminium, ayant pour résultat une plus grande quantité de coagulant pour éliminer les polluants. En outre, l'augmentation de la densité de courant conduit à l'augmentation de la densité de microbulles et leurs tailles diminuent [180].

Ayant pour résultat un flux ascendant plus important et une meilleure élimination de polluant et de la boue par flottation.

L'influence de la densité de courant sur le traitement des effluents laitiers a été étudiée au pH naturel des eaux usées, un temps de fonctionnement de 15 min, une concentration d'électrolyte de 1 g/l, et une densité de courant de 2.5 à 60 mA/cm^2. L'effet de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination est représenté sur la Figure IV.1.

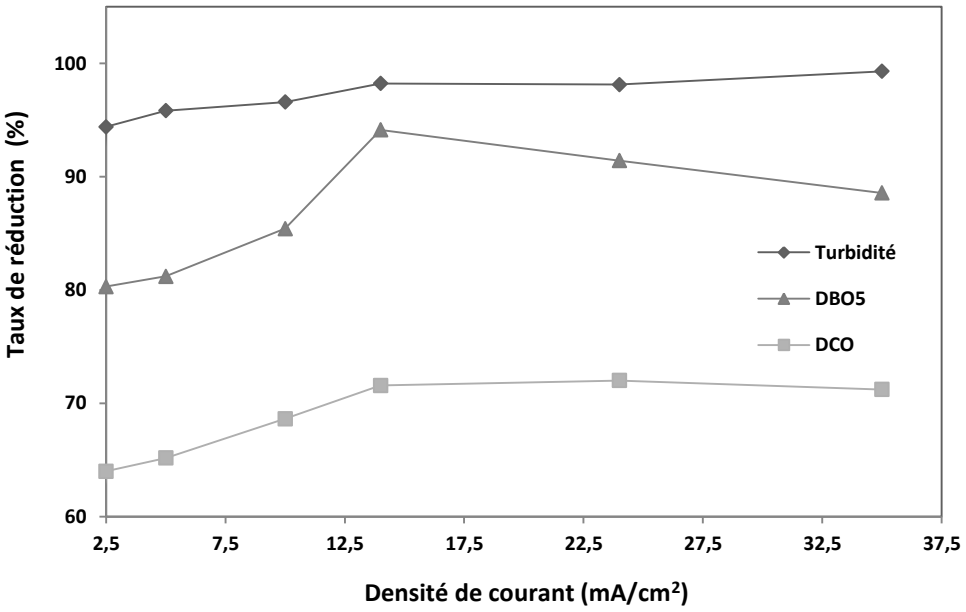


Figure IV.1. Effet de la densité de courant sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO_5. (t_{ec}= 15min, C_e =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)

Il a été remarqué que, pour des valeurs élevées de densité de courant, le pourcentage de réduction de turbidité, DCO, et DBO5 restent constants ; cela est probablement dû à la grande quantité d'ions Al^{3+} libérés par la dissolution d'électrode. Par conséquent, les molécules formées $Al(OH_3)$ sont entraînées à la surface, sans la présence de polluants en raison de la saturation des sites d'adsorption formée par l'hydroxyde d'aluminium. Selon nos expériences, une densité de courant de 14 mA/cm^2 semble être suffisante pour un traitement électrolytique efficace.

IV.1.2.2. Effet du pH initial

Pour examiner l'effet du pH initial, sa valeur était ajustée à la valeur désirée pour chaque expérience par l'addition d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique.

On a fait varier le pH entre 2 et 12 tandis que les autre facteurs ont été maintenus constants (densité de courant de 14 mA/cm^2, la concentration de l'électrolyte de 1g/l, et temps d'électrolyse de 15 min). Les variations du pourcentage de réduction de la turbidité, la DBO5 et DCO en fonction du pH sont présentées dans Figure IV.2.

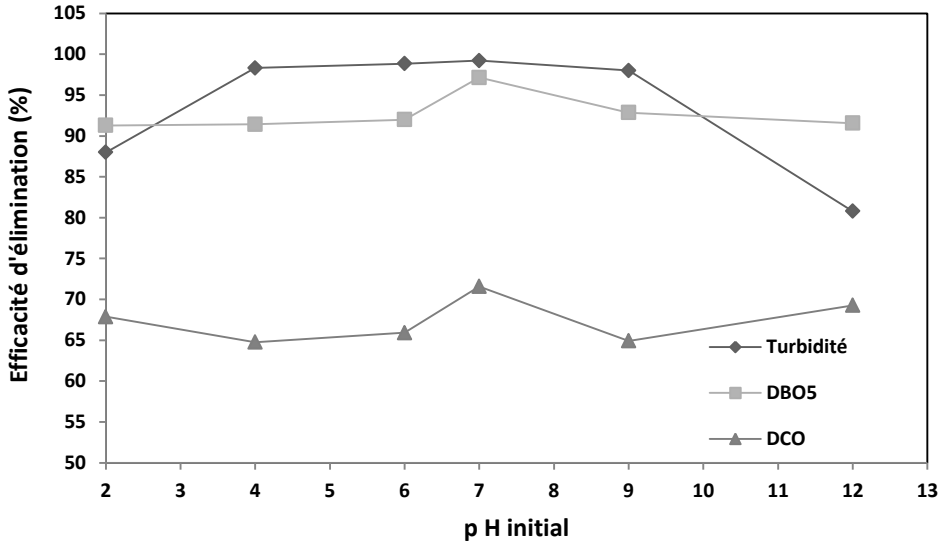


Figure IV.2. Effet du pH initial sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, t_{ec} = 15min, T = 20-22°C)

Les efficacités de traitement maximales ont étaient observée à un pH neutre (environ 7). Ces résultats sont en accord avec de nombreuses études antérieures relatives au traitement par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium [172]. Les rendements d'élimination ont été estimés comme suit: 99,23 % pour la turbidité, 71,57 % pour la DCO et pour 97,14 % pour la DBO5, Lorsque le pH initial tend vers des valeurs acide ou basique, les rendements d'enlèvement de la matière organique diminuent, cela est attribué au caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium d'$Al(OH)_3$ qui précipite à un pH de 6-7 et dont sa solubilité augmente quand la solution devient soit plus acide ou plus alcaline [174]. Par conséquent, les flocs d'hydroxyde d'aluminium sont moins réactifs et la floculation est moins efficace.

IV.1.2.3 Effet de la concentration de l'électrolyte

L'utilisation de chlorure de sodium (NaCl) est souvent favorisée par la présence d'ions chlorure qui peut considérablement réduire les effets néfastes d'autres anions et éviter la précipitation d'ions calcium contenus dans les eaux usées, et de former une couche isolante sur la surface de l'électrode et ensuite diminuer la dissolution de l'électrode métallique ou augmenter la résistance de la cellule électrochimique [172].

L'effet de la concentration d'électrolyte sur le taux d'élimination de la turbidité, la DCO, et la DBO5 a été étudié pour une densité de courant de 14 mA/cm^2, un pH de 7.11, et un temps de fonctionnement de 15 min (Figure IV.3).

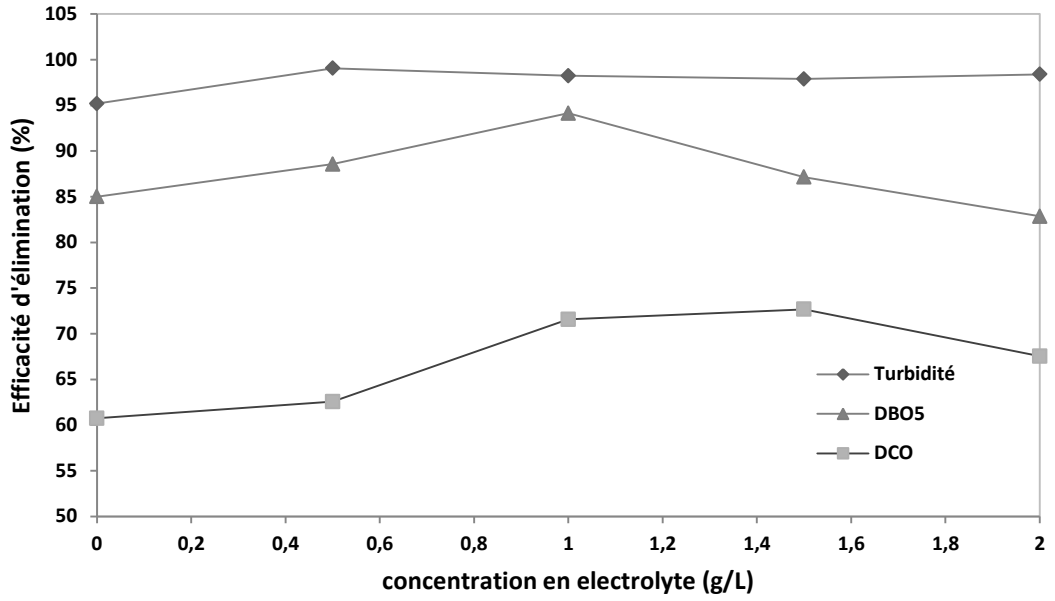


Figure IV.3 Effet de la concentration en électrolyte sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5. (i = 14 mA/cm^2, t_{ec} =15 min, pH=7.11, T = 20-22°C)

Les rendements d'élimination de la turbidité, DCO, et DBO5 augmentent avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte dans la gamme de concentration de 0 à 1g/l. Lorsque la concentration de NaCl dépasse 1g/l, l'efficacité d'élimination de la turbidité varie légèrement. Cependant, les taux de la DCO et DBO5 diminuent avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte. Les valeurs minimales de DCO et DBO5 ont été observés à 2 g/l de NaCl. L'effet de NaCl pourra s'expliquer par la vitesse de dissolution plus élevée des électrodes d'aluminium [75]. Les résultats expérimentaux montrent que les rendements d'éliminations maximales ont été observés pour la concentration de 1 g/l de NaCl.

L'addition d'électrolyte contribue à l'amélioration de l'efficacité d'élimination en augmentant la conductivité de la solution. La présence de NaCl en solution peut également générer des agents oxydants puissants capables d'oxyder les molécules organiques présentes dans les eaux usées et ensuite contribuer à l'élimination des polluants.

IV.1.2.4 Influence du temps d'électrolyse

Le temps de fonctionnement (ou temps d'électrolyse) est un facteur important dans le procédé d'électrocoagulation, selon La loi de Faraday. La quantité d'aluminium libérée est influencée par le temps d'électrolyse et par la suite conduit à l'augmentation des ions Al^{3+} libérés dans la solution traitée [173].

L'effet du temps d'électrocoagulation sur le traitement des effluents laitiers était étudié à un pH initial de 7,11, une densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration d'électrolyte de 1 g/l. La Figure IV.4 montre les différentes efficacités d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5 en fonction du temps.

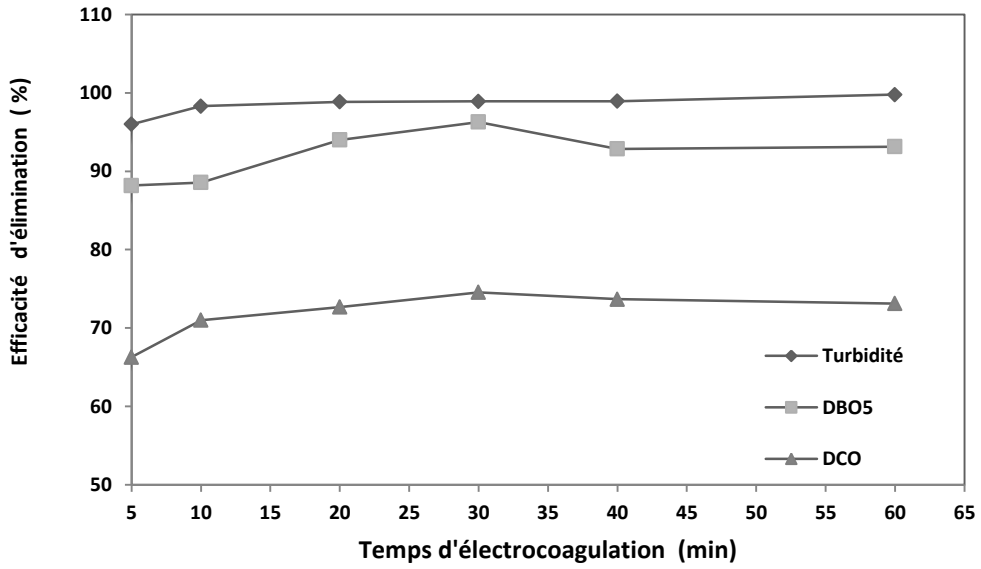


Figure IV.4 Effet du temps de l'électrocoagulation sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)

A l'examen de cette figure, il apparait qu'au cours des dix premières minutes de l'électrocoagulation, on a un taux d'élimination considérable en termes de turbidité (98.3-99.77 %), DCO (71.57- 65.18 %) et DBO5 (88.57-97.14%) de l'effluent brut.

L'augmentation du temps d'électrolyse donne de meilleurs résultats dont l'efficacité de traitement peut atteindre 98.91% en turbidité, 74.56% en DCO et 96.28% en DBO5 et cela pour une durée de 30 min. Au-delà de ce temps, les rendements d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5 n'ont pas beaucoup changés, cela pourrait être lié à la saturation en ions Al libérés par l'électrode et la formation de nouveaux flocs.

IV.1.2.5 Distance entre électrodes

La distance entre les électrodes est une variable importante pour optimiser les coûts d'exploitation. Selon certains auteurs [175], lorsque la conductivité de l'effluent est relativement élevée, un plus grand espace entre les électrodes doit être utilisé. Par contre, dans des situations de valeur modérée, il est recommandé d'utiliser une plus petite distance, car cela permettra de réduire la consommation d'énergie sans changer le degré de séparation, car dans ce cas le courant ne serait pas modifié.

Afin étudier l'effet de la distance entre les électrodes sur le traitement des effluents laitiers, nous avons étudié l'efficacité d'élimination de la turbidité, DBO5 et DCO pour trois distances, à savoir 1, 1.5 et 2 cm et cela dans les conditions optimales (pH initial de 7.11, une densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration d'électrolyte de 1 g/l, temps de traitement de 30 min). La Figure IV.5 représente l'évolution les différentes efficacités d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5 en fonction de la distance inter- électrode.

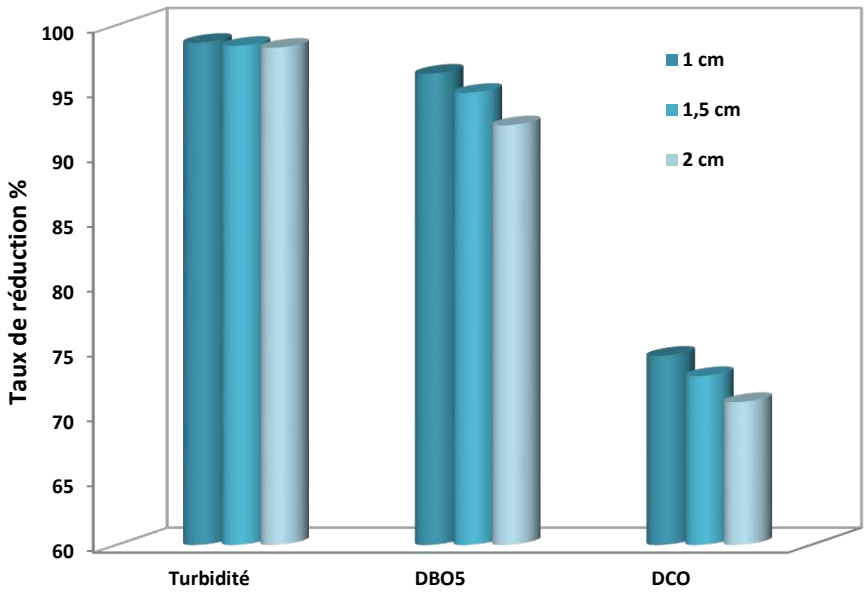


Figure IV.5 Effet de la distance inter-électrodes de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 aux conditions optimales.

A l'examen de cette figure, on peut remarquer que plus la distance entre les électrodes augmente, plus les taux de réduction de la DBO5 et la DCO diminuent.

Pour une distance de 1cm, on enregistre une valeur de DCO de 74.56%. Cette valeur passe à 73% pour une distance de 1.5cm et à 71% lorsqu'on passe à une distance de 2cm ; la turbidité et la DBO5 à leur tours reste relativement constantes pour les trois distances étudiées.

Ceci peut être expliqué par le fait que plus la distance entre les électrodes augmente les interactions des ions avec l'agent coagulant, ce qui influe sur l'efficacité de traitement, suite à la valeur relativement faible de la conductivité électrique des effluents traités. Il est donc recommandé d'utiliser une plus petite distance, car cela permettra de réduire la consommation d'énergie sans changer le degré de séparation, car dans ce cas le courant ne serait pas modifié.

Modirshahla et al. [176] ont rapporté dans leurs travaux que l'augmentation de la distance entre les électrodes, minimise les interactions des ions avec l'agent de coagulation qui se produisent dans la solution. A cet effet, il y aurait besoin d'une conductivité minimale pour assurer la transmission du courant électrique. Par conséquent, pour qu'il n'y ait pas de différence de retrait à des changements dans l'espacement entre les électrodes, la solution traitée doit avoir une valeur minimale de la conductivité électrique.

Crespilho et al. [177] ont montré que plus la distance entre les électrodes augmente, plus la tension appliquée augmente, parce que la solution présente une résistance au passage du courant électrique. Ainsi, selon la caractéristique de l'effluent, la distance entre les électrodes peut être modifiée pour maximiser l'efficacité du processus. Par exemple, des distances plus longues peuvent être utilisées lorsque l'effluent a une conductivité relativement élevée, tandis que la distance doit être aussi faible que possible lorsque la conductivité est faible, de sorte à ne pas augmenter excessivement la consommation d'énergie.

Selon nos résultats, la distance de 1 cm semble être une valeur optimale qui offre des meilleurs taux de réduction avec un optimum du coût.

IV.1.2.6. Effet de la Température

Selon Chen et al. [152], l'effet de la température a été peu étudié dans le processus d'électrocoagulation. Certaines études ont montré que l'efficacité obtenue avec des électrodes d'aluminium augmente avec la température jusqu'à 60°C, au-dessus de laquelle l'efficacité diminue.

Toutefois, la conductivité augmente avec la température, ce qui diminue la résistivité et de la consommation d'énergie électrique. L'augmentation de la température de la solution contribue à augmenter l'efficacité de l'élimination, provoquée par l'augmentation de la circulation des ions produits, en facilitant leur collision avec le coagulant formé [83, 178].

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité de traitement des effluents laitiers en termes de DCO, cinq températures ont été testés : 20, 30, 40, 50 et 60°C. Les essais ont été effectuées dans les conditions optimales (pH initial de 7.11, une densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration d'électrolyte de 1 g/l, temps de traitement de 30 min).

La Figure IV.6 montre l'évolution des taux de réduction de la DCO en fonction de la température.

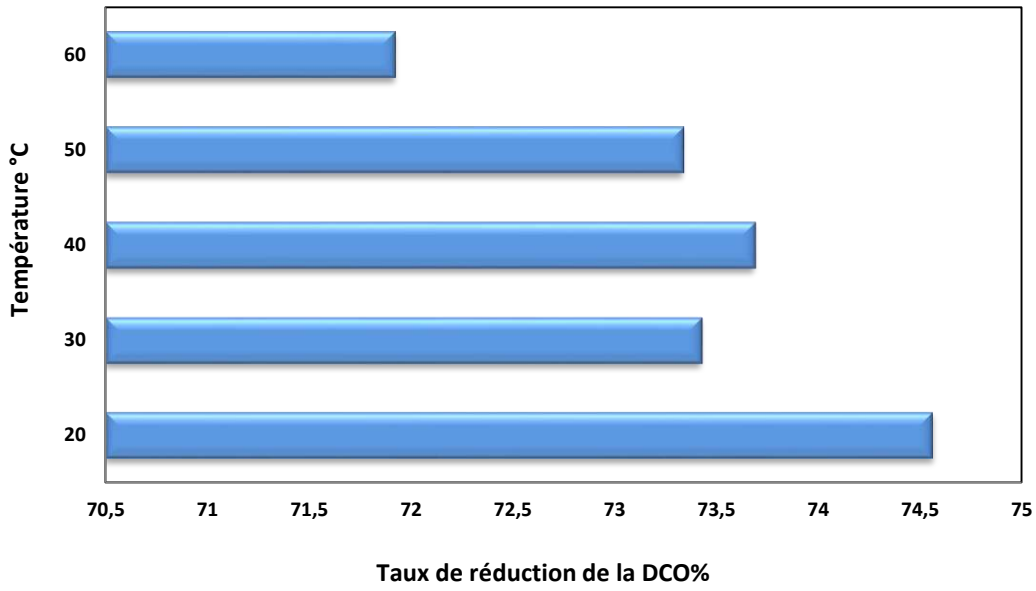


Figure IV.6 Effet de la température sur le taux de réduction de la DCO aux conditions optimales

À l'examen de la Figure IV.6, il apparait que la température n'a pas un effet positif sur le taux de réduction de la DCO. On remarque que plus la température augmente, plus le taux de réduction diminue, le meilleur taux de réduction est obtenu à 20°C.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1}, tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

IV.1.2.7 Effet de la nature d'électrolyte sur l'efficacité de traitement

Dans le but de comprendre comment influence la nature d'électrolyte sur l'efficacité de traitement des effluents laitiers par électrocoagulation, nous avons utilisé un autre électrolyte qui est le sulfate de sodium (Na_2SO_4). L'effet d'électrolyte a été étudié à une concentration de 1g/l qui corresponde à la concentration optimale obtenu, une densité de courant de 15 mA/cm^2 et un pH naturel des effluents traités. L'évolution de l'efficacité de traitement été exprimée en termes de turbidité, DBO5 et DCO. Les figures IV.8, IV.10, présentent les différents taux d'éliminations en présence des deux électrolytes (NaCl et Na_2SO_4) .

- **Sur la réduction de la turbidité**

D'après la figure IV.7 nous observons que la nature d'électrolyte na pas un grand effet sur la réduction de la turbidité, pour les deux types d'électrolyte (NaCl et Na_2SO_4), un taux de réduction de l'ordre de 99% est observé en cas d'utilisation des deux électrolytes.

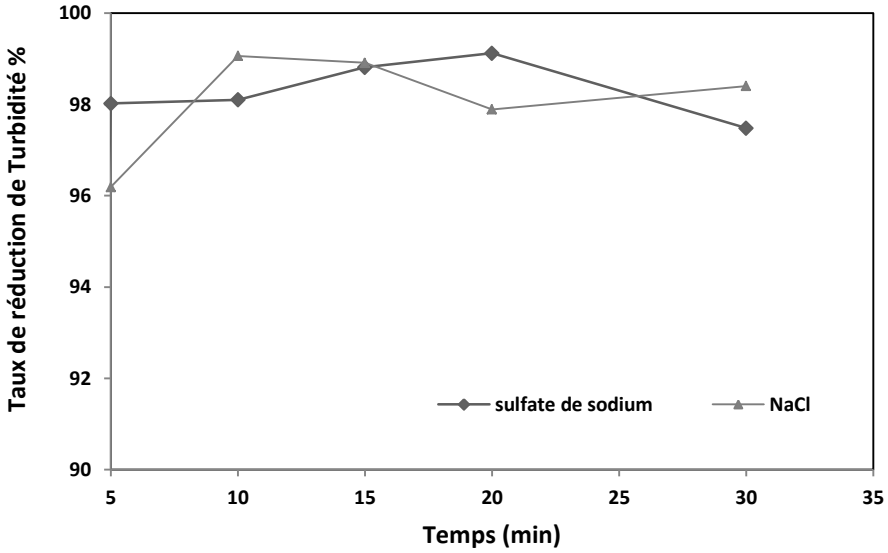


Figure IV.7 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la turbidité

- **Sur la réduction de la DBO5**

La figure IV.8 montre la variation du taux de réduction de la DBO5 en présences des deux électrolytes et ce pour un temps de 5 à 30 minutes. À partir de la figure nous pouvons dire que le NaCl enregistre des taux de réduction plus élevés que le sulfate de sodium en termes d'élimination de DBO5.

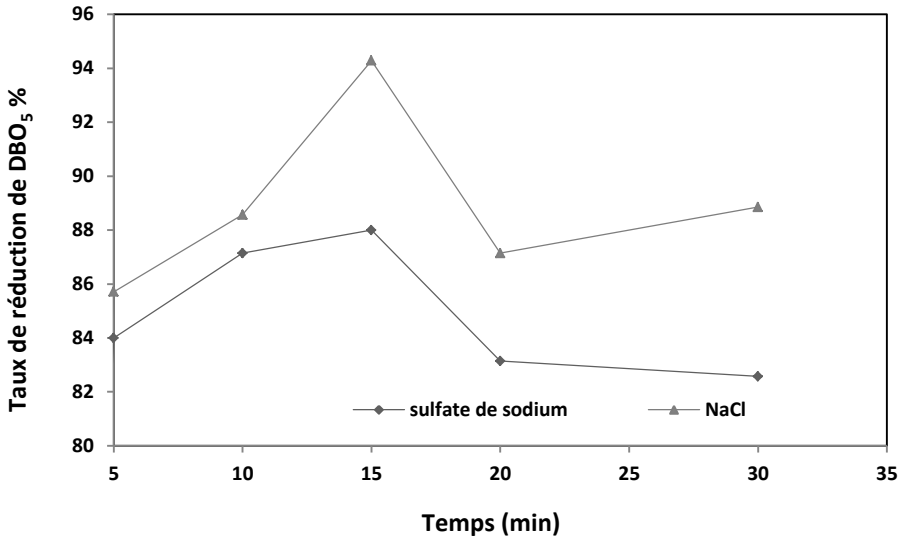


Figure IV.8 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la DBO5

- **Sur la réduction de DCO**

La figure IV.9 montre la variation du taux de réduction de la DCO en présences des deux électrolytes et ce pour un temps de 5 à 30 minutes. À partir de la figure on peut observer que le taux d'élimination de la DCO est plus prononcé en cas de l'utilisation de NaCl.

A partir des trois résultats nous pouvons dire que l'utilisation du NaCl est plus privilégiée que les sulfates de sodium en raison la réduction de la DBO5 et la de DCO observé.

Il a été déjà souligné [23,152] qu'une meilleure efficacité de traitement par électrocoagulation a été obtenue en présence de chlorure qu'avec les sulfates. Contrairement au chlorure, les ions sulfate sont soutenu pour favoriser la formation d'hydroxyde précipite sur la formation de cations polymériques, réduisant ainsi l'agrégation des particules.

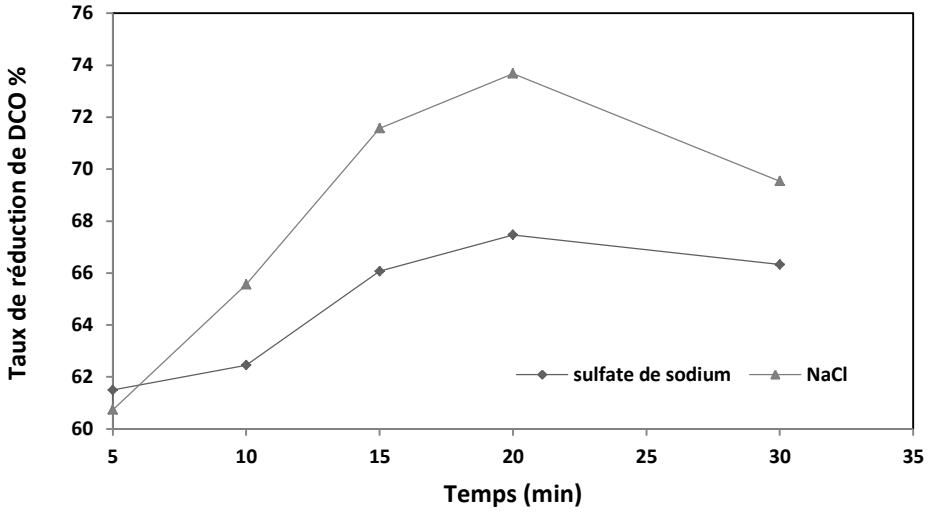


Figure IV.9 . Effet de la nature d'électrolyte sur la réduction de la DCO

IV.1.3. Consommation d'énergie

Le Coût de fonctionnement est un paramètre économique très important dans le processus d'électrocoagulation. En plus de la consommation des électrodes d'aluminium dans le processus EC, le coût d'exploitation majeur de l'EC est associé à la consommation d'énergie électrique pendant ce processus. L'énergie électrique (kWh /m^3) a été calculée à partir de l'équation suivante [179]:

$$C_{energy} = \frac{U.i.t_{EC}}{V} \quad (IV.1)$$

Où U est le potentiel de cellule dans le réacteur(Volt), i est l'intensité de courant (A), t_{ec} est le temps d'électrolyse(h), et V est le volume des eaux usées (m^3) traitée.

Selon l'Eq.IV.1, la consommation d'énergie pendant l'électrocoagulation des effluents dépend du temps et de l'intensité de courant. La Figure IV.5 montre la variation de l'énergie électrique consommée par mètre cube d'eaux usées en fonction du temps d'électrolyse et la densité de courant.

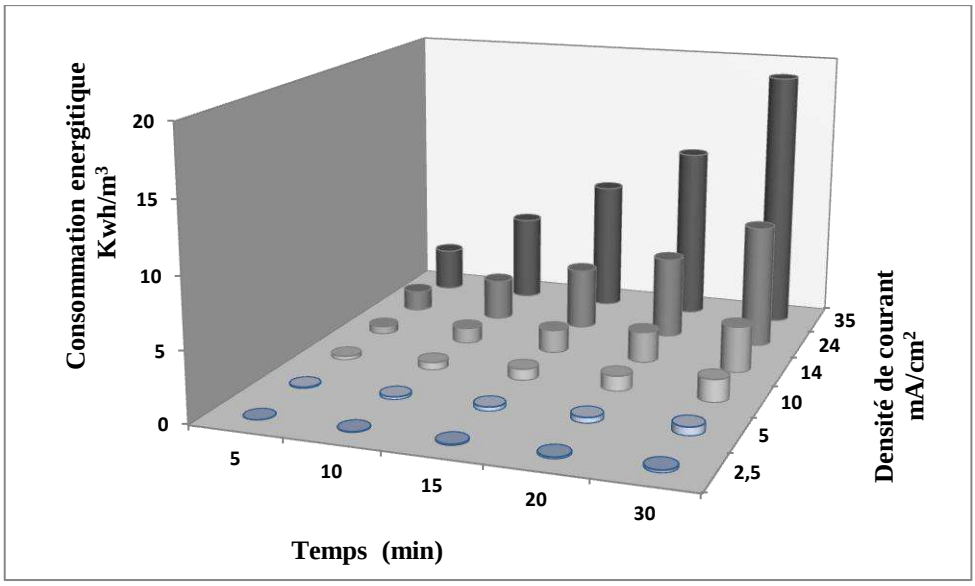


Figure IV.10 Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le Temps d'électrolyse

L'examen de cette figure montre que lorsque le temps augmente de 5 à 30 minutes pour une densité de courant de 14 mA/cm^2, l'énergie augmente de 0,56 à 3,36 kWh / m^3, la DCO augmente de 66 à 74,56 %, la DBO5 et la turbidité de 88 à 96,28 %. Après 30 min de traitement, tous les paramètres restent relativement constants, mais l'énergie de consommation augmente. On peut donc considérer que le temps d'électrolyse de 30 min donne l'optimum pour un rendement maximal de DCO et DBO5.

Ainsi, la consommation d'énergie augmente avec la densité de courant et la durée de fonctionnement. Par exemple, pour un temps d'électrolyse de 10 min, le système peut consommer 0.06, 0.2, 0.55, 1.12, 2.97 et 6.3 kWh/m^3, lorsque la densité de courant est de 2.5, 5, 10, 14, 24 et 35 mA/cm^2, respectivement.

A partir de ces résultats, on peut conclure que la densité de courant de 14 mA/cm^2 conduit à un optimum d'énergie consommée par le système avec les meilleurs rendements de réduction de la DCO (74.56 %) et DBO5 (96 %). La valeur de la consommation d'énergie dans ces conditions optimales (temps d'électrolyse de 30 min et densité de courant de 14 mA/cm^2) est d'environ 3.36 kWh/m^3.

IV.1.4. Caractérisation des flocs

La Caractérisations de la boue provenant du procédé d'électrocoagulation a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La quantité de boues produites pour chaque paramètre affectant le processus d'électrocoagulation a été déterminé après séchage dans un four (Binder ED 115) à 105°C.

Selon la FigureIV.6, le spectre FTIR de boues montre une bande large et intense à 3422 cm^{-1}qui peut être attribué aux vibrations d'élongation OH lié. Deux bandes à 2923 et 2853 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation -CH_3 de graisse [180]. La bande à 1648 caractérise la fonction carbonyle (C = O) de l'amide I [180,181], et la bande à 1552 cm^{-1}correspond au CN d'étirement, de flexion de l'amide NH II [180,181]. La bande à 1457 cm^{-1} peut indiquer la présence d'acides aminés de la chaîne latérale [21], les vibrations d'étirement à 1093 cm^{-1} des glucides [180] et la bande à 718 cm^{-1}est attribuée à -$(CH_2)_n$- d'huile [180].

Ces résultats montrent que les boues générées contiennent certaines protéines de lait, des lipides et des glucides.

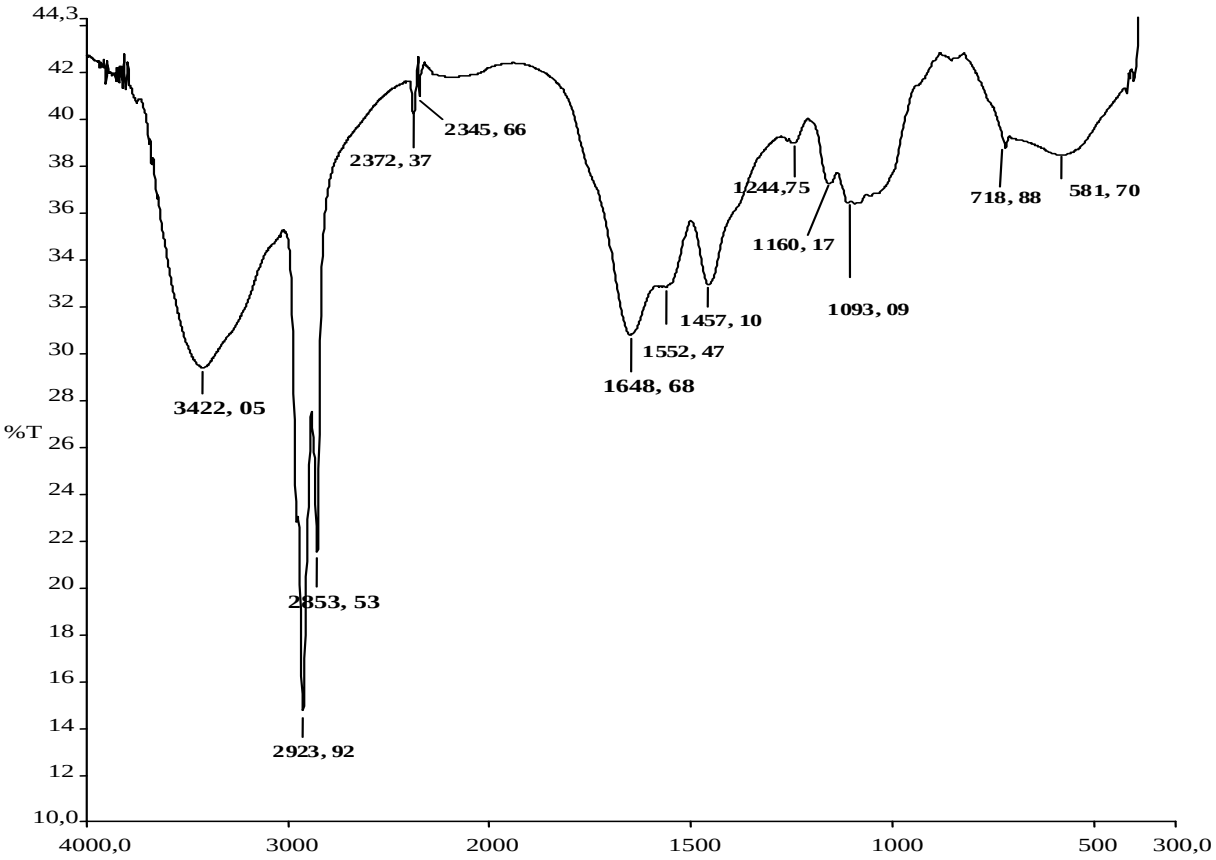


Figure IV.11. Spectre FTIR de la boue

IV.1.5 Modélisation cinétique

IV.1.5.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre

Les résultats expérimentaux ont été présentés selon le modèle cinétique du pseudo - premier ordre (Eq.I.16). Le tracé du log $(q_e - q_t)$ en fonction t est indiqué sur la Figure IV.7, K_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. La courbe obtenue a été trouvé linéaire avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.97$).

La valeur de q_e théoriquement calculée est très proche de la valeur expérimentale $q_{e\,(exp)}$, ce qui implique que le modèle cinétique pseudo-premier ordre peut décrire l'adsorption de la DCO sur de l'hydroxyde d'aluminium avec une bonne concordance entre les données expérimentales et théoriques. Les valeurs des paramètres cinétiques sont illustrées dans Tableau IV.1.

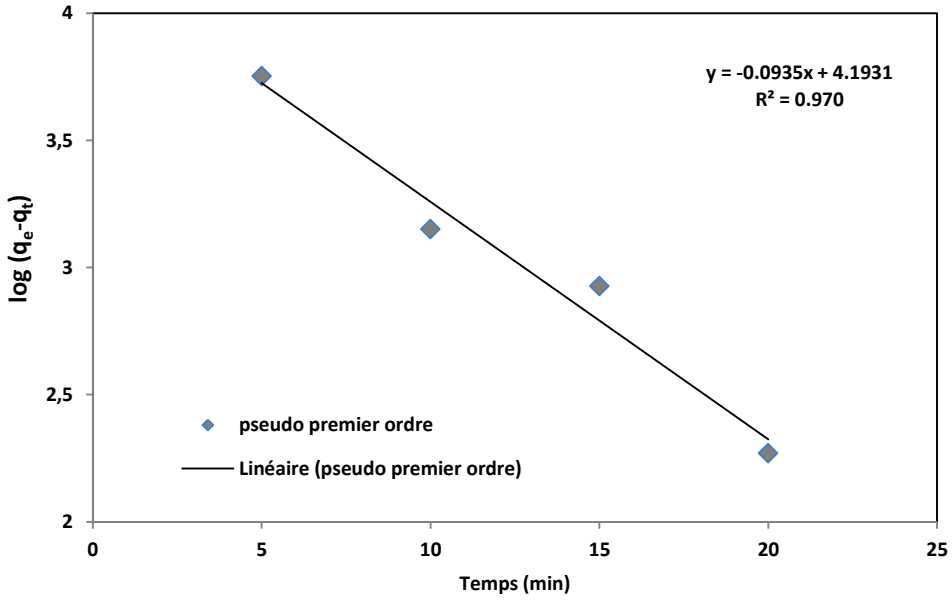


Figure IV.12. Modèle Cinétique Pseudo-premier de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO.

IV.1.5.2. Modèle pseudo- second ordre

Le pseudo- second modèle a été représenté tel qu'il est décrit par Eq.I.19. Le tracé de t/q_t en fonction de t pour le COD sur hydroxyde d'aluminium est indiqué sur la Figure IV.8. Les valeurs de K_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine, respectivement.

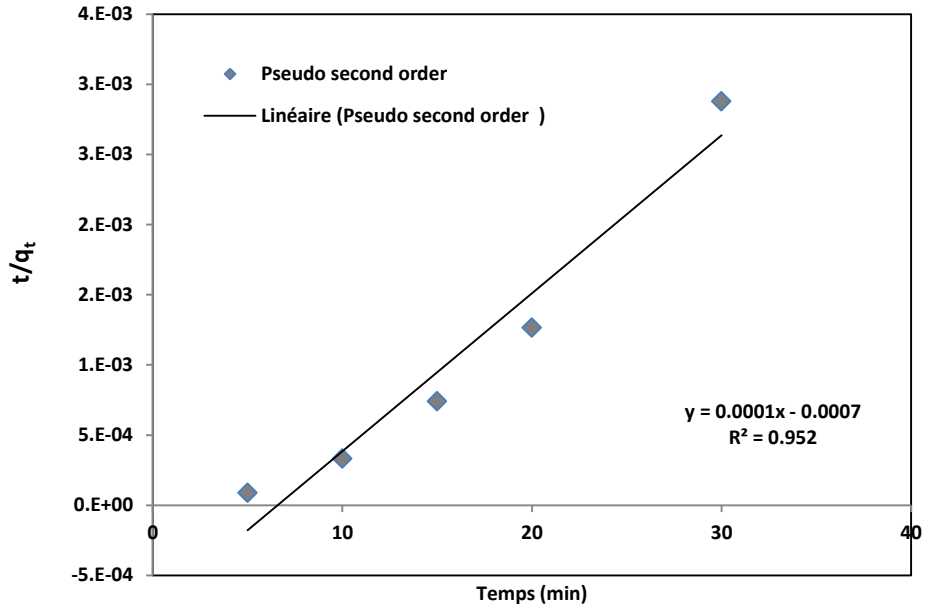


Figure IV.13. Modèle cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

L'équation prédictive de modélisation avec le pseudo-second ordre présente une linéarité avec un coefficient de régression R^2 de l'ordre de 0.95. Les différents paramètres équationnels et le coefficient de corrélation pour le modèle pseudo-second ordre sont donnés également dans le Tableau IV.1. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption calculée est loin de la capacité expérimentale avec une diminution du coefficient de corrélation en comparaison avec le modèle du premier ordre (R^2 = 0,95). Ainsi, nous pouvons dire que le modèle cinétique du pseudo premier ordre décrit mieux l'adsorption de la DCO sur hydroxyde d'aluminium avec un meilleur ajustement des données expérimentales que le pseudo-second ordre.

IV.1.5.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich a été présenté à partir de l'Eq.I.4 en traçant qt en fonction de ln t. Les différents paramètres équationnels et le coefficient de corrélation pour le modèle d'Elovich sont donnés également dans le Tableau IV.1

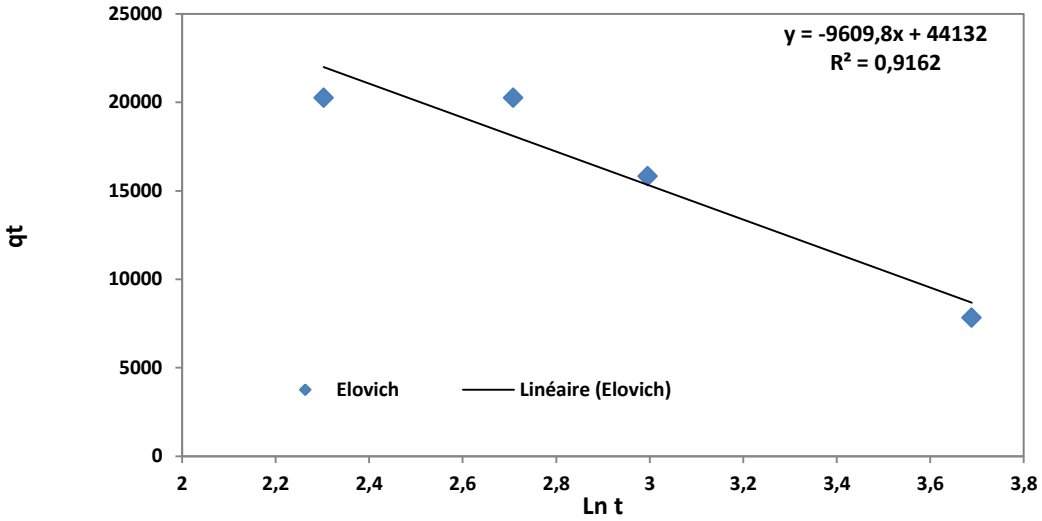


Figure IV.14. Modèle d'Elovich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

L'équation prédictive de modélisation du modèle d'Elovich présente une linéarité avec un coefficient de régression R^2 de l'ordre de 0.92.

Les résultats obtenus montrent une diminution du coefficient de corrélation en comparaison avec le modèle du premier et le pseudo second ordre. Ainsi, nous pouvons dire que le modèle cinétique du pseudo premier ordre décrit mieux l'adsorption de la DCO sur hydroxyde d'aluminium avec un meilleur ajustement des données expérimentales que le pseudo- second ordre et le modèle d'Elovich.

Tableau IV.1. Paramètres cinétiques calculées et coefficient de corrélation pour pseudo-premier ordre et du pseudo second ordre et le modèle d'Elovich pour l'adsorption de la matière organique sur hydroxyde d'aluminium en termes de DCO.

Pseudo-first ordre				Pseudo-second ordre				Elovich		
K (min^{-1})	qe_{cal} ($mg.g^{-1}$)	qe_{exp} ($mg.g^{-1}$)	R^2	K ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	qe_{cal} ($mg.g^{-1}$)	qe_{exp} ($mg.g^{-1}$)	R^2	α ($mg.g^{-1}\ min^{-1}$)	β ($mg\ g^{-1}$)	R^2
0.215	15599	15820	0.97	$1.42.10^{-4}$	1000	15820	0.95	$9.36\ 10^{5}$	$1.04\ 10^{-4}$	0.93

IV.1.6. Etude de l'adsorption

IV.1.6.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été présentée à partir de l'Eq.I.4, en traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, la courbe obtenue est représentée sur la Figure IV.9 et les paramètres équationnels ainsi que le coefficient de régression sont donnés dans le Tableau IV.2.

Les résultats montrent une faible valeur du coefficient de régression R^2 (0.9059), avec une divergence entre le q_e théorique (cal) et le q_e expérimental (exp). Alors nous pouvons dire que l'isotherme de Langmuir ne donne pas un bon ajustement aux données expérimentales.

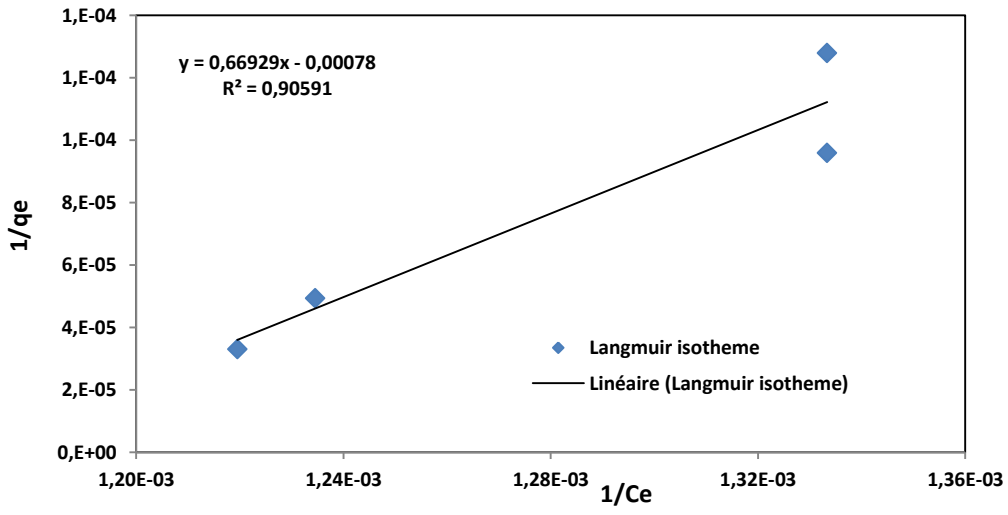


Figure IV.15. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

IV.1.6.2. Isotherme de Freundlich

Le tracé de q_e en fonction de C_e est représenté sur Figure IV.10. Les constantes n et K_f ont été obtenus à partir de la pente et l'intersection, respectivement. Les paramètres d'isotherme obtenus sont donnés dans le Tableau IV.2.

La valeur du coefficient de régression obtenu est de l'ordre de 0,95 indiquant ainsi que cette isotherme donne un bon ajustement aux données expérimentales comparée avec l'isotherme de Langmuir. Une caractéristique importante de l'isotherme de Freundlich est que l'adsorption prend un caractère hétérogène, c'est-à-dire que l'hydroxyde d'aluminium contient des surfaces spécifiques hétérogènes et de ce fait, l'adsorption des polluants se fait sur une surface hétérogène.

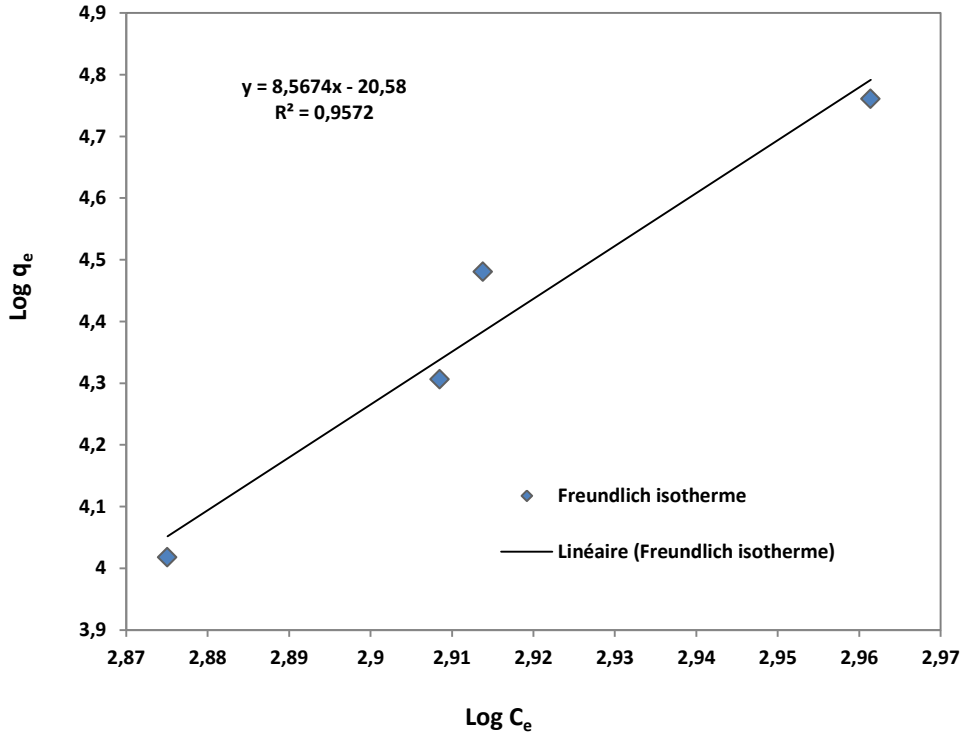


Figure IV.16. L'isotherme de Freundlich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

Tableau IV.2. Paramètres équationnels et coefficients de corrélation pour les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et DR d'adsorption de la matière organique sur hydroxyde d'aluminium**.**

Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
K ($l.mg^{-1}$)	q_m ($mg.g^{-1}$)	R^2	K	1/n	R^2	K	B	R^2	E ($kJ.mol^{-1}$)	K	R^2
$1.2.10^{-3}$	1250	0.905	$2.6.10^{-21}$	0.11	0.957	$2.7.10^{-4}$	$24,3.10^{4}$	0.961	1.06	0.43	0.95

IV.1.6.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme a été appliquée par un tracé linéaire de ln Ce en fonction de q_e tel qu'il apparaît dans la Figure IV.11. Les constantes B et A ont été calculées à partir de la pente et l''intersection respectivement. Les paramètres de l'isotherme de Temkin A, B et R^2 sont présentés dans le Tableau IV.2.

Selon le coefficient de régression R^2 obtenu (0,96), on voit que cette isotherme est applicable à la description des données d'équilibre. Cependant, en comparant les isothermes appliquées, l'isotherme de Temkin donne le meilleur ajustement, suivie par l'isotherme de Freundlich, et enfin l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression le plus bas.

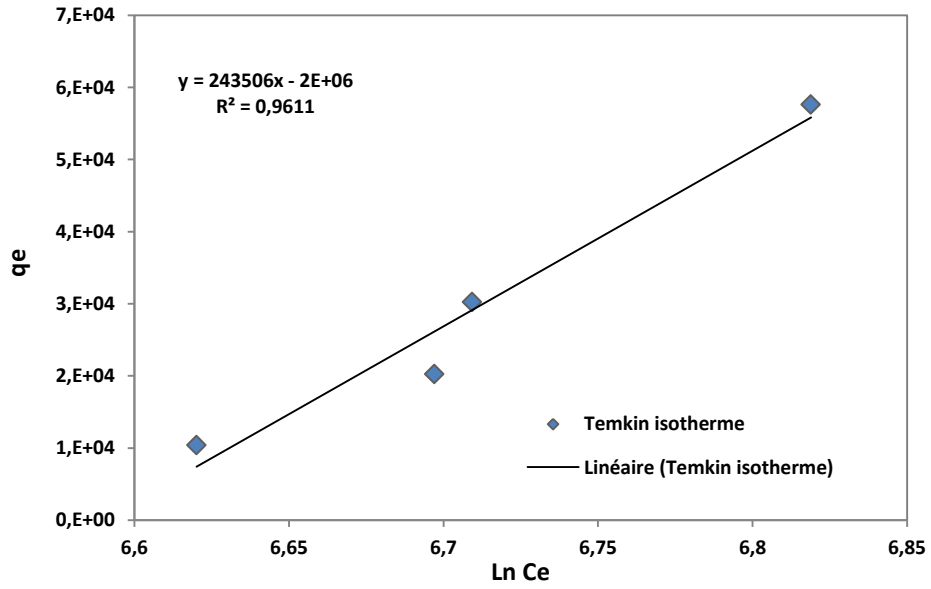


Figure IV.17. Isotherme de Temkin de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

IV.1.6.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) prend en considération l'hétérogénéité de l'adsorbant. Cette isotherme a été appliquée par un tracé linéaire de ln q_e en fonction de ε^2 tel qu'il apparaît dans la Figure IV.18. Les paramètres de l'isotherme et le coefficient de corrélation R^2 sont présentés dans le Tableau IV.2.

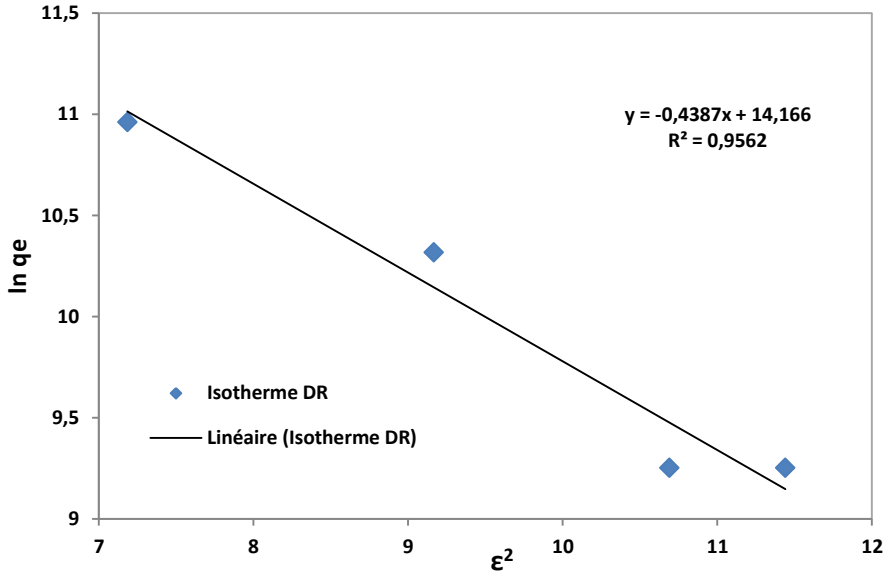


Figure IV18. Isotherme de DR de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium en termes de DCO

La valeur du coefficient de régression obtenue est de l'ordre de 0.95 indiquant ainsi que cette isotherme peut être utilisée pour décrire l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium. L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ.mol^{-1}, ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption de la matière organique, cette isotherme suppose que la surface de l'hydroxyde d'aluminium est une surface hétérogène.

IV.1.7. Conclusion

Le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en présence d'électrodes solubles d'aluminium a été étudié.

- Les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées, à savoir pH=7, densité de courant de 14mA/cm^2 et durée de fonctionnement de 30 min. L'efficacité de réduction de la turbidité, la DCO et DBO5 dans les effluents étaient 98.91%, 74.56% et 96.28%. La consommation d'énergie dans ces conditions a été estimée à 3.36 KWh/m^3. Avec une

température optimale de 20°C et une distance inter électrode de 1 cm. La caractérisation structurale par FTIR de la boue obtenue a montré qu'elle contient des composants de lait (protéines et des graisses).

- La modélisation cinétique établie a montré que le modèle pseudo premier ordre donne un meilleur ajustement du processus d'adsorption des polluants sur l'hydroxyde d'aluminium par rapport au pseudo second ordre modèle avec une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques. Les différentes isothermes appliquées ont révélé que l'isotherme de Temkin possède le meilleur coefficient de régression (R^2= 0.96), suivie par l'isotherme de Freundlich (R^2=0.95).

IV.2.Traitement des effluents laitiers par électrocoagulation utilisant des électrodes en fer, Optimisation et Modélisation

IV.2.1. Introduction

Le matériau constituant les électrodes influence visiblement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié l'incidence du matériau de l'électrode avec diverses théories. Les plus communes des électrodes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité [182].

Par conséquent, le matériau d'électrode doit être choisi de manière appropriée selon le traitement électrique effectué. Par exemple, pour le traitement par électrocoagulation, les électrodes doivent être aisément oxydables pour favoriser la réaction d'oxydation. Ce traitement est en effet basé sur le principe de dissolution de l'anode avec la formation d'ions métalliques qui jouent un rôle de coagulant pour les colloïdes contenus dans l'électrolyte.

Balmer et Foulds [183] ont démontré que plusieurs métaux (acier, cuivre, zinc, alliages d'aluminium, bronze, etc.) produisent une électrocoagulation efficace. Ils en conclurent que le matériau le moins cher et le plus facilement accessible devait être utilisé. L'aluminium et le fer répondent à ces critères. Néanmoins, l'aluminium présente l'inconvénient d'être plus soluble que le fer.

Cette étude a pour but de tester la performance des électrodes en fer dans le traitement des effluents laitiers pour ce faire, l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination de la DCO, DBO5 et la turbidité sera évaluée et une étude comparative avec les résultats obtenue en utilisant des électrodes d'aluminium sera établie .

IV.2.2. Effets des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de traitement

IV.2.2.1. Effet du temps d'électrocoagulation

Le temps de fonctionnement est un paramètre important pour l'application économique du processus d'électrocoagulation. La quantité de fer libérée en utilisant des électrodes en fer est influencée par le temps de traitement qui conduit par la suite à l'augmentation des ions de Fe libérées dans le système. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons procédé au traitement de notre effluent à différents temps de traitement allons de 5 min à 60 min et ce à un pH de 7.11, une densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration en électrolyte de 1g/l (Figure IV.19).

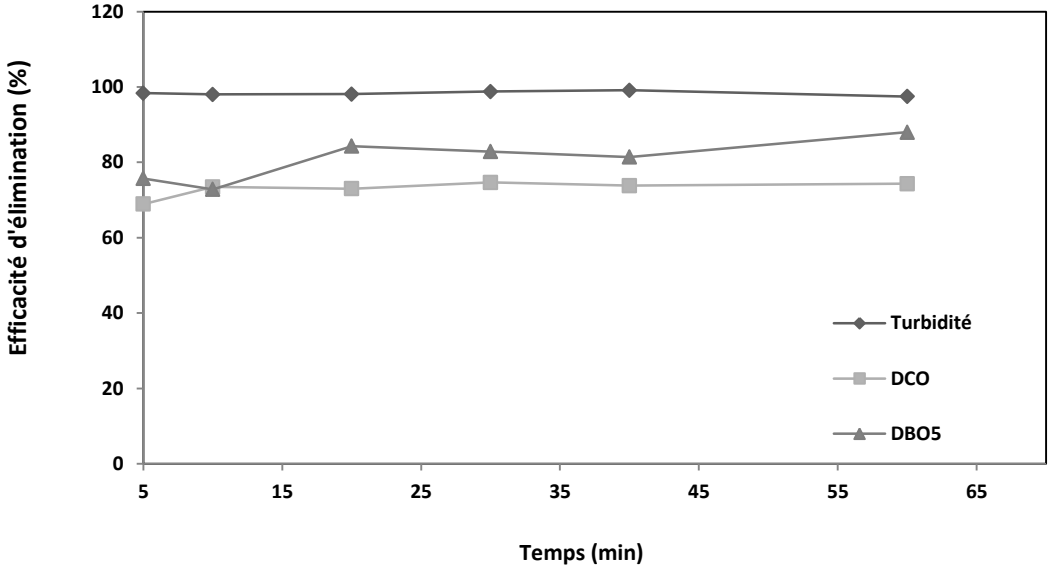


Figure IV.19. Effet du temps de l'électrocoagulation sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)

La figure IV.19 présente les différents rendements d'élimination en termes de turbidité, DCO et DBO5. A l'examen de cette figure, il apparait qu'au cours des cinq premières minutes de l'électrocoagulation, on a un taux d'élimination considérable en termes de turbidité (98.36%), DCO (68.94%) et DBO5 (75.71%) de l'effluent brut. L'augmentation du temps d'électrolyse donne de meilleurs résultats, l'efficacité de traitement peut atteindre 98.1 % en turbidité, 73 % en DCO et 84.29% en DBO5 et cela pour une durée de 20 min. Au-delà de ce temps, les rendements d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5 n'ont pas beaucoup changé cela pourrait être lié à la saturation en ions Fe libérés par l'électrode et la formation de nouveaux flocs.

IV.2.2.2. Influence du pH initial

Le pH initial est souvent considéré comme un facteur d'importance qui influence la performance des procédés électrochimiques. Pour examiner son effet sur l'électrocoagulation des effluents laitiers, le pH des échantillons à traiter est ajusté à la valeur désirée pour chaque essai par addition d'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique. La figure IV.20 montre l'efficacité d'élimination de la turbidité, DCO, et DBO5 en fonction du pH initial après 20 min d'électrolyse à 14 mA/cm^2 et à une concentration en électrolyte de 1g/L.

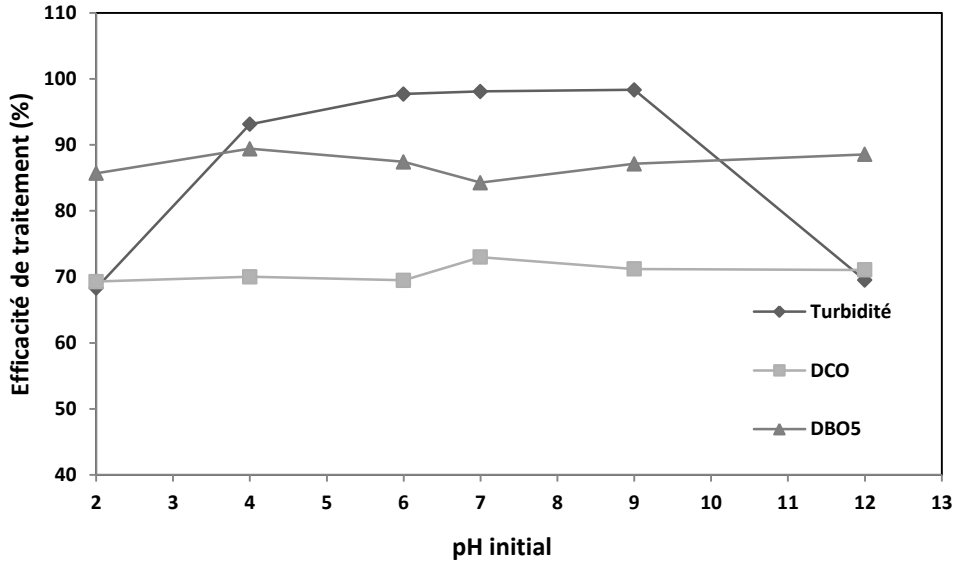


Figure IV.20. Effet du pH initial sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, Ce =1g/l, t_{ec} = 20 min, T = 20-22°C)

Les meilleurs rendements d'élimination ont été observés à un pH neutre (autour de 7), Les valeurs de réduction enregistrées sont 98.1% de turbidité, 73% de DCO, et 84.29 % de DBO5.

IV.2.2.3. Effet de la concentration en électrolyte

L'influence de la concentration en électrolyte sur l'efficacité de traitement en présence d'électrodes en fer a été étudiée pour un pH initial de 7.11, une durée de traitement de 20 min et une densité de courant de 14 mA/cm^2. L'utilisation de chlorure de sodium (NaCl) est souvent privilégiée du fait que les ions chlorures peuvent réduire considérablement les effets indésirables de d'autres anions comme HCO^{3-}, en évitant la précipitation des ions calcium (Ca^{2+}) contenues dans les eaux usées et de former une couche isolante sur la surface de

l'électrode qui contribue à l'augmentation de la résistance de la cellule électrochimique en inhibions la dissolution du métal.

La figure IV.21 présente l'effet de la concentration d'électrolyte sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et la DBO5.

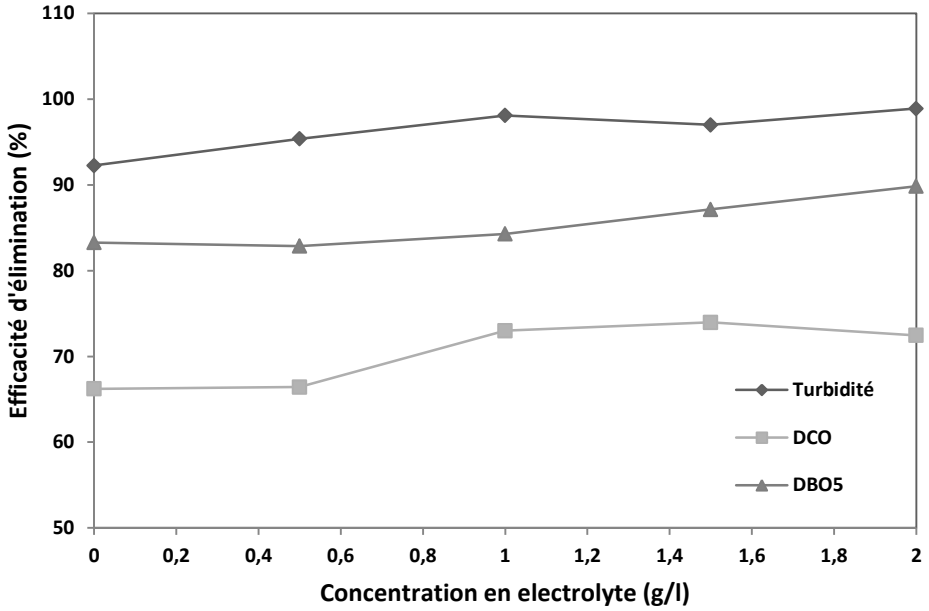


Figure IV.21. Effet de la concentration en électrolyte sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 (i = 14 mA/cm^2, t_{ec} =20 min, pH=7.11, T =20- 22°C)

L'examen de cette figure montre que lorsque la concentration en NaCl augmente de 0 à 1 g/l, l'efficacité d'élimination de la turbidité, de la DBO5 augmente respectivement de 92.26 à 98.1 % et 83.28% à 84.29 et de 66.23% à 73% pour la DCO et ce après 20 min électrolyse à une densité de courant de 14 mA/cm^2. Cependant, à des concentrations supérieures à 1g/l de NaCl, l'efficacité d'élimination de la DCO et DBO5 reste relativement constante.

IV.2.2.4. Effet de la densité de courant

L'effet de la densité de courant sur le traitement des effluents laitiers en présence d'électrodes de fer a été étudiée à un pH de 7.11, un temps d'électrolyse de 20 min, une concentration en l'électrolyte de 1 g/l et des densités de courant allant de 10 mA/cm^2 à 60 mA/cm^2. La Figure IV.22 présente les variations de l'efficacité de traitement en termes de turbidité, DCO et DBO5 en fonction de la densité de courant.

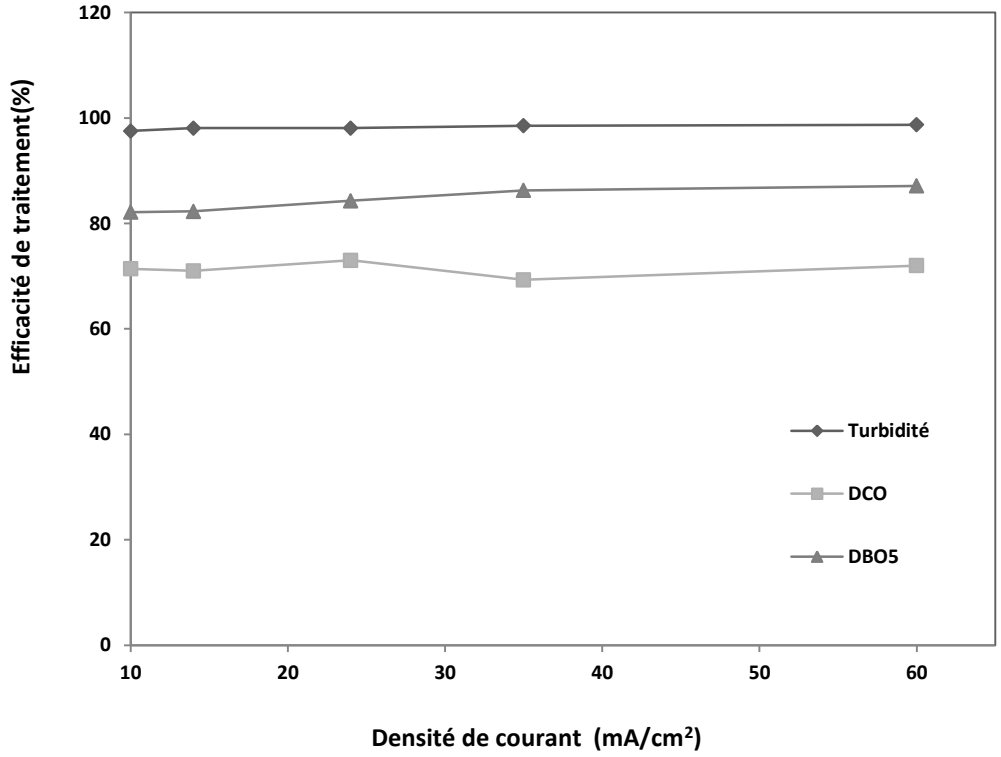


Figure IV.22. Effet de la densité de courant sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO_5. (t_{ec} = 20 min, Ce =1g/l, pH=7.11, T = 20-22°C)

Les résultats expérimentaux montrent que pour des intensités de courant allant de 10 mA/cm^2 à 60 mA/cm^2, la réduction des divers variables de pollution se produit dans deux phases, décrites comme suit:

La première phase où la densité de courant est ≤ 24 mA/cm^2, le taux de réduction de la turbidité, la DCO et la DBO5 augmente avec la densité de courant. Cela peut être expliqué par le fait que la production d'ions Fe^{2+} résultant de la dissolution d'anode, augmente avec la densité de courant selon la loi de Faraday.

La seconde phase pour des valeurs de densité ≥ 24 mA/cm^2, on note une constance des taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 respectivement, c'est-à-dire que l'augmentation de la densité n'a plus d'effet sur l'efficacité du traitement. Ceci peut être probablement dû à la saturation en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} éliminés par les électrodes et qui ne contribuent plus à l'élimination de la matière organique dissoute suite à la saturation des sites absorbés. Selon nos expériences, une densité de courant autour de 24 mA/cm^2 semble être

suffisante pour un meilleur traitement électrolytique, à savoir 98.1% en turbidité, 73% en DCO et 84.29% en DBO5.

IV.2.2.5 Distance entre électrodes

Pour étudier l'effet de la distance entre les électrodes sur le traitement des effluents laitiers en présence d'électrodes en fer, nous avons fait varier la distance entre les de électrode de 1 à 2 cm aux conditions optimales (pH initial de 7.11, une densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration d'électrolyte de 1 g/l pour une durée de 20 min).

La Figure IV.23 montre les différentes efficacités d'élimination de la turbidité, DCO et DBO5 en fonction de la distance inter- électrode.

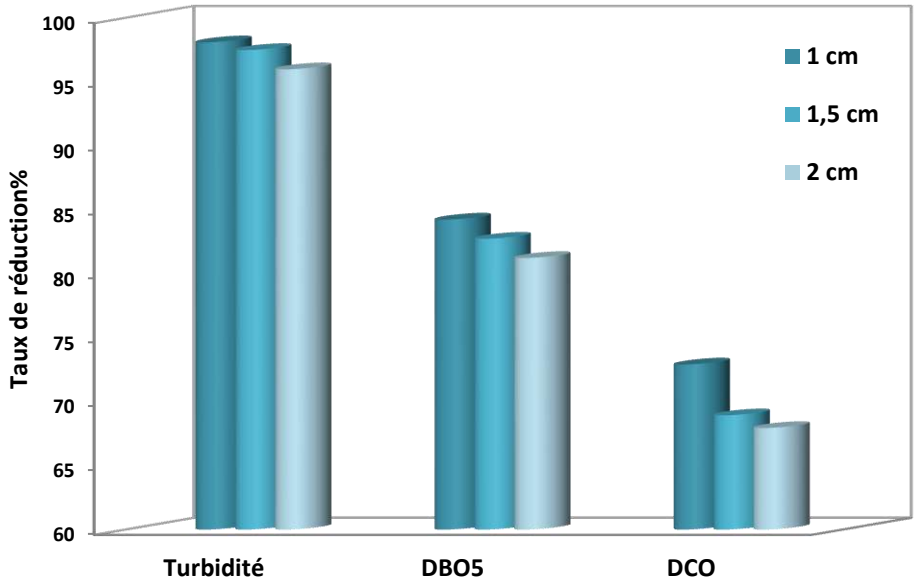


Figure IV.23 Effet de la distance inter électrodes sur le taux de réduction de la turbidité, DCO et DBO5 aux conditions optimales

A l'examen de la Figure IV.23, nous pouvons dire que plus la distance entre les électrodes augmente, plus les taux de réduction de la DBO5 et la DCO diminuent. Pour une distance de 1cm, on enregistre une valeur de DBO5 et de DCO de 96.28 %, 74.56% respectivement, cette valeur passe à 92.3%, 71% pour une distance de 2cm, la turbidité à son tour reste relativement constante pour les trois distances étudiées.

Cela peut être expliqué par le fait que plus la distance entre les électrodes augmente, plus les interactions des ions avec l'agent coagulant diminuent ce qui influe sur l'efficacité de

traitement, suite à la valeur relativement faible de la conductivité électrique de nos effluents, il est recommandé d'utiliser une plus petite distance, car cela permettra de réduire la consommation d'énergie sans changer le degré de séparation, car dans ce cas le courant ne serait pas modifié.

D'autre part la distance inter-électrodes contribue fortement au cout du procédé, plus la distance augmente plus la chute ohmique augmente et par la suite l'énergie consommée au cours du procédé augmente ; de ce fait, il est impératif de diminuer la distance afin d'assurer le minimum d'énergie consommée.

Dans notre cas la distance de 1 cm offre l'avantage d'un bon traitement électrolytique avec un minimum de cout.

IV.2.2.6 Effet de la température sur le taux de réduction de la DCO

Afin d'étudier l'influence de la température sur le processus d'électrocoagulation en présence d'électrodes de fer, nous avons étudié la variation du taux de réduction de la DCO en fonction de la température aux conditions optimales et ce pour des valeurs de températures de 20, 30, 40, 50 et 60°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.24.

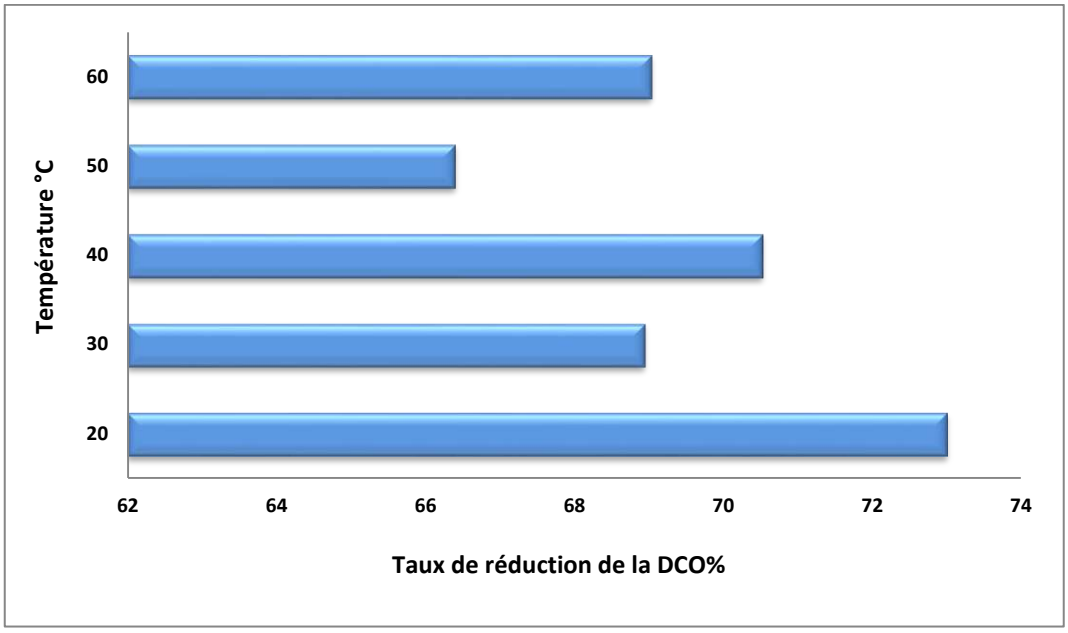


Figure IV.24 Effet de la température sur le taux de réduction de la DCO

À l'examen de la figure IV.24, il apparait que l'augmentation de la température ne contribue pas à l'augmentation de l'efficacité de traitement en termes de DCO. Ce résultat

confirme celui obtenu avec les électrodes en aluminium. Le meilleur taux de réduction est obtenu à 20°C.

D'après ces résultats, on conclut qu'il est préférable de travailler à des températures de l'ordre de 20 °C pour avoir une meilleure efficacité d'élimination de DCO.

IV.2.3. Consommation d'énergie

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la consommation d'énergie pendant l'électrocoagulation des effluents dépend du temps et de l'intensité de courant.

La figure IV.25 montre la variation de l'énergie électrique consommée par mètre cube d'eaux usées en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant au cours du traitement des effluents laitiers en utilisant des électrodes en fer.

On remarque que lorsque le temps augmente de 5 à 20 minutes pour une densité de courant de 24 mA/cm^2, l'énergie augmente de 1.82 à 7.27 kWh/m^3, la DCO augmente de 68 à 73 %, la DBO5 de 75% à 84% et la turbidité oscille autour de 98 %. Après 20 min de traitement, tous les paramètres restent relativement constants, mais l'énergie de consommation augmente.

On peut, par conséquent, considérer que le temps d'électrolyse de 20 min conduit à un rendement maximal de DCO et DBO5.

A partir de ces résultats, on peut conclure que la densité de courant de 24 mA/cm^2 conduit à un optimum d'énergie consommée par le système avec les meilleurs rendements de réduction de la turbidité (98.1%), DCO (73%) et DBO5 (84.29 %). La valeur de la consommation d'énergie dans ces conditions optimales (temps d'électrolyse de 20 min et densité de courant de 24 mA/cm^2) est d'environ 7.27 kWh/m^3.

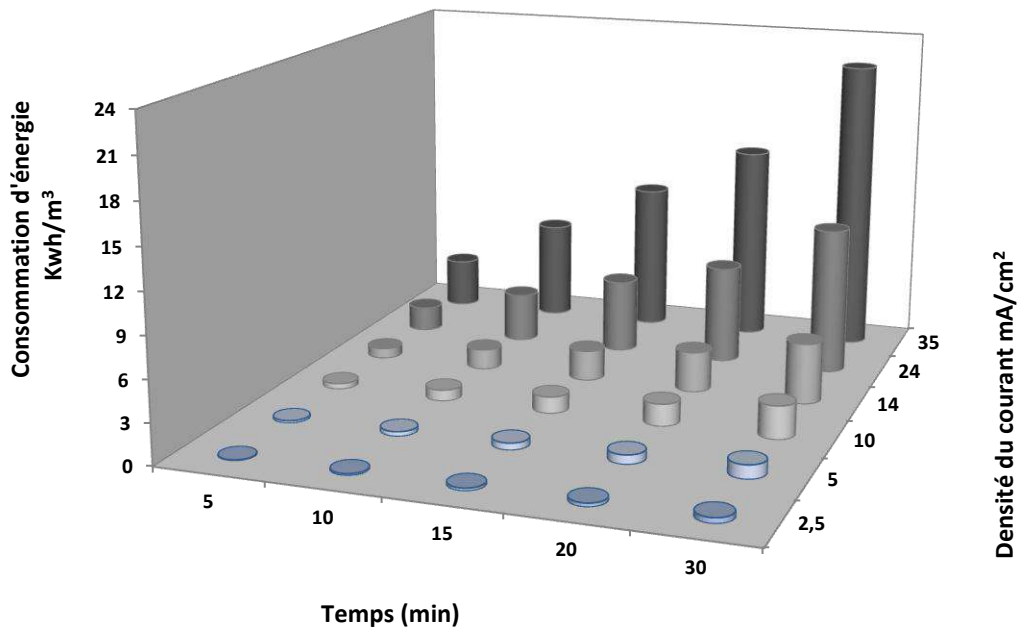


Figure IV.25. Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le Temps de d'électrolyse.

IV.2.4. Caractérisation des flocs

La Caractérisations des flocs provenant du procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes de Fer a été réalisée avec la même méthode décrite dans le paragraphe IV.1.4. Le spectre FTIR obtenu est présenté dans la Figure IV.26.

Le spectre FTIR de boues montre une bande large et intense à 3368 cm^{-1}qui peut être attribué aux vibrations d'élongation OH lié. Deux bandes à 2923 et 2853 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation -CH_3de graisse [180]. La bande à 1647 caractérise la fonction carbonyle (C = O) de l'amide I [180,181], et la bande à 1544 cm^{-1}correspond au CN d'étirement, de flexion de l'amide NH II [180,181]. Les bandes à 1440 cm^{-1} indiquent la présence d'acides aminés [21], les vibrations d'étirement à 1096 cm^{-1} appelé glucides [180] et la bande à 720 cm^{-1}est attribuée à -$(CH_2)_n$- d'huile [180].

Ces résultats montrent que la boue générée par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer contienne aussi certaines protéines de lait, des lipides et des glucides.

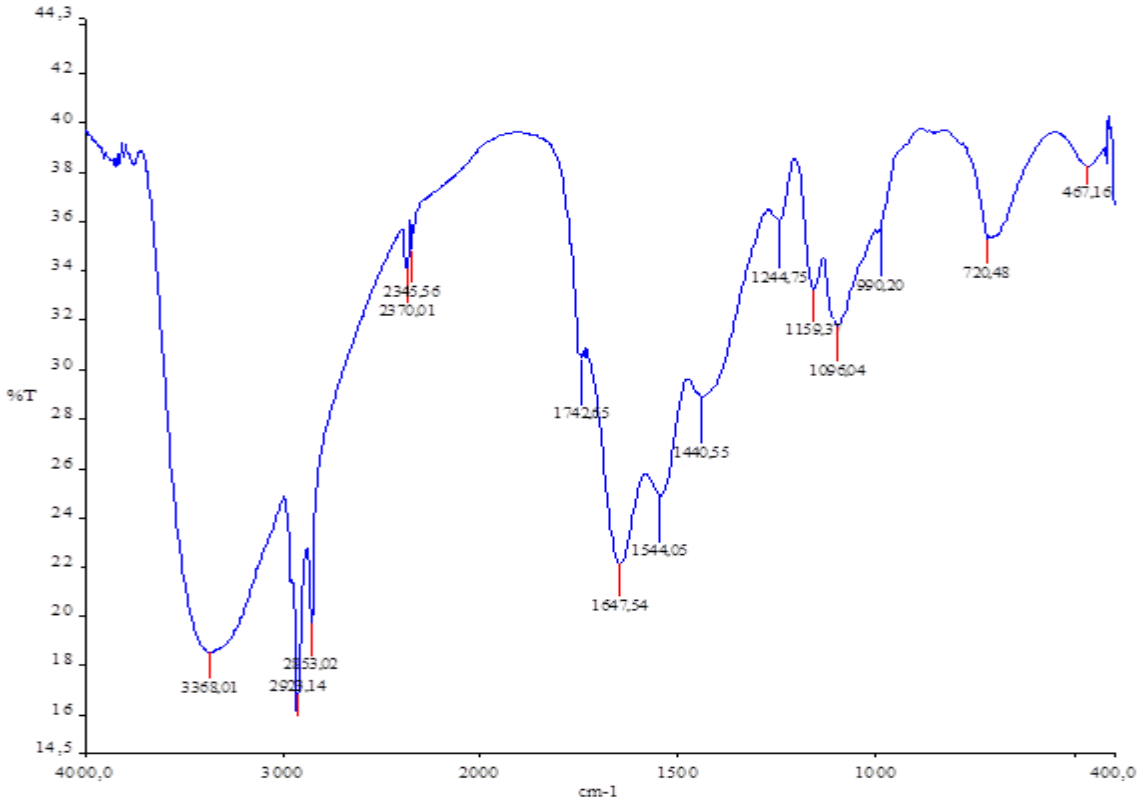


Figure IV.26. Spectre FTIR des flocs

IV.2.4. Modélisation cinétique

IV.2.4.1. Modèle pseudo premier ordre

Les résultats expérimentaux ont été présentés selon le modèle cinétique du pseudo- premier ordre (Eq.I.16). Le tracé de log $(q_e - q_t)$ en fonction t est indiqué sur la figure IV.27. Dans ce cas, K_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. La courbe obtenue a été trouvé linéaire avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99$).

La valeur de q_e théoriquement calculée est très proche de la valeur expérimentale $q_{e\,(exp)}$, ce qui implique que le modèle cinétique pseudo-premier ordre peut décrire l'adsorption de la DCO sur de l'hydroxyde ferrique avec une bonne concordance entre les données expérimentales et théoriques. Les valeurs des paramètres cinétiques sont illustrées dans Tableau IV.3.

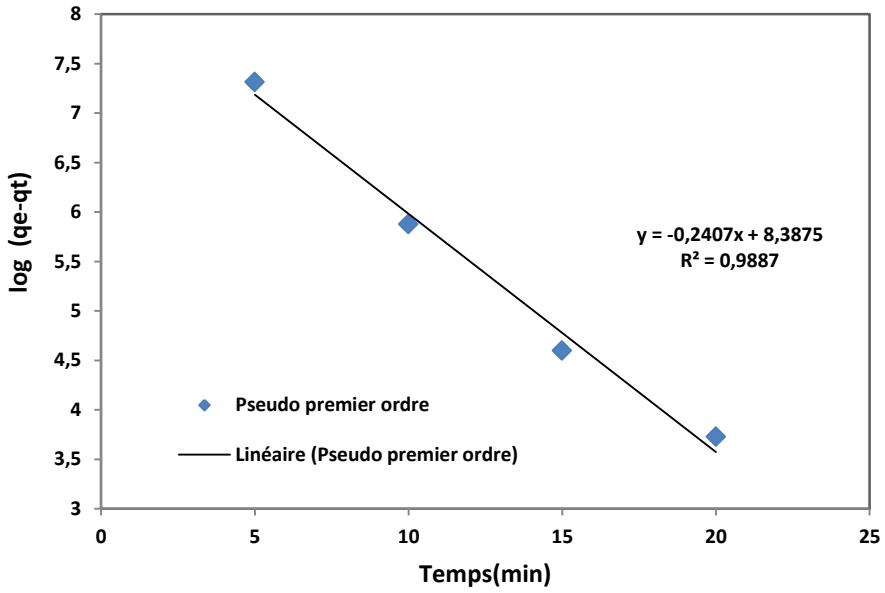


Figure IV.27. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

IV.2.4.2. Modèle pseudo- second ordre

Le pseudo- second modèle a été représenté tel qu'il est décrit par Eq.I.19.Le tracé de (t/q_t) en fonction de t pour la DCO sur hydroxyde ferrique est présenté sur la Figure IV.28. Les valeurs de K_2 et q_e peuvent être déterminée à partie de la pente et l'ordonnée à l'origine, respectivement.

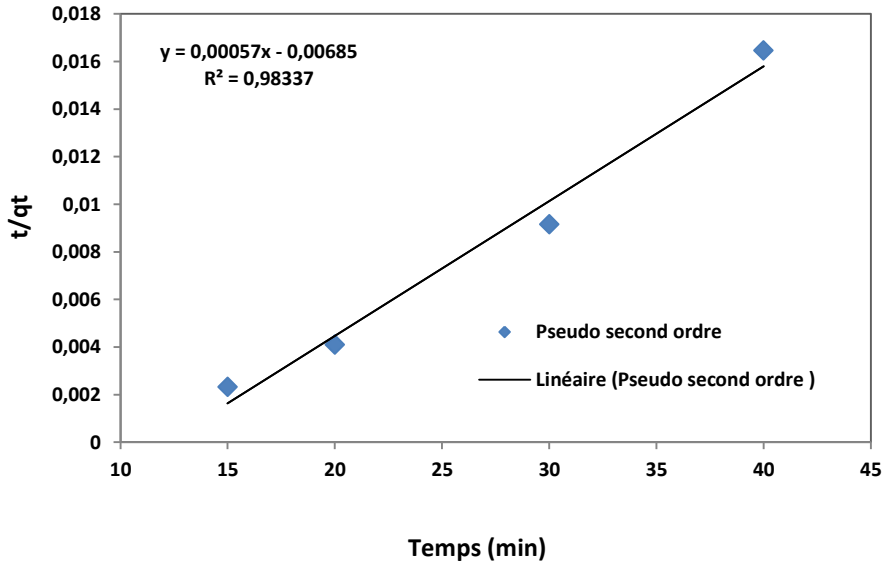


Figure IV.28. Modèle cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

L'équation prédictive de modélisation avec le pseudo-second ordre présente une linéarité avec un coefficient de régression R^2 de l'ordre de 0.98. Les différents paramètres équationnels et le coefficient de corrélation pour le modèle pseudo-second ordre sont donnés également dans le Tableau IV.3.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption calculée est loin de la capacité expérimentale avec une diminution du coefficient de corrélation en comparaison avec le modèle du premier ordre (R^2 = 0.99). Ainsi, on peut dire que le modèle cinétique du pseudo premier ordre décrit mieux l'adsorption de la DCO sur l'hydroxyde ferrique avec un meilleur ajustement des données expérimentales que le pseudo- second ordre.

IV.2.4.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est représenté tel qu'il est décrit par Eq.I.21, le tracé de q_t en fonction de lnt en termes de DCO est présenté sur la Figure IV.29. Les paramètres équationnelles et le coefficient de corrélation sont présentés sur le Tableau IV.3.

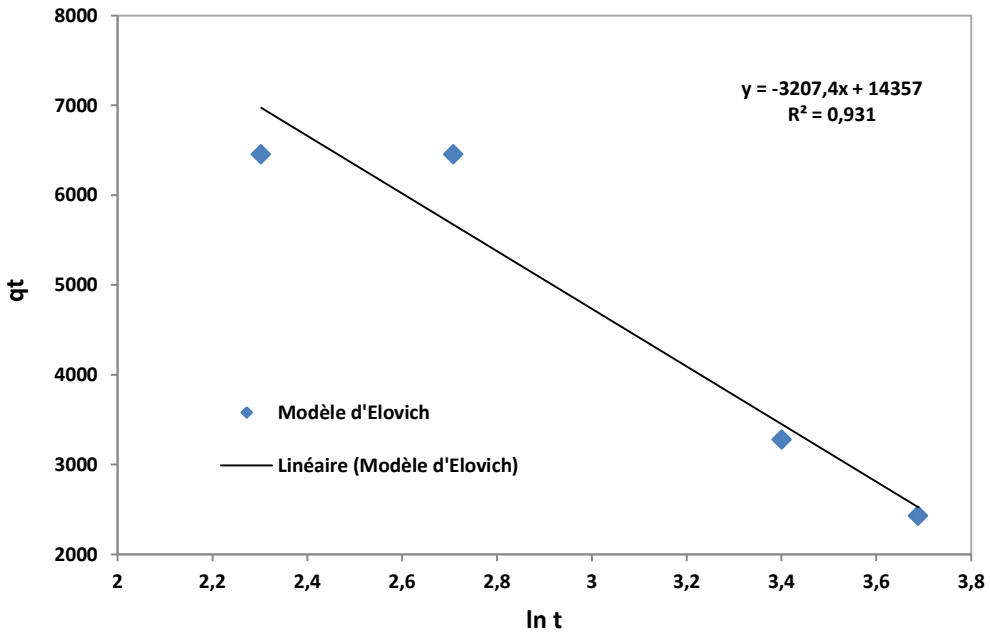


Figure IV.29. Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

L'équation prédictive de modélisation avec le modèle d'Elovich présente une linéarité avec un coefficient de régression R^2 de l'ordre de 0.93.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le coefficient de corrélation R^2 est plus faible que celui obtenu à l'aide des relations pseudo-premier et pseudo second- ordre. Ainsi, nous pouvons dire que le modèle cinétique du pseudo premier ordre décrit mieux l'adsorption de la DCO sur hydroxyde de fer avec un meilleur ajustement des données expérimentales que le pseudo- second ordre et le modèle d'Elovich.

Tableau IV.3. Paramètres cinétiques calculées et coefficient de corrélation pour le pseudo-premier ordre, pseudo second ordre et le modèle d'Elovich pour l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

Pseudo-first ordre				**Pseudo-second ordre**				**Elovich**		
K (min^{-1})	**qe_{cal} ($mg.g^{-1}$)**	**qe_{exp} ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**K ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)**	**qe_{cal} ($mg.g^{-1}$)**	**qe_{exp} ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**α ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)**	**β ($mg\ g^{-1}$)**	**R^2**
0.55	4389.62	4873	0.99	$4.74.10^{-4}$	1754.38	4873	0.98	$2.8\ 10^{5}$	$3.11\ 10^{-4}$	0.93

IV.2.5. Etude de l'adsorption

IV.2.5.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été présentée à partir de l'Eq.I.4, en traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, la courbe obtenue est représentée sur la Figure IV.30 et les paramètres équationnels ainsi que le coefficient de régression sont donnés dans le Tableau IV.4.

Les résultats montrent une faible valeur du coefficient de régression R^2 (0.92), avec une divergence entre le q_e théorique (cal) et le q_e expérimental (exp). Alors, on peut noter que l'isotherme de Langmuir ne donne pas un bon ajustement aux données expérimentales.

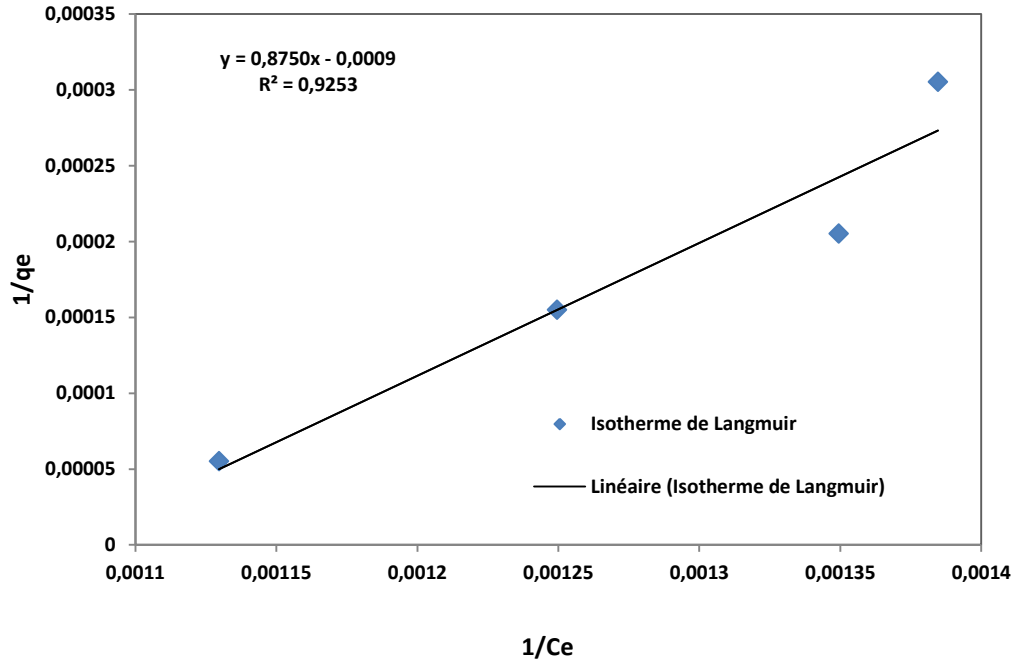


Figure IV.30. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

IV.2.5.2. Isotherme de Freundlich

Le tracé de q_e en fonction de C_e est représenté sur la figure IV.31. Les constantes n et K_f ont été obtenus à partir de la pente et l'intersection, respectivement. Les paramètres d'isotherme obtenus sont donnés dans le Tableau IV.4.

La valeur du coefficient de régression obtenue est de l'ordre de 0,96 indiquant ainsi que cette isotherme donne un bon ajustement aux données expérimentales comparée avec l'isotherme de Langmuir. Une caractéristique importante de l'isotherme de Freundlich est que l'adsorption prend un caractère hétérogène, c'est-à-dire que l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ contient des surfaces spécifiques hétérogènes et de ce fait l'adsorption des polluants se fait sur une surface hétérogène.

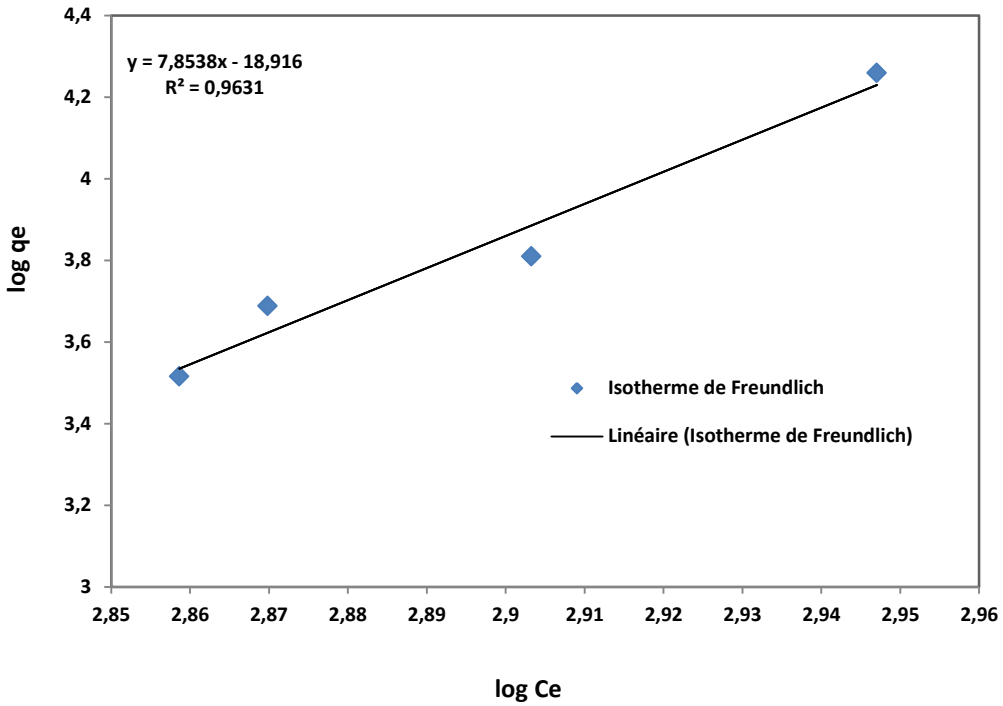


Figure IV.31. Isotherme de Freundlich de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

Tableau IV.4. Paramètres équationnels et coefficient de corrélation pour les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temin et DR d'adsorption de la matière organique sur hydroxyde ferrique

Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
K ($l.mg^{-1}$)	**q_m ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**K**	**1/n**	**R^2**	**K**	**B**	**R^2**	**E ($kJ.mol^{-1}$)**	**K**	**R^2**
$1.0.10^{-3}$	$1.1.10^{3}$	0.92	$5.4.10^{-19}$	0.13	0.96	3.10^{-3}	52.10^{4}	0.96	1.06	0.44	0.95

IV.2.5.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme a été appliquée par un tracé linéaire de ln C_e en fonction de q_e tel qu'il apparaît dans la figure IV.32. Les constantes B et A ont été calculées à partir de la pente et l''intersection respectivement. Les paramètres de l'isotherme de Temkin A, B et R^2 sont présentés dans le tableau IV.4.

Selon le coefficient de régression R^2 obtenu (0.96), on voit que cette isotherme est applicable à la description des données d'équilibre. Cependant, en comparant les isothermes appliquées, l'isotherme de Temkin donne le meilleur ajustement, suivie par l'isotherme de Freundlich, et enfin l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression le plus bas.

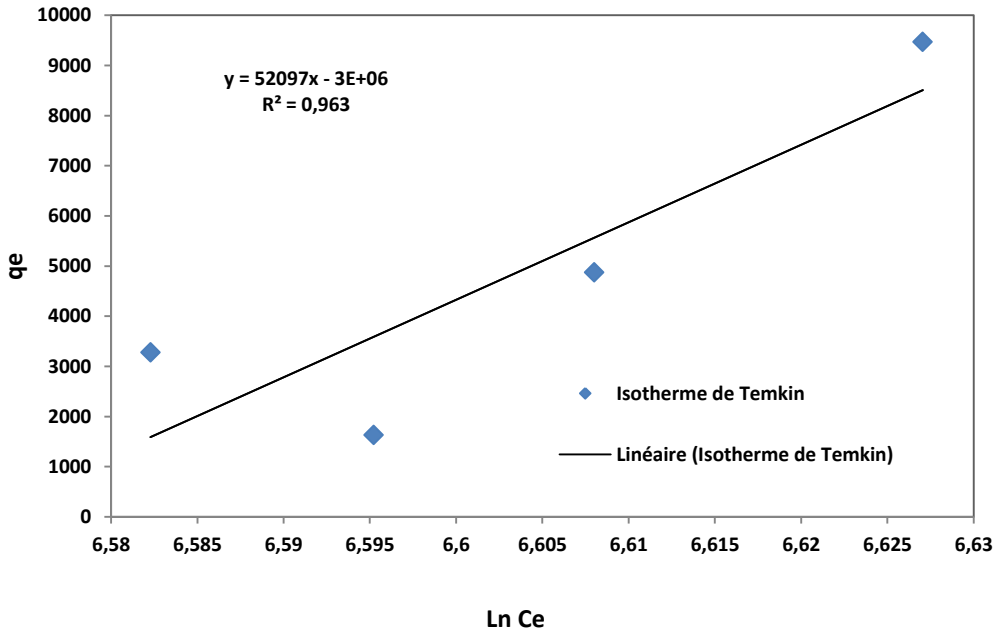


Figure IV.32. Isotherme de Temkin de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

IV.2.5.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le tracé de ln q_e en fonction de ε^2 est représenté sur la Figure IV.33. Les paramètres d'isotherme obtenus sont donnés dans le Tableau IV.4.

La valeur du coefficient de régression obtenue est de l'ordre de 0.95 indique ainsi que cette isotherme peut être utilisée pour décrire l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique.

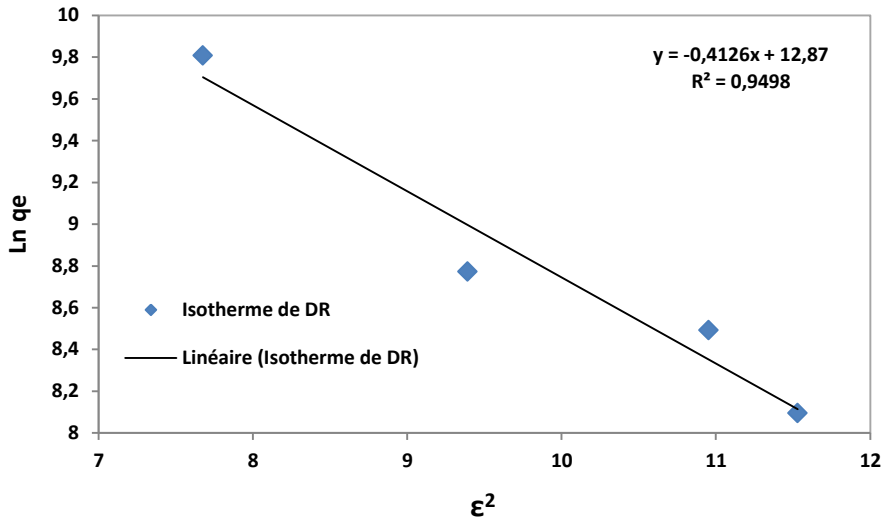


Figure IV.33. Isotherme de DR de l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde ferrique en termes de DCO

La valeur du coefficient de régression obtenu est de l'ordre de 0.95 indiquant ainsi que cette isotherme peut être utilisée pour décrire l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium.

L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 $KJ.mol^{-1}$, ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption de la matière organique, cette isotherme suppose que la surface de l'hydroxyde ferrique est une surface hétérogène.

IV.3. Comparaison de l'efficacité de traitement des deux types d'électrodes (Al et Fer)

IV.3.1. Effet de la nature d'électrode sur le taux d'élimination de la DCO, DBO5 et la turbidité.

L'effet du matériau d'électrode (Fe, Al) sur l'efficacité de traitement a été étudié dans les conditions optimales précédemment citées.

La Figure IV.34 illustre la comparaison de l'efficacité de traitement de ces deux types d'électrodes. Il est clair que les deux matériaux présentent une bonne efficacité d'élimination des polluants en réduisant la turbidité, la DBO5 et la DCO.

Le rendement d'élimination de la turbidité est pratiquement identique pour les deux types d'électrodes (Al, Fer) et ce dans les conditions optimales de chaque type d'électrodes.

Le taux de réduction de la DCO et la DBO5 varie selon la nature d'électrode; cette variation est plus prononcée en termes de DBO5 où l'on enregistre pour les électrodes

d'aluminium un taux de 96.28% alors que pour le fer 84.29%. Une variation relativement faible est enregistrée pour la DCO (74.56% pour l'Al et 73% pour le fer).

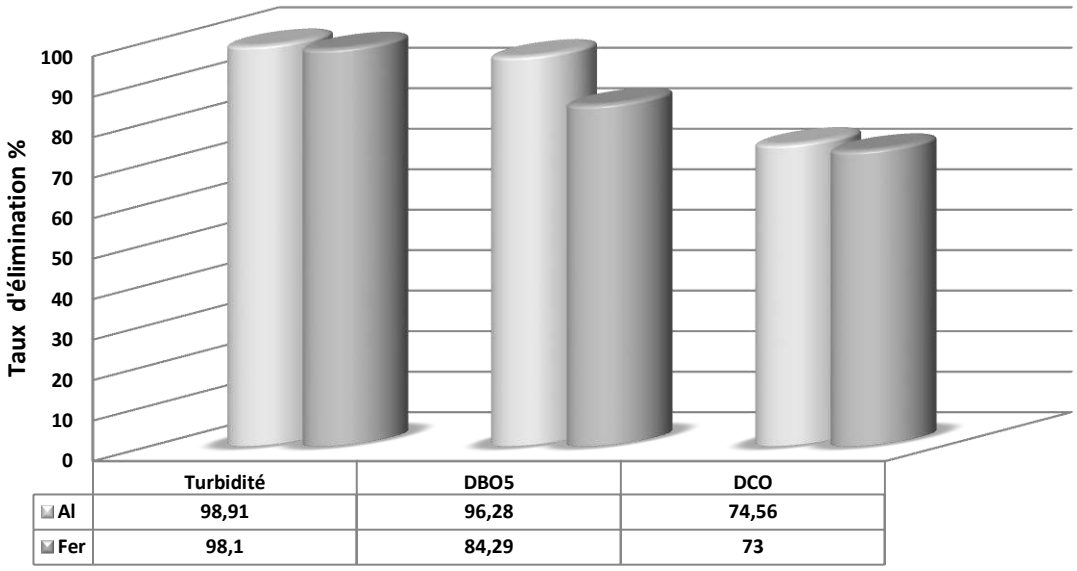


Figure IV.34. Effet de la nature d'électrode sur le taux d'élimination de la turbidité, DBO5 et DCO aux conditions optimales

On peut conclure que les électrodes d'aluminium sont plus efficaces que celles du fer dans le procédé d'électrocoagulation utilisé. Cela peut être dû à l'avantage que possède les électrodes d'aluminium de résister à la corrosion.

IV.3.2. Effet de la nature d'électrode sur la consommation énergétique

Une comparaison de la consommation d'énergie entre des électrodes en aluminium et des électrodes en fer en fonction de la densité de courant est illustrée sur la figure IV.35 Cette consommation a été calculée dans les conditions optimales.

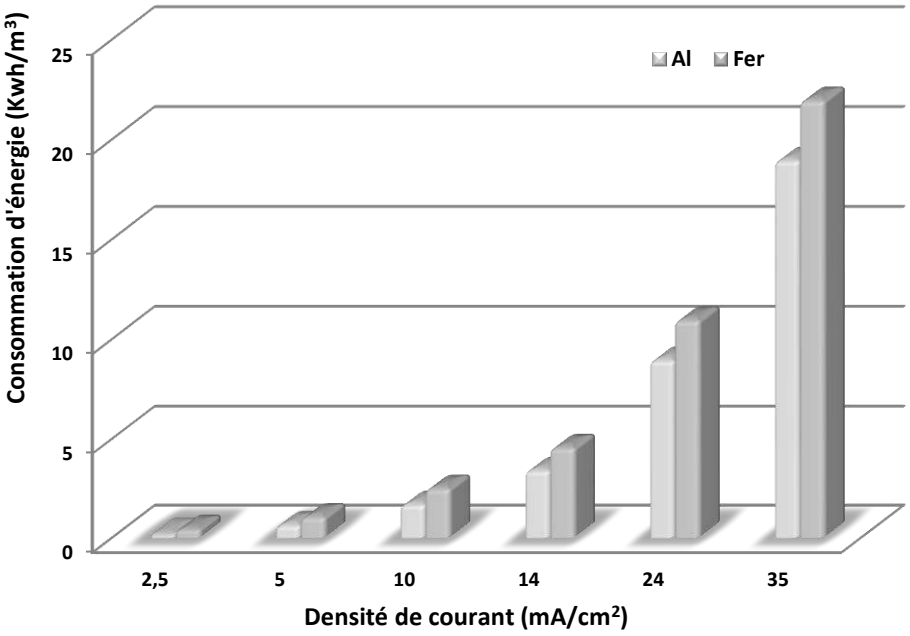


Figure IV.35. Effet de la nature d'électrode sur la consommation d'énergie

À l'examen de cette figure, il apparait clairement que plus la densité de courant augmente plus la consommation d'énergie augmente et cela pour des densités de courant allant de 2.5 mA/cm^2 à 35 mA/cm^2 pour les deux type d'électrodes.

Cette consommation d'énergie est plus importante dans le cas de l'utilisation des électrodes en fer d'où l'avantage d'utiliser des électrodes d'aluminium afin de minimiser la consommation et par la suite le cout du procédé de traitement.

IV.3.3. Effets de la combinaison des électrodes anodiques

Dans le but d'étudier l'influence de l'anode sur le procédé d'électrocoagulation, nous avons procédé au traitement des effluents laitiers en présence de quatre types de combinaisons d'électrodes, à savoir Al-Al, Fer-Fer, Al-Fer et Fer- Al.

La Figure IV. 36 présente l'influence du type d'électrode sur le taux d'abattement de la DCO.

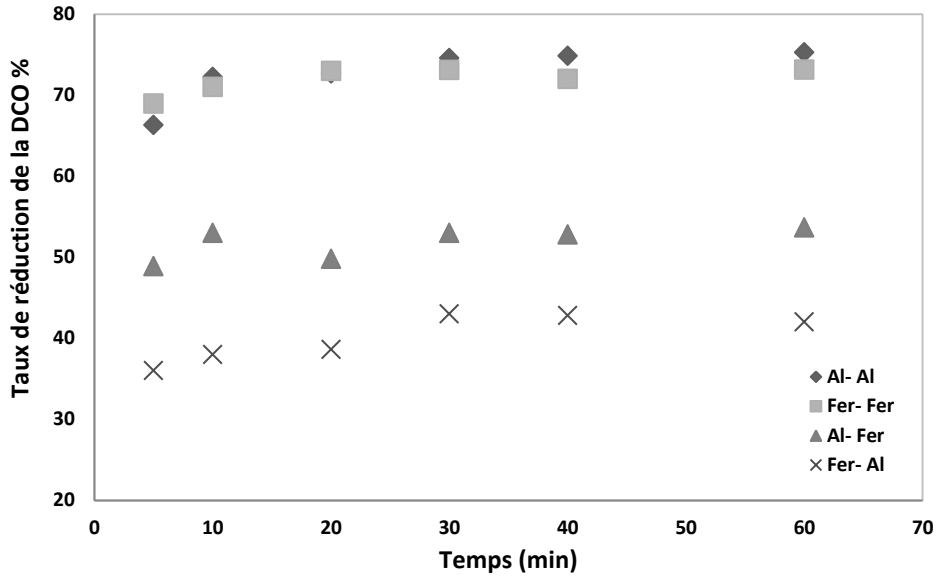


Figure IV.36. Influence de l'électrode anodique sur l'abattement de la DCO

D'après cette figure IV.37, on peut constater que pour les différents temps de traitement, les combinaisons d'électrodes de même nature offrent le maximum d'abattement de la DCO. Cependant, pour les combinaisons de nature différente, on remarque que le couple Al-Fer présente une meilleure réduction comparé au couple Fer-Al.

La figure IV.37 présente les différents taux maximaux de réduction de la DCO.

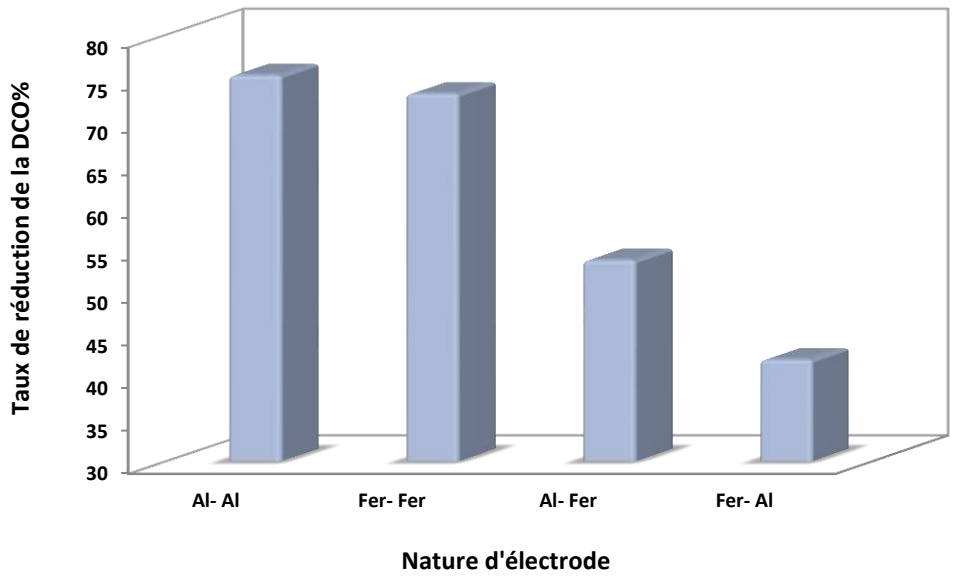


Figure IV.37. Evolution du taux de réduction de la DCO en fonction de la nature d'électrode anodique.

Selon les résultats présentés sur les figures IV.36 et IV.37, il semble que les combinaisons du même type d'électrode donnent les meilleurs résultats. En effet le couple (Al-Al) donne le meilleur taux d'abattement (74.56%) suivi de celui Fer-Fer (73%).

V.3.3.Observations physiques des effluents avant et après traitement pour les deux types d'électrodes

Le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en présence d'électrodes en aluminium conduit à une clarification de l'effluent traité. En outre, l'utilisation des électrodes en fer mène à la formation des flocs verts qui passent par la suite vers une couleur jaune.

Ce comportement a été attribué à la formation des hydroxydes ferro-ferriques caractérisés par leur couleur verte. Les ions ferreux (Fe^{2+}) sont souvent oxydés en ions ferriques (Fe^{3+}) par l'oxygène dissous dans l'eau avec la formation d'hydroxyde ferrique Fe $(OH)_3$. Ces observations sont illustrées sur la figure IV.38.

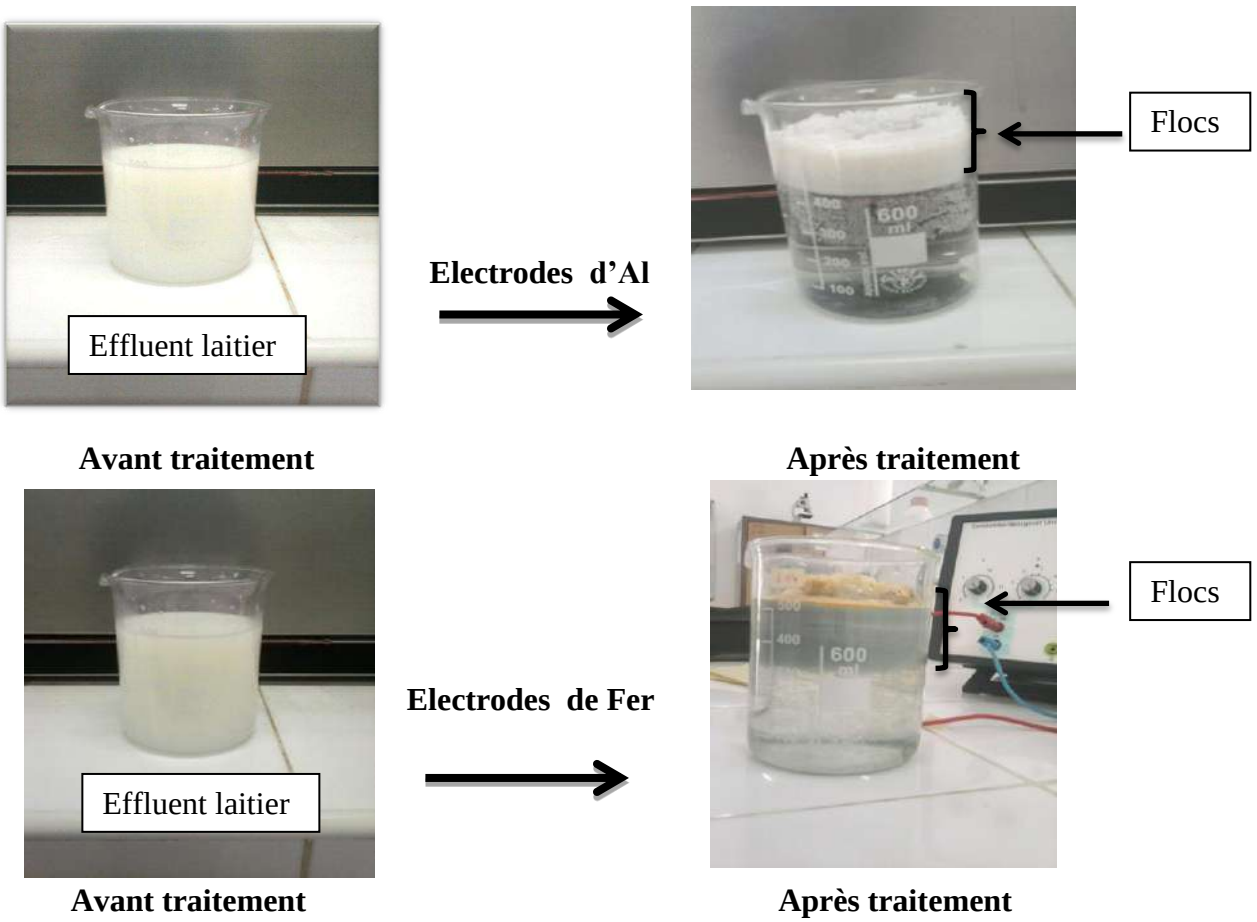


Figure IV.38. Aspects de l'effluent laitier avant et après traitement par électrocoagulation aux conditions optimales (électrodes d'aluminium et de fer)

L'anode, faite d'un métal oxydable (Fe ou Al), libère des ions métalliques (Fe^{2+}, Al^{3+}) par électro dissolution. Ceux-ci s'hydrolysent au contact d'ions hydroxyles produits à la cathode et forment des hydroxydes métalliques insolubles capables d'agréger les colloïdes en suspension. Ces coagulants favorisent la dépollution des effluents par adsorption physique.

Pendant l'électrolyse, dans le traitement des effluents laitiers, l'anode en fer est oxydée en ions ferreux (Fe^{2+}) qui sont encore oxydés en ions ferriques (Fe^{3+}). Cependant, les polluants coagulées sont adsorbé sur l'hydroxyde d'aluminium fortement dispersé {$Al(OH)_3$} ou l'hydroxyde ferrique {$Fe(OH)_3$} pour former des flocs de grande taille à la fin de l'opération, on obtient une parfaite séparation des polluants par une simple décantation et filtration.

IV.4. Conclusion

A la fin de cette partie de l'étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer a montré une bonne efficacité d'élimination des polluants en termes de DCO, DBO5 et turbidité.
- L'optimisation des paramètres opératoires a montré que les taux de réduction maximale sont obtenus aux conditions suivantes : pH de 7, une concentration d'électrolyte de 1g/l, une densité de courant de 24mA/cm^2 et une durée de traitement de 20 min, la consommation d'énergie estimée dans ces conditions était de 7.27 Kwh/cm^3.

  Avec une température optimale de 20°C et une distance de 1 cm.
- La modélisation cinétique a révélé que le mécanisme d'électrocoagulation obéit à la cinétique du pseudo premier ordre avec un bon coefficient de corrélation R^2= 0.99.
- L'étude d'adsorption a révélé que les isothermes de Freundlich et Temkin décrivent mieux les phénomènes ayant lieu à la surface avec le meilleur coefficient de régression R^2 de 0,96, suivie par l'isotherme de Langmuir (0,92). Cela suggère que l'adsorption des polluants se fait sur une surface hétérogène d'hydroxyde ferrique.
- L'étude comparative des deux type d'électrode a montré que les électrodes d'aluminium et du fer présentent une bonne efficacité d'élimination des polluants en réduisant la turbidité, la DCO et la DBO5 avec une consommation d'énergie minimale enregistrée pour les électrodes d'aluminium.

CONCLUSION GENERALE

La présente étude a montré que l'électrocoagulation peut être utilisée comme un processus approprié pour le traitement des émulsions d'huile de coupe et des effluents laitiers en présence d'électrodes d'aluminium et de fer avec un bon rendement d'élimination de la matière organique.

Dans la première partie de cette étude, le traitement des émulsions d'huile de coupe de 5% massique par électrocoagulation a montré des résultats de traitement très satisfaisants avec des taux de réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'ordre de 90%

L'étude des isothermes d'adsorption appliquées à différentes intensités de courant prédit une adsorption favorable avec un facteur de séparation adimensionnel R_L inférieur à l'unité. L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 $kJ.mol^{-1}$, ce qui indique que la physisorption est majoritaire. Par ailleurs, ΔQ est toujours positive indiquant une endothermicité des mécanismes d'adsorption.

Les isothermes appliquées ont montré que les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent mieux l'adsorption des particules colloïdales avec les meilleurs coefficients de régression ($R^2 = 0.98$), suivie par l'isotherme de Temkin ($R^2 = 0.97$), Toth ($R^2 = 0.95$). La plus petite valeur de R^2 a été obtenue avec le modèle de Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0.94$).

Les modèles cinétiques appliqués ont montré que les résultats expérimentaux sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec des bons coefficients de régression pour les différentes intensités de courant étudiées ($R^2=0.99$).

En seconde partie, le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en utilisant des électrodes d'aluminium a montré un bon rendement d'élimination de la DCO, DBO5 et la turbidité. Les résultats expérimentaux ont révélé que les plus grands rendements d'élimination de la turbidité, DCO et DBO_5 atteignaient respectivement 98.91%, 74.56% et 96.28% dans les conditions optimales (temps d'électrolyse fonctionnement de 30 min, pH initial égal à 7, densité de courant de 14 mA/cm^2 et une concentration en électrolyte de 1g/L). Pour ces paramètres optimaux, la consommation d'énergie est estimée à 3.36 Kwh/ m^3.

La caractérisation structurale par FTIR des flocs obtenus à partir du traitement par électrocoagulation a montré que la boue contienne des différents composants du lait (protéines, glucides et lipides).

L'étude cinétique a montré que l'adsorption de la matière organique sur l'hydroxyde d'aluminium suit une réaction de pseudo-premier ordre avec un bon coefficient de corrélation (R^2=0.97). Les modèles d'isothermes appliquées montrent que l'isotherme Temkin s'applique le mieux avec le meilleur coefficient de régression R^2 de 0.96, suivie par l'isotherme de Freundlich (0.95), ceci suppose que l'adsorption des polluants se fait sur une surface hétérogène d'hydroxyde d'aluminium.

En troisième partie de cette recherche, le traitement des effluents laitiers par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer a montré une bonne efficacité d'élimination des polluants en termes de DCO (73%), DBO5 (84.29%) et turbidité (98.1%).

L'optimisation des paramètres opératoires a montré que les meilleurs taux de réduction sont obtenus aux conditions suivantes : un pH de 7, une concentration d'électrolyte de 1g/L, une densité de courant de 24mA/cm^2 et une durée de traitement de 20min. La consommation d'énergie estimée dans ces conditions était de 7.27 kWh/cm^3.

La modélisation cinétique a révélé que le mécanisme d'électrocoagulation obéit à la cinétique du pseudo premier ordre avec un bon coefficient de corrélation R^2= 0.99. L'étude d'adsorption a révélé que l'isotherme de Freundlich et Temkin s'applique le mieux avec le meilleur coefficient de régression R^2 de 0.96, suivie par l'isotherme de Langmuir (0.92). Ce résultat suggère comme pour les électrodes en aluminium que l'adsorption des polluants se fait sur une surface hétérogène d'hydroxyde ferrique.

L'étude comparative des deux types d'électrodes a montré que les électrodes d'aluminium et du fer présentent une bonne efficacité d'élimination des polluants en réduisant la turbidité, la DCO et la DBO5 avec une consommation d'énergie minimale enregistrée pour les électrodes d'aluminium.

À la fin de cette recherche réalisée sur le traitement par électrocoagulation des effluents organiques, nous pensons que les aspects suivants doivent être étudiés dans des travaux ultérieurs :

- ✓ Un approfondissement de la compréhension du traitement des effluents laitiers avec d'autres procédés électrochimique et d'autres types d'électrodes.

- ✓ Une étude de la possibilité de valorisation des boues d'électrocoagulation. On pense à une séparation des métaux du floc par une dissolution acide de l'ensemble suivi d'une filtration. Il est quand même nécessaire d'étudier les possibilités de valorisation en fonction des métaux impliqués.

- ✓ Un approfondissement dans l'établissement des modèles cinétiques étudiés et l'étude de l'adsorption afin d'élaborer des modèles mathématiques de ces processus dans le but d'automatiser ce procédé de traitement si l'on souhaite leur application en milieu industriel.

-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Prévention de la pollution de l'industrie laitière, plan d'action pour la méditerranée, Centre d'activité régionale pour la production propre, publication, Espagne, (2002).

[2] G. Daufin, G. G. Guiziou, M. Dresch, J. Manem, B. Chauffer, U. Merin, Traitement et recyclage des effluents de l'industrie laitière dans les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, Edition technique et documentation Lavoisier, Paris, France, (1998) : 343-358.

[3] H. Nadji, Traitement biologique de l'effluent laitier, Master en Biotechnologie appliquée, Université Libanaise, (2011).

[4] P. Sabalçagaray, Traitement des effluents de fromagerie fermière par culture fixée sur pouzzolane, Institut d'Élevage, France, (2001) : 70.

[5] H. Tormo, Les effluents d'ateliers fromagers fermiers caprins de la région PACA, Centre fromager de Carmejane (04), communication personnelle, France, (1995) : 28.

[6] S. Castillo, Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluent laitier, Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, (2005).

[7] Décret N°26 du 23 avril 2006, journal officiel de la république algérienne démocratique et populaire.

[8] J.L. Burgaud, Les eaux résiduaires dans l'industrie laitière, le Lait, 49 (487), (1969) : 417-433.

[9] R. Ayeche, A. Balaska, Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, Journal de la Société Algérienne de Chimie, 20 (2), (2010) : 83-93.

[10] H. Yahi, N. Madi, K. Midoune, Contribution au traitement d'effluents laitiers par bioréacteur séquentiel, Revue scientifique et technique, 21(22), (2013).

[11] J.C. Boeglin, Inventaire des traitements d'eaux résiduaires, Technique de l'ingénieur, J3940, (1982) : 1-9.

[12] W.J. Masschelein, Processus unitaires de traitement de l'eau potable, Edition Cebedoc Editeur, Technique et Doc, Lavoisier, (1997).

[13] F. Meinok, H. Stooff, H. Kohlschütter, Les eaux résiduaires industrielles, Edition Masson, Paris, 2^{émé} édition, (1977).

[14] J.P Beaudry, Traitement des eaux, Edition le griffon d'argile, Collège saint Laurent, (1938) : 42-73.

[15] PERMO, La pratique de l'eau, Usages domestiques collectifs et industriels, Edition du Moniteur, Paris, (1981).

[16] M. Dore, Chimie des oxydants, traitement des eaux, Edition technique et doc-Lavoisier (1989).

[17] L. J. J. Janssen, Koene, The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, Chemical Engineering Journal, 85, (2002): 137-146.

[18] J. D. Genders, N. L. Weinberg, Electrochemistry for a cleaner environment, the electrochemistry Compagny Inc., NY, (1992).

[19] D. Sharma, Treatment of dairy waste water by electrocoagulation using aluminum electrodes and settling, filtration studies, International Journal of ChemTech Research, 6, (2014): 591-599.

[20] S. Tchamango, C. P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, D. Hadjiev, A. Darchen, Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes, Science of the Total Environment, 408, (2010): 947–952.

[21] K. Bensadok , N. El Hanafi, F. Lapicque, Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system, Desalination, 280, (2011): 244–251.

[22] J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I. D. Mall, Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal, Separation and Purification Technology, 76, (2010): 198–205.

[23] J.L. Trompette, H. Vergnes, on the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, Journal of Hazardous Materials, 163, (2009): 1282–1288.

[24] E. E. Bazrafshan, H. Moein, F. Kord Mostafa, S. Nakhaie, Application of Electrocoagulation Process for Dairy Wastewater Treatment, Journal of Chemistry, 8, (2013): 1-8 .

[25] G.F.S. Valente, R.C.S. Mendonça, J.A.M. Pereira, L.B. Felix, Artificial neural network prediction of chemical oxygen demand in dairy industry effluent treated by electrocoagulation, Separation and Purification Technology, 132, (2014): 627–633.

[26] U. T. Una, A. Kandemir, N. Erginel, S. E. Ocal, Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater : An application of Response Surface Methodology, Journal of Environmental Management, 146, (2014): 245-250 .

[27] U. T. Una, E. Ozel, Electrocoagulation of yogurt industry wastewater and the production of ceramic pigments from the sludge, Separation and Purification Technology, 120 (13), (2013): 386–391.

[28] J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I. D. Mall, Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal, Separation and Purification Technology, 76 (2), (2010): 198–205.

[29] V. Kuokkanena, T. Kuokkanena, J. Rä, Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes, Journal of Water Process Engineering, In Press, (2014).

[30] G.F.S. Valente, R.C.S. Mendonca, J.A.M. Pereira, L.B. Felix, The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry. Part I: Iron electrodes, Journal of Environmental Science and Health, B 47, (2012): 355–361.

[31] J.P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I. D. Mall, Studies on electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum electrode Environmental and Energy Engineering, AIChE Journal, 57 (9), (2011): 2589-2598.

[32] İ. Ayhan Şengil, M. Özacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, Journal of Hazardous Materials, 137 (2), (2006): 1197–1205.

[33] Y. Yavuz, E. Öcal, A. S. Koparal, Ü. B. Öğütveren, treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86 (7), (2011): 964–969.

[34] L. Smoczynski, K.Munska, B.Pierozynski, Electrocoagulation of synthetic dairy wastewater, Water Science & Technology, 67 (2), (2013): 404–409.

[35] A. Bohage, Produits de graissage et de protection. Edition Cemag, Paris, (2000).

[36] S. Zhu, Etude des Traitements physico-chimique d'épuration des émulsions d'huile de coupe, influence de leur formulation, Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, (1990).

[37] CETIM, Guide d'emploi des fluides de coupe, Edition du CETIM, volume1, paris, (1979).

[38] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, Technique et Documentation, Edition Cebedoc, (1996).

[39] Normes Françaises NFISO 67437, Lubrifiants, Huiles Industrielles et Produits Connexes, Famille M (Travail des Métaux), Paris, (1987).

[40] A. Menniti, K. Rajagopalan, T. A. Kramer, M. M. Clark, An evaluation of the colloidal stability of metal working fluid, Journal of Colloid and Interface Science, 284, (2005): 477–488.

[41] P.N. Cheremissionoff, E.R. Tabakin, Oil–water separation technology, in: Encyclopedia of Environmental Control Technology, Gulf Publishing Company, (1976).

[42] B. Wanichkul, E. Ionescu, A.L. Joye, E. Julien, Y. Aurelle, Comparison of ulrafiltration and Distillation processes for the Treatment of Cutting Oil Emulsion, World Filtration Congress, UK, April, 8, (2000): 3-7.

[43] P. Canizares, J. Garcıa-Gomez, F. Martınez, M.A. Rodrigo, Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, l79, (2004): 533–539.

[44] L. Vandevenne, Procédés de Traitement des Emulsions Usées d'Huile Soluble, la Technique de l'Eau et de l'Assainissement, 382, (1978) : 27-45.

[45] W.D. Alexander, P.L. Maul, Evaluation of a Treatment System for Spent Machine Coolants and Oily Wastewater, Waste Conference, 36, (1981): 41-47.

[46] C. M. Chen, C-H. Lu, C-H. Chang, Y-M. Yang, J-R. Mua, Influence of pH on the Stability of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Splittable Surfactant, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 170, (2000): 173-179.

[47] G. Rios, C. Pazos, J. Coca, Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 138, (1998): 383-389.

[48] A. Pinotti, A. Bevilacqu, N. Zaritzky, Treatment of Anionic Emulsion System Using Chitosan, Polyacrylamide and Aluminum Sulfate, Scanning, 21, (1999): 354-358.

[49] A. I. Zouboulis, A. Avranas, Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Coagulation and Dissolved-air Flotation, Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects, 172, (2000): 153-163.

[50] P. Rostan, Le procédé de traitement des huiles solubles par ultrafiltration, Revue de l'Aluminium, (1977) : 533-536.

[51] A. Maurel, Techniques séparatives à membranes, Technique de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés, J 2790, (1993) : 1-24.

[52] J. Kong, K. Li, Oil Removal from Oil-in-Water Emulsion Using PVDF Membrane, Separation and Purification Technology, 16, (1999): 83-93.

[53] I.W. Cumming, R.G. Holdich, I.D. Smith, The Rejection of Oil Using an Asymmetric Metal Microfilter to Separate an Oil-in-Water Dispersion, Water Research, 33(17), (1999): 3587-3594.

[54] K. Scott, R.J. Jachuck, D. Hall, Cross Flow Microfiltration of Water-in-Oil Emulsion Using Corrugated Membranes, Separation and Purification Technology, 22 (23), (2001): 431- 441.

[55] S.H. Lin, W.J. Lan, Waste Oil / Water Emulsion Treatment by Membrane Processes, Journal of Hazardous materials, 59, (1998): 189-199.

[56] J. Kong, K. Li, Oil removal from oil-in-water emulsion using PVDF membrane, Separation and Purification Technology, 16, (1999): 83-93.

[57] K. Scott, R.J. Jachuck, D. Hall, Cross flow micro-filtration of water-in-oil Emulsion using corrugated membranes, Separation and Purification Technology, 22 (23), (2001): 431-441.

[58] M. Bodzek , K. Konieczny, Comparison of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods, Separation and Purification Technology, 14, (1998): 69–78.

[59] S.H. Lin, W.J. Lan, Waste Oil / Water Emulsion Treatment by Membrane Processes, Journal of Hazardous materials, 59, (1998): 189-199.

[60] D. Sun, X. Duan, W. Li, D. Zhou, Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane, Journal of Membrance Science, 146, (1998): 65-72.

[61] N. Moulai-Mostefa, A. Brou, L-H Ding et M Y. Jaffrin, Ultrafiltration d'Emulsions Huile-Eau et de Microémulsions de Cyclohexane par un Système à Disque Rotatif, Mécanique & Industries, 6, (2005) : 203–210.

[62] R.M. Dick, Ultrafiltration for Oily Wastewater Treatment, Lubrication Engineering, 38 (4), (1982): 219-222.

[63] V. Deltour, L'électrocoagulation-floculation, 8ème exposition et congrès de la filtration et des techniques séparatives, 18-20 octobre, Paris, (1988) : 641-649.

[64] J.W. Ha, S-M. Yang, Breakup of a Multiple Emulsion Drop in a Uniform Electric Field, Journal of Colloid and Interface Science, 213, (1999): 92-100.

[65] T. Ichikawa, Electrical demulsification of oil-in-water emulsion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 302, (2007): 581–586.

[66] M. Tir, N. Moulai-Mostefa, Electrochemical treatment of metal working emulsions using Box-Behnken design, Desalination and water treatment, 7, (2009): 214-219.

[67] M. Aoudjehane1, A. Chafou, A. Kellil, Y.Aurelle, Treatment of Cutting Oil Emulsion by Electrocoagulation with Iron Electrode, Water Quality Research Journal of Canada,45 (4), (2010): 499–508.

[68] C. Jimenez Izquierdo, P. Canizares , M.A. Rodrigo, J.P. Leclerc, G. Valentin , F. Lapicque,, Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation, Desalination, 255, (2010): 15–20.

[69] M. K. Moraveji, N. Malekinejad, E. Joudaki, Oil removal from an oil-in-water emulsion by electrochemical process using Taguchi method, Desalination and Water Treatment, 49, (2012): 19–25.

[70] K.C. Praveen, C. Arun, N. Balasubramanian, K.V. Radha, Statistical modeling on COD removal from metal-working fluids through electrocoagulation process, Desalination and Water Treatment, 53, (2015): 2593–2603.

[71] M. Carmona, M. Khemis, J.P. Leclerc, F. Lapicque, A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, Chemical Engineering Science, 61 (4), (2006): 1237–1246.

[72] M. Karhua, V. Kuokkanenb, T. Kuokkanenb, J. Rämöc Bench, scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions, Journal of Hazardous Materials, 145, (2007): 233–240.

[73] P. Cañizares, F. Martínez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques, Journal of Hazardous Materials,145, (2007): 233–240.

[74] Y.O.A. Fouad, A.H. Konsowa, H.A. Farag, G.H. Sedahmed, Performance of an electrocoagulation cell with horizontally oriented electrodes in oil separation compared to a cell with vertical electrodes, Chemical Engineering Journal,145 (3), (2009): 436–440.

[75] K. Bensadok, S. Benammar,F. Lapicque, G. Nezzala, Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes, Journal of Hazardous Materials, 152 (1-21), (2008): 423–430.

[76] E.S. Z. El-ashtoukhy , Oil Removal from Oil-Water Emulsion by Electrocoagulation in a Cell with Rotating Cylinder Anode, Electrochemistry, 82 (11) (2014): 974-978.

[77] M. Kobyaa C. Ciftcia, M. Bayramoglub, M.T. Sensoya, Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation, Separation and Purification Technology, 60, (2008): 285–291.

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

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

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

[81] Bollina, Possibilities of the electric coagulator for water treatment, Water and Sewage., 3 (1947) 21-25.

[82] M. Khemis, Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation: application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales. Thèse de doctorat, Université de Nancy (2005).

[83] N. Daneshvar, A.R Khataee,. A.R. Ghadim, M.H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. AcidYellow 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.

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

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

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

[87] I. A. Alaton, I. Kabdash, D. Hanbaba, E. Kuybu, Electrocoagulation of a real reactive dye bath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, Journal of Hazardous Materials, 150, (2008): 166-173.

[88] A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, C. Vial, M.Azzi, H. Delmas, 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.

[89] I. L.Hernandez, C. B. Diaz, G. R. Morales, B. Bilyeu, F. Urena-Nunez, A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater, Journal of Hazardous Materials, 144, (2007): 240-248.

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

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

[92] N.S. Abuzaid, A.A. Bukhari, Z.M. Al-Hamouz, 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.

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

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

[95] I. Zongo, 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, Université de Nancy, (2009).

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

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

[98] M. Solak, M. Kihç, H.Yazici, A. Sencan, 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.

[99] P.M. Kilonzo, A.Margaritis, M.A. Bergougnou, J. Yu, Y. Qin, 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.

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

[101] Y. S. Yldiz, A. S. Koporal, B. Keskinler, Effect of initial pH and supporting electrolyte and the treatment of water containing high concentration of humic substances by elctrocoagulation, Chemical Engineering Journal,138, (2008): 63-72.

[102] G. Ping , C. Xueming , S. Feng , C. Guohua, Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, Separation and Purification Technology, 43, (2005): 117-123.

[103] K. Henrik, P. Hansen, D. Nuñez, I. Raboy, R. Schippacasse, Grandon, Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: comparing different process designs, Electrochimica Acta, 52, (2007): 3464-3470.

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

[105] O. Martell, Spécification de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides: significations pédogénétiques et implications toxicologiques, Thèse de doctorat, Université de Nancy, (1990).

[106] C. T. Driscoll, M. D. Lehtinen, T. J. Sullivan, Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, Water Resources Research, 30, (1994): 297-306.

[107] A. Damien, F. Bichon Lhermitte, C. Cognot, J. Miquel, Électrocoagulation et électrofloculation, Épuration électrolytique des effluents urbains, RGE, 3, (1992) :24-28.

[108] N. Kannan, G. Karthikeyan, N. Tamilselvan, Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon, Journal of Hazardous Materials, 137, (2006): 1803-1809.

[109] F. Persin et M. Rumeau, le traitement électrochimique de eaux et des effluents, Tribune de l'eau, 42 (539), (1989) : 45-56.

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

[111] G. Patermarakis et E. Fountoukis, Disinfection of water by electrochemical treatment, Water Research, 24, (1990): 1491-1496.

[112] F. Shen, X. Chen, P. Gao, G. Chen, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, Chemical Engineering Science, 58, (2003): 987-993.

[113] E.V.Cenkin, N.A. Belevstev, Electrochemical treatment of industrial wastewater, Effluent and water treatment journal, 25, (1985): 243-247.

[114] M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J.R Parga, L. Cocke, Electrocoagulation (EC), science and applications, Journal of Hazardous Materials, 84, (2001): 29-41.

[115] T.H. Kim, C. Park, E.-B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, Desalination, 150, (2002): 165–175.

[116] C.L.Yang, R.Dluhy, Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption, Journal of Hazardous Materials, 94, (2002): 239-252.

[117] J.C Donini, J. Kan, J. Szynkarczuk, T.A. Hassan, K.L.Kar, The Operating Cost of Electrocoagulation, Can. Journal of Chemical Engineering, 72, (1994): 1007-1012.

[118] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, Water Research, 37, (2003): 4513–4523.

[119] P.C. Hiemenz, in principals of colloid and surface chemistry, Edition Marcel Dekker, New York, (1986): 353-419.

[120] P. Prauss, M. Turicovă, A Physico-Chemical Study of the Cationic Surfactants Adsorption on Montmorillonite, Journal of the Brazilian Chemical Society, 18, (2007): 378-383.

[121] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Adsorption des pesticides par les sols, Ann. Argon., 31, (1980) : 239-257.

[122] C. Kim, Y. Lee, S.K .Ong, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, Chemosphere, 51, (2003): 845-853.

[123] M. J. Temkin, V .Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta physiochim USSR, 12, (1940): 217-225.

[124] G. McIntyre, J.J .Rodrigues, E.L .Thackston, D.J. Wilson, Inexpensive heavy metal removal by foam flotation, Journal of the Water Pollution Control Federation,55, (1983): 1144 -1149.

[125] D.W. Hand, J.C .Crittenden, M. Asce, W.E .Thacker, User oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, Journal of Environmental Engineering, 109 (1), (1983): 82-101.

[126] M. M. Dubinin, L.V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, Doklady Akademii Nauk SSSR journal, 55, (1947): 327-329.

[127] O. Hamdaoui., E.Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II: Models with more than two parameters, Journal of Hazardous Materials, 147, (2007): 401-411.

[128] P. Ramachandran, R. Vairamuthu, S. Ponnusamy, adsorption isotherms, kinetics thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from ananas comosus carbon, ARPN Journal, 6 (11), 2011.

[129] Ho. YS, McKay G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, Adsorption Science and Technology, 16, (1998): 943–955.

[130] W. Rudzinski, W. Plazinski, Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics, Journal of Physical Chemistry C, 111, (2007): 15100-15110.

[131] S.Lagergren, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. Kungliga SvenskaVetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), (1898): 1–39.

[132] Y.S. Ho and G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research, 34, (2000): 735–742.

[133] E. Malkoc, Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thujaorientalis, Journal of Hazardous Materials, 137, (2006): 899–908.

[134] W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 152, (2008): 1073–1081.

[135] M.V.Subbaiah, Y.Vijaya, N.S. Kumar, A.S. Reddy, A. Krishnaiah, Biosorption of nickel from aqueus solution by acacia leucocephala bark: kinetic and equilibrium studies, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74, (2009): 260–265.

[136] Z.A. Al-Anber , M. Abu Dayeh Matouq, Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake, Journal of Hazardous Materials, 151, (2008): 194–201.

[137] A. H .Norhafizahbinti, R. Nurul Aimi binti and S. Wong Chee, Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed, Asian Transactions on Engineering,1(5), (2011): 49-55.

[138] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Process Safety and Environmental Protection, 76, (1989): 332–340.

[139] S. Lagergren, B.K Svenska and V. Handl, Removal of Arsenite and Arsenate Ions from Aqueous Solution by Basic Yttrium Carbonate, Water Research, 30 (5), (1996): 1143 – 1148.

[140] S. Y Elovich.. and O. G. Larionov, Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk, 2 (209), (1962) .

[141] E.L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb, I. Villaescusa, A Comparison of Low-Cost Biosorbents and Commercial Sorbents for the Removal of Copper from Aqueous Media, Journal of Hazardous Materials, 137(1), (2006): 198 – 206.

[142] R. Ahmad, Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium (III) Ions from Aqueous Solutions, Water, Air and Soil Pollution, 163 (1-4), (2005): 169 – 183.

[143] A. Agrawal, K.K. Sahu, Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue, Journal of Hazardous Materials, 137 (2), (2006): 915- 924.

[144] G. Blanchard, M. Maunage , M. Martin, Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites, Water Research, 18(12), (1984): 1501-1507.

[145] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents, Process Biochemistry, 38(7), (2003): 1047-1061.

[146] W. A. Prétorius, W.G. Johannes, G. G. Lempert, Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement, Water Research, 17, (1991): 133-138.

[147] M. Kobya, C. Ciftci, M. Bayramoglu, M.T. Sensoy, Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation, Separation and Purification Technology, 60, (2008): 285–291.

[148] P. Canizares, F. Marınez, M.A. Rodrigo, C. Jimenez, C. Saez, J.Lobato, Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions, Separation and Purification Technology, 60, (2008): 147–154.

[149] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, Thèse de doctorat, Agadir, (2008).

[150] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, 38 (1), (2004): 11-41.

[151] X.Chen, G. Chen, P.L. Yue, Novel electrode system for electroflotation wastewater, Environmental Science & Technology, 36, (2002): 778-783.

[152] X. Xu, X. Zhu, Treatment of refectory oily wastewater by electro-coagulation process, Chemosphere, 56, (2004): 889-894.

[153] M. Kobya, O.T. Can, M, Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, Journal of Hazardous Materials, 100, (2003): 163–178.

[154] C. Kim, Y. Lee, S.K .Ong, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, Chemosphere, 51, (2003): 845-853.

[155] P. Ramachandran, R. Vairamuthu, S. Ponnusamy, adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from ananas comosus carbon, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 6 (11), (2011): 15-26.

[156] B. H. Hameed, Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 162, (2009): 344–350.

[157] J. Toth, Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature, Journal of Colloid and Interface Science, 225, (2000): 378–383.

[158] A.R. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures, Journal of Colloid and Interface Science, 194, (1997): 154-165.

[159] J. P. Kushwaha, V. Chandra, I.D. Mall, Studies on electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum electrode, AIChE Journal, 57 (9), (2011): 2589–2598.

[160] B. Balannec, M .Vourch, M. Rabiller-Baudry, B .Chaufer, Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration, Separation and Purification Technology, 42, (2005): 195–200.

[161] A. Hamdani, M. Mountadar, O. Assohei, Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water, International Journal of Dairy Technology, 58, (2005): 83-88.

[162] X. Li, R. Zhang, Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems, Bioprocess Engineering, 25, (2002): 103-109.

[163] G. Vidal, A. Carvalho, R. Mendez, J.M. Lema, Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters, Bioresource Technology, 74, (2000): 231-239.

[164] M. Turan, Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltrationand reverse osmosis membranes in dairy treatment, Desalination, 170, (2004): 83-90.

[165] A. Bick, J.G. Plazas, T.F. Yang, A. Raveh, J. Hagin, G. Oron, Immersed Membrane Bio Reactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: an exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA), Desalination, 249, (2009): 1217–1222.

[166] W. Chen, J. Liu, The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater, Desalination, 285, (2012): 226–231

[167] A.Yu. N.L. Feofanov, Litmanova, Mechanism of coagulation purification of wastewater with aluminum oxochloride, Russian Journal of Applied Chemistry, 74, (2001): 344-346.

[168] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, 62, (2006): 181-187.

[169] S. Mahesh, B. Prasad, I.D. Mall, I.M. Mishra, Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater, Part 1: COD and color removal, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, (2006): 2830-2839.

[170] U.T. Un, S. Ugur, A.S. Koparal, U.B. Ogutveren, Electrocoagulation of olive mill wastewaters, Separation and Purification Technology, 52, (2006): 136-141.

[171] G.H. Chen, X.M. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, Journal of Environmental Engineering, 126 (9), (2000): 858–863.

[172] F. Ay, E.C. Catalkaya, F. Kargi, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment, Journal of Hazardous Materials, 162, (2009): 230–236.

[173] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, 62, (2006): 181–187.

[174] A.E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M.M. Kocakerim, A quantitative comparison between electrocoagulationand chemical coagulation for boron removal from boron containing solution, Journal of Hazardous Materials, 149, (2007): 475–481.

[175] N Crespilho, M.O.O Rezende, Eletroflotação: princípios e aplicações, São Carlos: Rima, (2004).

[176] N. Modirshahla, M.A Behnajady, S. Kooshaiian, Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, Dyes and Pigments, 74 (1-2), (2007): 249-257.

[177] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solution by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, Journal of Hazardous Materials, 129, (2006): 116-122.

[178] M.Y Ibrahim, Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater, Separation Science and Technology, 36, (2001): 3749 – 3762.

[179] A. Akyol, Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, Desalination, 285, (2012): 91–99.

[180] Y. Lei, Q. Zhou, Y.L. Zhang, J. Chen, S. Sun, I. Noda, Analysis of crystallized lactose in milk powder by Fourier-transform infrared spectroscopy combined with two dimensional correlation infrared spectroscopy, Journal of Molecular Structure, 974, (2010): 88–93.

[181] J. Kong, S. Yu, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures, Acta Biochimica et Biophysica Sinica, 39 (8), (2007): 549–559.

[182] T. Picard, G. C. Feuillade, M. Mazet , C. Vandensteendam, Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, Journal of Environment Monitoring, 2, (2000): 77-80.

[183] L.M. Balmer, A. W. Foulds, Electrofloculation/electroflotation for the removal of oil from oil-in-water emulsions, Filtration & Separation, 23, (1986): 366-372.