

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**COMBINAISON DES PROCÉDÉS D'ÉLECTROCOAGULATION ET
D'ÉLECTRO-OXYDATION POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES
RÉSIDUAIRES ISSUES DES OPÉRATIONS DE NETTOYAGE DE
CUVES INDUSTRIELLES**

Par

Isbath Bona Ouré Sanni

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Directeur de recherche

Patrick Drogui
INRS-ETE

Président du jury et
Examineur interne

Rajeshwar Dayal Tyagi
INRS-ETE

Examineur externe

Manuel Rodriguez-Pinzon
Université Laval

Août 2018

REMERCIEMENTS

Aux termes de ces deux années de maîtrise, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, le Professeur Patrick Drogui, pour m'avoir accepté dans son équipe et pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Je le remercie également pour son aide inestimable, son excellent encadrement et ses précieux conseils. Mes remerciements aux membres du jury d'évaluation à savoir Pr. Rajeshwar Dayal Tyagi (président du jury et examinateur interne) et le Pr. Manuel J. Rodriguez-Pinzon (examineur externe) pour leur disponibilité, leurs commentaires et suggestions pour améliorer la qualité du présent manuscrit.

Je tiens à remercier le Docteur Ahmad Dirany pour son soutien, sa précieuse collaboration et ses conseils pendant toute la période de mes travaux de recherches. Je suis très reconnaissante envers toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide durant mes travaux de recherche. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel des laboratoires de l'INRS-ETE et plus spécifiquement M. Stéphane Prémont et Lise Rancourt pour leur disponibilité et leurs judicieux conseils analytiques. J'adresse également mes remerciements à M. Stéphane Moise pour ses recommandations, sa disponibilité, et sa précision pour les nombreuses analyses. Je remercie aussi Anissa Bensadoune pour sa disponibilité pour les analyses.

J'adresse également mes chaleureux remerciements à tous les membres de l'équipe LEEPO (Laboratoire d'Électrotechnologies Environnementales et Procédés Oxydatifs) en particulier: Anne Carabin, Oumar Dia, Mehdi Zolfaghari, Antonin Azais, Simon Komtchou pour leur disponibilité et leurs conseils avisés.

J'aimerais remercier mes amis qui m'ont toujours soutenu et écouté avec patience : Jawad Garba, Hermine Betis, Vital Idossou, Kario Koukponou, Adama Ndao.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à ma famille, mon père Alidou, ma mère Agnès, mon frère Iskilou Yérïma et mes sœurs Hydayath et Issifath ainsi que toute la famille David-Gnahoui particulièrement les parents Emmanuel et Reine et les filles Yehusha, Yonna, Danielle, Vicky, Emmanuella, Malvina et Monia pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de mes études au Canada.

RÉSUMÉ

Les eaux usées industrielles sont généralement des effluents complexes et difficiles à traiter par des procédés conventionnels. Il devient ainsi prioritaire de développer des procédés innovants et performants permettant l'élimination d'une large gamme de polluants de ces effluents. Les procédés électrochimiques tels que l'électrocoagulation (EC) et l'électro-oxydation (EO), ont récemment montré leur efficacité pour le traitement de matrices industrielles complexes. Comparativement à certains procédés, ceux-ci sont simples d'opération et ne nécessitent pas d'ajout de produits chimiques

Ce projet a pour objectif de combiner les procédés d'EC et d'EO pour traiter les eaux résiduaires issues des opérations de nettoyage des cuves industrielles fortement chargées en DCO (Demande Chimique en Oxygène totale (DCO_t) de 10360 ± 665 mgO_2/L , en phosphore total (P_t) de $22,9 \pm 0,9$ mg/L) afin de respecter les normes de rejet à l'égout.

Après une caractérisation de l'effluent, 1) l'EO a été appliquée seule pour traiter l'effluent ; 2) l'EC a été utilisée comme méthode de prétraitement pour enlever les matières en suspension et le P_t 3) les deux procédés ont été utilisés successivement (EC suivie par EO) afin de favoriser une minéralisation complète de la DCO_t après le prétraitement. Pour l'EO, différents paramètres ont été testés soient le type d'anode (bore dopé au diamant (BDD), dioxyde d'iridium (IrO_2) et oxyde de métal mixte (MMO), la densité de courant ($0,05$ à $0,23$ A/cm^2), la quantité d'électricité (0 à 122 Ah/L). Pour l'EC, la densité de courant variait de 4.5 à 13.6 mA/cm^2 et la quantité d'électricité (0 à $3,06$ Ah/L).

Les résultats du traitement par le procédé EO ont montré que le meilleur taux d'abattement de la DCO a été obtenu avec le BDD ($91 \pm 4,9$ %) contre $52 \pm 7,3$ % pour les autres anodes. Malgré cette élimination importante de la DCO, le procédé EO seul ne permettait pas l'abattement du phosphore total et des particules colloïdales. Ce travail a montré que le couplage a permis l'enlèvement du P_t (97 %) tandis que la DCO_t a été éliminée à hauteur de 95 % permettant ainsi le respect de la norme de rejet à l'égout. Par ailleurs, le couplage EC-EO permet de réduire les coûts d'opération à $7,3$ $CAD\$/m^3$ contre 24 $CAD\$/m^3$ lorsque le procédé d'EO est utilisé seul.

ABSTRACT

Industrial wastewaters are generally characterized by complex and diverse pollutants. This makes them difficult to treat them by conventional biological processes. Therefore, It becomes a priority to develop innovative and efficient processes for the treatment of a wide range of pollutants. Electrochemical processes such as electrocoagulation (EC) and electro-oxidation (EO) have recently proved their effectiveness for the treatment of industrial refractory matrices. These processes are simple to operate and do not require the addition of chemicals reagents.

The purpose of this project was to combine EC and EO for the treatment of highly contaminated wastewater (Chemical Oxygen Demand COD of $10\,360 \pm 665$ mgO₂/L and an initial concentration of phosphorus of 22.9 ± 0.9 mg/L), from industrial cleaning tanks in order to meet sewer discharge standards.

After a characterization step (1) the EO was tested then (2) the EC and finally (3) the coupling EC-EO. Indeed, EC was used as a pretreatment method to remove suspended solids, fine colloidal particles and total phosphorus (P_t) while EO was chosen for its ability to directly and indirectly oxidize refractory organic contaminants. Thus, for the EO, different operating parameters were investigated such as the type of anode (boron-doped diamond (BDD), iridium dioxide (IrO₂) and mixed-metal oxide (MMO)), the current density (0.05 to 0.23 A/cm²), the amount of electricity (0 to 122 Ah/L) while for the EC the current density varied from 4.5 to 13.6 mA/cm² and the amount of electricity from 0 to 3.06 Ah/L.

With regard to the EO process, the best COD abatement rate was obtained with BDD ($91 \pm 4.9\%$) versus $52 \pm 7.3\%$ for other anodes. Despite a significant removal of COD, the EO alone did not allow the removal of total phosphorus and colloidal particles. The combination EC-EO allowed 97% of phosphorus removal while 95% of COD was removed to meet the sewer discharge standard. Moreover, the EC-EO coupling reduces operating costs to 7.3 \$CAD/m³ against 24 \$CAD/m³ when the EO process is used alone.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 DESCRIPTION ET GESTION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS.....	3
1.1 DESCRIPTION ET CLASSIFICATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS	3
1.2 TOXICITE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS	5
1.2.1 <i>Matière organique</i>	7
1.2.2 <i>Phosphore</i>	7
1.2.3 <i>Les acides gras</i>	9
1.2.4 <i>Les benzotriazoles</i>	10
1.3 LEGISLATION EN VIGUEUR	11
2 TRAITEMENT DES EUI CHARGEES EN MATIERE ORGANIQUE	13
2.1 TRAITEMENTS PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES EAUX USEES INDUSTRIELLES	13
2.1.1 <i>Traitement par coagulation et floculation chimique</i>	13
2.1.2 <i>Traitement par filtration sur sable</i>	14
2.1.3 <i>Traitement par filtration membranaire</i>	14
2.2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES DES EAUX USEES.....	15
2.2.1 <i>Traitement par boues activées</i>	15
2.2.2 <i>Traitement par biomasse fixée</i>	16
2.2.3 <i>Traitement par procédé anaérobie</i>	16
3 TRAITEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES EAUX USEES.....	18
3.1 PROCEDE D'ELECTRO-OXYDATION (EO).....	18
3.1.1 <i>Oxydation directe</i>	19
3.1.2 <i>Oxydation indirecte</i>	20
3.2 FACTEURS INFLUENÇANT LE PROCEDE D'EO	21
3.2.1 <i>Type d'électrodes</i>	21
3.2.2 <i>Effet de la distance inter-électrodes</i>	22
3.2.3 <i>Effet de la densité de courant</i>	23
3.2.4 <i>Effet du type et de la concentration d'électrolyte</i>	23
3.2.5 <i>Application de l'EO au traitement des EUI</i>	24

3.3	PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION (EC).....	24
3.3.1	<i>Les particules colloïdales et le potentiel zéta</i>	24
3.3.2	<i>Principes de l'électrocoagulation</i>	25
3.3.3	<i>Mécanismes de formation des hydroxydes</i>	25
3.4	FACTEURS INFLUENÇANT LE PROCEDE D'EC.....	26
3.4.1	<i>Effet de la densité de courant</i>	26
3.4.2	<i>Effet de quantité d'électricité</i>	27
3.4.3	<i>Effet de pH initial de l'effluent</i>	28
3.4.4	<i>Application de l'EC au traitement des EUI</i>	28
3.5	COUPLAGE EC-EO.....	29
4	OBJECTIFS, HYPOTHESES ET DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	31
4.1	OBJECTIFS	31
4.1.1	<i>Objectif principal</i>	31
4.1.2	<i>Objectifs spécifiques</i>	31
4.2	HYPOTHESES DE RECHERCHE.....	31
4.3	DEMARCHE EXPERIMENTALE	32
5	MATERIELS ET METHODES.....	34
5.1	ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION DE L'EFFLUENT BRUT	34
5.2	MONTAGE ET CARACTERISTIQUES DES CELLULES D'EO ET D'EC	35
5.2.1	<i>La cellule d'électro-oxydation</i>	35
5.2.2	<i>La cellule d'électrocoagulation</i>	36
5.2.3	<i>Technique expérimentale du procédé d'EC</i>	37
5.3	METHODES ANALYTIQUES.....	38
5.3.1	<i>Etude voltampérométrie</i>	38
5.3.2	<i>pH, conductivité, turbidité</i>	38
5.3.3	<i>Mesure et fractionnement de la demande chimique en oxygène (DCO) et mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅)</i>	39
5.3.4	<i>Matières en suspension (MES), matières volatiles en solution (MVES) Solides totaux (ST) Solides totaux volatils (SV) et résidus métalliques (RM)</i>	40
5.3.5	<i>Analyse des métaux, phosphore total et des anions</i>	41
5.3.6	<i>Caractérisation des types de phosphore</i>	41
5.3.7	<i>Mesure des huiles et graisses (H&G)</i>	42
5.3.8	<i>Mesure des composés (BTs, acide caproïque et dérivés de l'éthylène glycol par LC/MS-MS</i> <i>42</i>	
5.3.9	<i>Réactifs et évaluation des coûts</i>	43
6	RESULTATS ET DISCUSSION.....	45

6.1	CARACTERISTIQUES INITIALES DE L'EFFLUENT	45
6.1.1	<i>Fractionnement de la DCO_t</i>	46
6.1.2	<i>Caractérisation du type de phosphore</i>	47
6.2	ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES INFLUENÇANT L'EO	49
6.2.1	<i>Effet du type d'anode</i>	49
6.2.2	<i>Effet de la densité de courant</i>	52
6.2.3	<i>Effet du type et de la concentration de l'électrolyte</i>	55
6.2.4	<i>Effet du temps de traitement</i>	58
6.2.5	<i>Effet de la variation de la concentration initiale en DCO</i>	59
6.2.6	<i>Fractionnement de la DCO après EO</i>	61
6.2.7	<i>Vérification des meilleures conditions de traitement et coût de traitement</i>	62
6.3	ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES INFLUENÇANT L'EC	63
6.3.1	<i>Réacteur électrolytique en configuration bipolaire</i>	63
6.3.2	<i>Effet de la densité de courant</i>	64
6.3.3	<i>Effet du temps de traitement et cinétique d'enlèvement du phosphore total</i>	65
6.3.4	<i>Quantité de fer dissoute et rendement faradique</i>	70
6.3.5	<i>Effet du pH initial</i>	71
6.3.6	<i>Vérification des meilleures conditions de traitement par EC et coût de traitement</i>	75
6.4	ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES INFLUENÇANT L'EO APRES L'EC	76
6.4.1	<i>Effet de la densité de courant</i>	76
6.4.2	<i>Effet du temps de traitement</i>	78
6.4.3	<i>Suivi des composés organiques 1-H benzotriazole et du 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque</i> 79	
6.4.4	<i>Étude comparative entre l'EC-EO et l'EO seul lors du traitement de l'effluent industriel</i>	82
	CONCLUSION	84
7	REFERENCES	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Polluants retrouvés dans les eaux usées industrielles en fonction du secteur industriel (Hanchang, 2009, Wwap, 2017)	6
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de l'acide caproïque.....	9
Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du 1H-benzotriazole (Alotaibi <i>et al.</i> , 2015)	10
Tableau 4: Normes de rejet des eaux usées dans un réseau d'égout sanitaire et un réseau pluvial de la ville de Montréal Règlement 2008-47 (Ville De Montréal, 2008).....	12
Tableau 5 : Potentiels d'évolution de l'oxygène pour différentes anodes (Zaviska, 2011)	22
Tableau 6 : Valeurs moyennes des principales caractéristiques physico-chimiques de l'effluent brut.....	35
Tableau 7 : Coût de l'anode utilisée.....	44
Tableau 8: Caractéristiques initiales de l'effluent et normes de rejet correspondantes	45
Tableau 9: Concentrations moyennes des composés organiques présents dans l'effluent industriel.....	46
Tableau 10: Fractionnement de la DCO totale.....	47
Tableau 11 : Caractérisation des types de phosphore présents dans l'effluent brut.....	48
Tableau 12 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant sur l'abattement de la DCO ; [DCO] ₀ = 10 600 ± 401 mg/L	54
Tableau 13 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la concentration de l'électrolyte sur l'abattement de la DCO, [intensité imposée]= 8 A	56
Tableau 14 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet du type d'électrolyte sur l'élimination de la DCO	56
Tableau 15 : Pourcentage d'abattement de la DCO et l'évolution de la consommation énergétique en fonction du temps de traitement, Pourcentages déterminés par rapport à la valeur initiale de la DCO [DCO] ₀ = 10 350 ± 540 mg/L	58
Tableau 16 : Meilleures conditions de traitement et coût du procédé d'EO seul	63
Tableau 17 : Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant sur l'enlèvement de la DCO (triplicata).....	64
Tableau 18 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation (duplicata)	72
Tableau 19: Meilleures conditions de traitement et coût du procédé d'EC	75
Tableau 20 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet de la densité de courant sur l'élimination de la DCO (triplicata)	77
Tableau 21 : Meilleures conditions de traitement et coût du procédé EC-EO	82

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition du phosphore total dans les eaux usées et organisation en sous-groupes (Maher et al., 1998).....	8
Figure 2: Photographie du montage d'électro-oxydation	36
Figure 3 : Photographie du montage d'électrocoagulation	37
Figure 4 : Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes	38
Figure 5 : Courbes voltampérométriques des différentes électrodes BDD, Ti/IrO ₂ et MMO ([Na ₂ SO ₄] = 1 g / L, taux de balayage = 2 mv / s, vitesse de rotation= 1000 tr / min, température ambiante)	49
Figure 6 : Taux d'élimination moyens en pourcentages de la DCO en fonction du type d'anode (i= 8 A , t = 240 min , 1 L d'effluent en présence de 7 g/L ; [DCO] ₀ = 10 600 ± 401 mg/L).....	51
Figure 7 : Concentrations résiduelles moyennes de la DCO en fonction des différentes intensités de courant appliquées lors du traitement par EO (Anode : BDD, Cathode : Graphite, i= 3-15 A, 1 L d'effluent + 7 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 240 min); [DCO] ₀ = 10 600 ± 401 mg/L.....	53
Figure 8 : Evolution de la constante cinétique basée sur la variation de la concentration initiale de la DCO de l'effluent (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g /L de Na ₂ SO ₄ , [DCO] ₀ = 10 600 ± 665 mg/L).....	60
Figure 9: Taux moyens d'abattement de la DCO en fonction des dilutions et du temps de traitement (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g /L de Na ₂ SO ₄ [DCO] ₀ = 10 600 ± 665 mg/L)	60
Figure 10: Concentrations résiduelles moyennes de la DCO mesurées lors du fractionnement de la DCO après traitement par EO en fonction du temps de traitement (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g /L de Na ₂ SO ₄).....	62
Figure 11: Concentrations résiduelles moyennes du Pt en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 90 min).....	66
Figure 12: Concentrations résiduelles moyennes du Pt en fonction du temps de traitement (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 90 min).....	67
Figure 13: Pourcentage de phosphore total présent dans le surnageant et dans les boues	68
Figure 14 : Valeurs moyennes de la consommation énergétique en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite ; 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 90 min)	69
Figure 15 : Comparaison de la quantité de de fer produite et théorique en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 90 min).....	70
Figure 16 : Évolution du pH du système versus le pH initial imposé (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na ₂ SO ₄ , t= 45 min).....	72
Figure 17 : diagramme de Pourbaix du fer (Moussa <i>et al.</i> , 2017)	73

Figure 18 : Taux d'abattement en pourcentage de la DCO en fonction de la densité du courant imposée
 (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)
76

Figure 19 : Concentrations résiduelles de la DCO en fonction du temps de traitement (Anode : BDD,
 Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé , $t = 150$ min).....78

Figure 20 : Valeurs de la consommation énergétique en fonction du temps du traitement (Anode : BDD,
 Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé , $t = 150$ min).....79

Figure 21 : Evolution de la concentration du 1-H benzotriazole en fonction de la quantité de charge
 (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé , $t = 150$ min)
80

Figure 22 : Evolution de la concentration du 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque en fonction de la quantité
 de charge (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé,
 $t = 150$ min)81

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BDD	Bore dopé au diamant
BTA	Benzotriazoles
COT	Carbone Organique Total
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène (5 jours)
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DCO_t	Demande Chimique en Oxygène totale
EC	Électrocoagulation
EO	Électro-oxydation
EUI	Eaux Usées Industrielles
Gr	Graphite
H&G	Huiles et Graisses
IrO₂	Dioxyde d'Iridium
Koc	Coefficient de Partage Carbone organique/Eau
Kow	Coefficient de Partage Eau/Octanol
MES	Matières En Suspension
MMO	Oxyde de Métal Mixte
MVES	Matières Volatiles En Suspension
PHA	Phosphore Hydrolysable Acide (Polyphosphates)
Pka	Constance d'acidité
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
POD	Phosphore Organique Dissous
PO₄	Orthophosphates
pP	Phosphore Particulaire Total

P_t Phosphore Total
RM Résidus Métalliques
ST Solides Totaux
SV Solides Volatiles total
\$CAN Dollar Canadien

INTRODUCTION

La forte industrialisation entraîne quotidiennement la production d'effluents industriels difficiles à traiter par les procédés conventionnels. Ces eaux usées peuvent contenir une diversité de polluants selon le type d'industrie qui les produit. Parmi ces polluants, certains peuvent être toxiques et provoquer de nombreuses contaminations des eaux de surface et des eaux souterraines. Les procédés biologiques ont longtemps été utilisés pour le traitement des effluents industriels mais les micro-organismes sont inefficaces face aux composés réfractaires et toxiques (Elsa Weiss, 2006). Pour faire face à cette problématique, de nombreux procédés physico-chimiques tels que l'électrochimie permettent d'améliorer l'épuration des eaux usées industrielles (EUI). En termes de méthodes rentables permettant le traitement d'une large gamme de polluants des eaux usées, l'électrocoagulation (EC) a prouvé son efficacité dans le traitement de particules colloïdales, métaux lourds, orthophosphates, nitrates, fluorures, plomb, etc (Bennajah, 2007, İrdemez *et al.*, 2006b).

L'électro-oxydation est également un procédé électrochimique utilisé dans le traitement des EUI. L'utilisation d'électrodes appropriées au cours de l'EO peut permettre une minéralisation complète des composés organiques en dioxyde de carbone et d'eau. L'utilisation de l'EO a indiqué de hautes performances dans le traitement des eaux usées contenant du phénol (Comninellis, 1992), des composés aminés aromatiques (Moraes *et al.*, 2013), des eaux usées de textile (Tsantaki *et al.*, 2012), de tannerie (Szpyrkowicz *et al.*, 2005), des lixiviats de sites d'enfouissement (Cossu *et al.*, 1998).

Dans le cadre de ce projet, l'EC et l'EO ont été couplés pour décontaminer des eaux usées de rinçage industrielles chargées en matières organiques issues des cuves de production. L'EC utilisée comme méthode de prétraitement réduira la pollution organique et inorganique et l'EO placé en aval de l'EC pourrait oxyder de façon complète les composés résiduels difficilement dégradables (Patrick *et al.*, 2007). Au vue de la complémentarité de ces deux procédés, la combinaison de l'électrocoagulation (EC) et de l'électro-oxydation (EO) semble être une approche intéressante pour l'élimination complète des polluants.

Dans ce contexte, et afin de répondre à cet objectif, le présent mémoire se décomposera en plusieurs chapitres. Le premier chapitre présente une fiche descriptive des principaux types d'effluents et les normes environnementales concernant les effluents industriels. Le second chapitre traite des procédés de traitement des effluents industriels notamment par voie biologique et par procédés d'oxydation avancée. Le troisième chapitre met l'accent sur les procédés électrochimiques plus précisément l'électrocoagulation et l'électro-oxydation. Le quatrième chapitre est consacré aux objectifs, hypothèses et démarche expérimentale de l'étude. Le cinquième chapitre expose la méthodologie adoptée lors de ces travaux et le sixième présente les résultats et les interprétations qui en découlent. Les conclusions de l'étude et des recommandations sont présentés en dernier.

1 DESCRIPTION ET GESTION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Les EUI constituent l'une des plus grandes sources de pollution des milieux naturels. De la grande diversité des industries découle plusieurs types d'eaux usées industrielles dont la composition dépend du secteur d'activités et des produits utilisés. Chaque industrie produit donc une eau usée typique nécessitant un traitement particulier et adapté capable de respecter les normes environnementales de rejet. Cette section sera consacrée à une brève classification des eaux usées et la législation en vigueur de la communauté métropolitaine de Montréal. Les critères de rejet de la communauté métropolitaine de Montréal sont utilisés car les eaux résiduaires qui font l'objet de cette étude proviennent d'une industrie chimique située à Montréal.

1.1 Description et classification des effluents industriels

Les effluents industriels se présentent sous différentes formes physiques mais dans le cadre de cette étude les effluents industriels font référence aux effluents aqueux uniquement. Les industries produisent divers types d'eaux usées dont les volumes et le degré de contamination sont très variables. Au Canada, le Système de classification des industries de l'Amérique du Nord (NAICS) et la Classification SIC (Standard Industrial Classification) servent de référence pour la classification des eaux usées en fonction du secteur d'activités industrielles. On distingue notamment neuf secteurs soit:

- le secteur des pâtes et papiers;
- Les raffineries de pétrole ;
- les industries de la métallurgie primaire ;
- secteur de la chimie (chimie organique et inorganique);
- Les industries de transformation du métal
- Les industries agro-alimentaires;
- Les industries du textile et du vêtement;
- Les industries de transformation du bois ;
- Les industries diverses

Suivant la nature des polluants que peuvent contenir les effluents industriels, (Hanchang, 2009) distingue les EUI inorganiques et les EUI organiques.

Les EUI de type inorganique sont principalement produites par les industries des minéraux non métalliques tels que l'industrie du charbon et de l'acier, etc..

Ces effluents inorganiques contiennent une grande partie de matières en suspension, pouvant être éliminées par sédimentation, coagulation et floculation chimique. Les EUI de type organique quant à elles proviennent généralement des industries utilisant des substances organiques au cours des réactions chimiques. Par conséquent, ces effluents renferment des substances organiques d'origine et de caractéristiques diverses et ne peuvent pas directement être éliminés par des traitements biologiques.

Les secteurs industriels produisant ce type d'effluent sont les suivants:

- Usines de fabrication de produits pharmaceutiques, de produits cosmétiques, de colorants organiques, détergents synthétiques, pesticides et herbicides;
- Industries des tanneries et de cuir;
- Usines textiles;
- Usines de fabrication des pâtes et papier;
- Industries du raffinage du pétrole;

Les travaux de (Voloshyn, 2014) présentent les types d'eaux usées pouvant être considérés comme apports industriels, il s'agit de:

- Les eaux de procédé qui sont le plus souvent contaminées puisqu'elles entrent dans le processus de fabrication même des divers produits industriels;
- Les eaux de refroidissement par contact plus ou moins contaminées;
- Les eaux usées sanitaires.

Les rejets provenant des établissements industriels appartiennent à la classe des eaux usées industrielles, on peut citer :

- Les eaux de lavage des équipements ;
- Les eaux de purge de chaudières;
- Vidange de réacteurs et de tours;
- Vidange de réservoirs ou de conduites;

- Drains de planchers;
- Eaux de lixiviation.

Dans le cadre de cette étude, l'effluent dont il est question se situe parmi les eaux usées du secteur chimique et plus précisément dans la catégorie vidange de réservoirs.

1.2 Toxicité des effluents industriels

Les effluents industriels contiennent une diversité de polluants organiques, inorganiques et bactériens (ex. DCO réfractaire, MES, phosphore, H&G, etc...) pouvant entraîner des modifications de la répartition des espèces végétales et animales et l'eutrophisation des cours d'eau. Chaque secteur industriel produit sa propre combinaison de polluants. Le tableau 1 décrit de façon générale les principaux types de polluants associés aux secteurs industriels.

**Tableau 1 : Polluants retrouvés dans les eaux usées industrielles en fonction du secteur industriel
(Hanchang, 2009, Wwap, 2017)**

Secteurs	Contenu type des effluents
Fer et acier	Eaux de refroidissement contenant de l'ammoniac et du cyanure Produits de gazéification-benzène, naphthalène, anthracène Hydrocarbures aromatiques polycycliques DBO, DCO, métaux, acides.
Textile et cuir	DBO, DCO, métaux, MES, urée, sel, soufre, H ₂ O ₂ , NaOH Désinfectants biocides, résidus d'insecticides, détergents, huiles, lubrifiants, solvants usés, composés antistatiques, tensioactifs, stabilisants.
Pâtes et papier	Acides lignosulfuriques chlorés, acides résiniques chlorés, phénols chlorés et hydrocarbures chlorés Composés colorés et composés organiques halogénés adsorbables, DCO, DBO, MES, toxicité.
Industrie alimentaire	DBO et MES élevées, matières DBO et pH variables en fonction des légumes, fruits ou viandes de la saison, matières organiques dissoutes Antibiotiques, hormones de croissance, pesticides et insecticides Colorants acides, alcalis, huiles et graisses.
Chimique	Pesticides, produits pharmaceutiques, peintures et teintures, produits pétrochimiques, détergents, solvants DCO, produits chimiques organiques, métaux lourds, MES.
Mines et carrières	Boues de particule de roche Tensioactifs Huiles et huiles hydrauliques MES, métaux, acides et sels miniers, arsenic.

La toxicité des effluents industriels dépend de la présence des métaux lourds ou des composés chimiques synthétiques. Les paramètres tels que le pH, les MES, la DCO, DBO ne permettent pas réellement d'évaluer la toxicité des effluents industriels. Ils indiquent comment la décharge d'effluent chargés dans le milieu naturel pourrait entraîner la désoxygénation des cours d'eau et la contamination des eaux souterraines (Asselin, 2007). L'effluent utilisé dans ce cas d'étude comporte une concentration élevée en DCO et en phosphore total et des composés organiques majoritaires tels que les acides gras, et les triazoles. L'effluent renferme aussi en de très faibles proportions des dérivés d'éthylène glycol.

1.2.1 Matière organique

De nombreux paramètres globaux et spécifiques sont utilisés pour caractériser la composition des eaux usées. La matière organique présente dans les eaux usées est généralement évaluée selon les paramètres tels que la DCO, la DBO et le COT. Particulièrement, la DCO est considérée comme un bon indicateur du degré de pollution dans l'effluent (Moreno-Casillas *et al.*, 2007). La DCO permet de mesurer l'ensemble des matières organiques biodégradables et non biodégradables retrouvées dans les eaux usées sous forme colloïdale ou sous forme de MES (Daghrir, 2010). La DBO représente la quantité d'oxygène consommée par des microorganismes lors de l'oxydation biochimique des matières organiques biodégradables. Ce paramètre permet de situer la teneur en matières organiques biodégradables. Généralement, les valeurs de DCO sont plus élevées que celles de la DBO. Le rapport DCO/DBO permet de définir le traitement à appliquer pour un effluent donné.

1.2.2 Phosphore

Le phosphore est un élément nutritif dont l'accumulation dans les cours d'eau stagnants tels que les lacs provoque l'eutrophisation (Lacasa *et al.*, 2011, Maher *et al.*, 1998). Le phénomène d'eutrophisation se caractérise par un enrichissement des eaux en matières nutritives qui provoque l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes (Turner *et al.*, 1994). Ce phénomène entraîne par la suite la dégradation de la qualité de l'eau. Les charges de phosphore total retrouvées dans les eaux naturelles proviennent

généralement de diverses sources d'activités. Les principales sources sont l'agriculture à travers l'utilisation des engrais, l'élevage des animaux, les eaux usées domestiques et les industries utilisant des détergents (İrdemez *et al.*, 2006a, Shalaby *et al.*, 2014).

Dans l'environnement, les différentes formes de phosphore couramment retrouvées incluent les orthophosphates, les polyphosphates et le phosphore organique (İrdemez *et al.*, 2006a). En effet, les espèces de phosphore contenues dans les eaux usées peuvent être dissociées en trois catégories suivant les différentes méthodes de digestion de la méthode standard 4500-P pour l'examen des eaux usées (Clesceri *et al.*, 1998). Il s'agit du phosphore réactif, du phosphore hydrolysable acide et du phosphore organique. Le phosphore réactif s'analyse par des tests colorimétriques et ne nécessite aucune hydrolyse ni digestion acide. Il regroupe les orthophosphates (PO_4^{3-} ; HPO_4^{2-} ; $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ et H_3PO_4) qui peuvent être des ions libres ou chimiquement liés. Le phosphore hydrolysable acide inclut les polyphosphates, et des phosphates inorganiques condensés (pyrophosphates, tripolyphosphates, etc) et le phosphore organique qui est lié à la matière organique. Toutefois les orthophosphates combinés avec de petites quantités de phosphore organique sont fréquemment rencontrés dans les eaux usées (Grubb *et al.*, 2000).

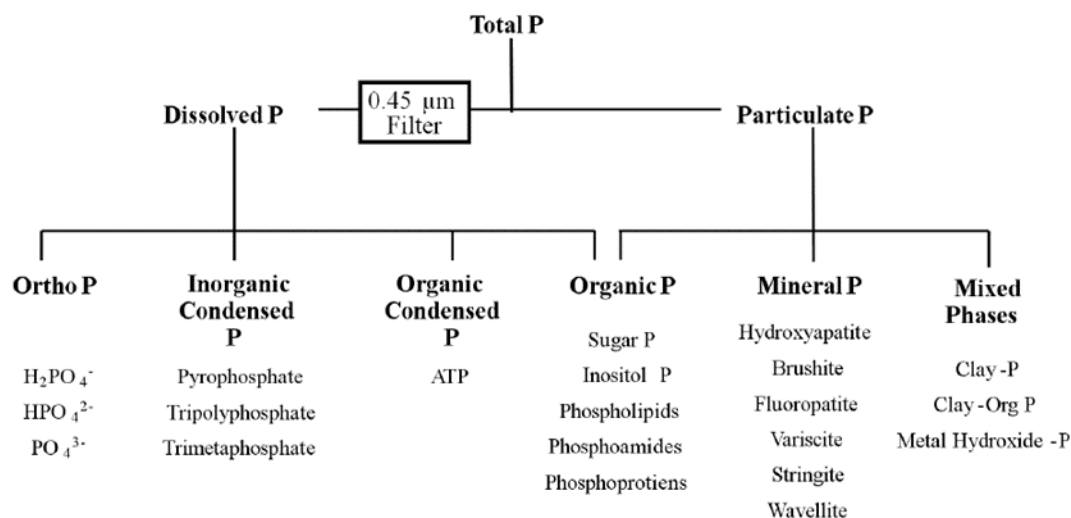


Figure 1 : Répartition du phosphore total dans les eaux usées et organisation en sous-groupes (Maher *et al.*, 1998)

L'enlèvement du phosphore des eaux usées peut être réalisé par des processus physiques, chimiques, biologiques et de plus en plus des procédés d'oxydation. Les différents processus seront présentés dans les chapitres 2 et 3.

1.2.3 Les acides gras

Les acides gras sont des constituants majeurs des huiles et des graisses et appartiennent à la classe des lipides. Ce sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe saturée ou insaturée. Ils entrent dans la composition de plusieurs produits d'origine animale et végétale, par exemple la graisse du lait contient environ 2 % d'acide caproïque et l'huile de coprah environ 1 % (Cuvelier *et al.*, 2004). Le tableau 2 suivant regroupe quelques caractéristiques de l'acide caproïque.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de l'acide caproïque

Propriétés	Valeurs
Formule brute	$C_6H_{12}O_2$
Log K_{ow}	1,92
Pression de vapeur	27 Pa à 20°C
Point de fusion	-3,4
Point d'ébullition	205°C
Solubilité dans l'eau	11 g/L

Les acides gras peuvent servir de précurseurs à de nombreuses molécules dans les applications industrielles (Royce, 2013). Ils interviennent dans la synthèse des détergents (Pel, 2001). Les acides gras à chaîne courte tels que l'acide acétique, propionique, butyrique, valérique, et l'acide caproïque sont produits à partir de la fermentation bactérienne en conditions anaérobie (Tenuta *et al.*, 2002). L'acide caproïque représente le principal acide gras qui a été identifié dans l'effluent à traiter. Les acides gras volatils ne sont pas à priori toxiques mais une longue durée d'exposition à de fortes concentrations pourrait causer des dommages à certains organismes. En effet, il a été

démontré que des concentrations élevées de certains acides gras volatils peuvent entraîner la mort cellulaire par apoptose ou par nécrose en présence de concentrations plus importantes (Lima *et al.*, 2002). Dans les travaux de Tenuta *et al.*, (2002), l'acide gras le plus toxique entraînant une réduction de 95 % de la germination de microsclérotés produits par un champignon est l'acide caproïque (4 mM).

1.2.4 Les benzotriazoles

Les benzotriazoles (BTA) regroupent des composés possédant un cycle benzénique fusionné à un cycle à cinq chaînons qui comporte trois atomes d'azote (Alotaibi *et al.*, 2015). Le benzotriazole ou 1H-benzotriazole et le tolyltriazole représentent les deux formes les plus courantes et sont solubles dans l'eau (Richardson, 2012).

Le 1H-benzotriazole est un composé hautement polaire avec un coefficient de partage K_{ow} de 1,23 et un pKa de 8,2 (Hart *et al.*, 2004). A pH faiblement basique ou en contact avec des cations métalliques les benzotriazoles peuvent se dissocier et se mettre sous forme d'anions tandis qu'à pH neutre ils tendent à être non ioniques (Reemtsma *et al.*, 2010). Le tableau 3 présente quelques propriétés du 1H- benzotriazole.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du 1H-benzotriazole (Alotaibi *et al.*, 2015)

Propriétés	Valeurs
Formule brute	C ₆ H ₅ N ₃
Pression de vapeur	5 Pa à 20°C
Log K_{ow}	1,23
Log K_{oc}	1,02
pKa	8,2
Point d'ébullition	98-99°C
Solubilité dans l'eau	28 g/L
Solubilité dans le méthanol	1,33 g/L

Les benzotriazoles (BTA) sont classés parmi les substances chimiques produites en grandes quantités et sont très utilisés dans de nombreux procédés industriels et dans les détergents (Avagyan *et al.*, 2013). En effet, ils figurent parmi les agents anticorrosifs employés dans les liquides de dégivrage ou d'antigivrage d'aéronefs afin d'empêcher l'accumulation de la neige et la formation de la glace dans les aéroports pendant les périodes froides. Près de 8 millions de litres de liquides de dégivrage / antigivrage sont utilisés chaque année au Canada (Cancilla *et al.*, 1997). Ils sont aussi utilisés afin d'empêcher la corrosion des métaux et des aciers (Hart *et al.*, 2004) surtout le cuivre et ses alliages (Finšgar *et al.*, 2010). Ils servent d'antigel pour les véhicules automobiles et pour les systèmes de refroidissement industriels (Stefan Weiss *et al.*, 2005). Ils interviennent aussi comme stabilisateur d'UV dans les plastiques et comme Anti-buée dans la photographie (You-Sheng Liu *et al.*, 2012).

L'évaluation de la toxicité des eaux usées en générale s'avère complexe en raison des réactions chimiques pouvant survenir dans les conduites d'égout. Plusieurs polluants sont rejetés à l'égout sans être totalement détruits par des procédés de traitement. Mais de plus en plus les législations régulent sévèrement le rejet des eaux usées à l'égout ou le déversement dans les milieux naturels.

1.3 Législation en vigueur

Les EUI produites au sein d'une même industrie peuvent présenter des caractéristiques différentes. Plusieurs lois sur la protection de l'environnement et les normes de rejet de ces effluents existent et servent de référence pour les industriels. Dans cette étude, les normes retenues pour l'évaluation de la qualité de l'eau traitée sont ceux de la ville de Montréal. L'assainissement des eaux des industries situées sur le territoire de Montréal est assujetti aux exigences du Règlement 2008-47 de la Communauté métropolitaine de Montréal (CMM) adopté le 11 décembre 2008. Cette réglementation exige la détention d'un permis de déversement et fixe les normes maximales de rejet pour les contaminants de base, les contaminants inorganiques et les contaminants organiques. Seuls les contaminants de base sont considérés dans le cadre du projet (voir tableau 4).

Tableau 4: Normes de rejet des eaux usées dans un réseau d'égout sanitaire et un réseau pluvial de la ville de Montréal Règlement 2008-47 (Ville De Montréal, 2008)

Paramètres	Normes maximales de rejet à la station d'épuration	Normes maximales de rejet dans un réseau pluvial ou un cours d'eau
pH	6 < pH < 11	6 < pH < 9,5
Température	< 65°C	< 45°C
Azote total Kjeldahl	70 mg/L	n.a
DCO	800 mg/L	60 mg/L
H&G	150 mg/L	15 mg/L
MES	500 mg/L	30 mg/L
Phosphore total	20 mg/L	0,4 mg/L
Coliforme fécaux	n.a	200 UFC/100 mL
Couleur	n.a	15 UCV

2 TRAITEMENT DES EUI CHARGÉES EN MATIERE ORGANIQUE

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux usées pouvant être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires. Généralement, les procédés physico-chimiques se différencient des procédés biologiques, ce qui revient à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre les traitements secondaires et tertiaires. Les EUI peuvent être traités par ces différentes méthodes et la filière de traitement retenue dépend généralement du type d'eau, des installations en place, des coûts, etc. Cette section présente brièvement les procédés physico-chimiques et biologiques les plus utilisés.

2.1 Traitements physique et chimique des eaux usées industrielles

Les procédés physico-chimiques sont souvent placés en début de traitement à la suite d'un traitement de dégrossissage. Ces procédés permettent une élimination importante des matières en suspension et des matières colloïdales par une adsorption sur des particules grossières. Cette partie présente un résumé des techniques de traitement physiques et chimiques les plus utilisés pour traiter les EUI.

2.1.1 Traitement par coagulation et floculation chimique

La coagulation chimique se base sur l'ajout d'un réactif chimique (coagulant) permettant de neutraliser le potentiel répulsif de la double couche qui englobe les particules colloïdales. L'efficacité de ce processus dépend de la nature et de la dose du coagulant, du pH de l'effluent, de la force ionique et de la concentration des contaminants de l'effluent (Daghrir, 2010). La coagulation chimique peut être utilisée seule ou en combinaison avec la floculation. La floculation est un processus qui assure l'agglomération des microflocs formés suite à la déstabilisation des particules colloïdales. La floculation s'effectue à l'aide d'agents flocculant tels que les chaînes polymériques. Ces deux techniques (coagulation suivie par la floculation) permettent de former des flocs plus denses et stables facilitant ainsi la décantation qui est l'étape d'élimination des polluants

des eaux usées. Les EUI contiennent souvent divers polluants sous forme de suspensions colloïdales qui peuvent être déstabilisées par l'ajout de sels métalliques (coagulants). Les technologies coagulantes peuvent être utilisées avant ou après un traitement biologique. En effet, l'utilisation de coagulants en amont d'un procédé biologique permet de réduire la charge sur les processus biologiques des eaux usées et d'éliminer les substances toxiques qui pourraient affecter la capacité de dégradation biologique (Stephenson *et al.*, 1996). Dans certains cas, la coagulation peut permettre d'atteindre une élimination élevée de polluants soient 95% de solides en suspension, 65% de demande chimique en oxygène (DCO) et 50% de demande biologique en oxygène (Vepsäläinen, 2012). La coagulation chimique peut également être utilisée pour éliminer le phosphore.

2.1.2 Traitement par filtration sur sable

La filtration sur sable est une méthode permettant de clarifier les eaux usées en utilisant un médium poreux à travers lequel l'eau circule à une vitesse relativement faible. Cette étape est généralement la dernière étape de clarification des eaux usées à la suite d'une coagulation et d'une floculation. Plusieurs types de supports sont utilisés pour la clarification des eaux mais les plus répandus sont le sable et l'antracite. Les caractéristiques telles que le diamètre effectif, le coefficient d'uniformité, la densité relative et la porosité sont les principaux paramètres considérés lors de la mise en place d'un milieu filtrant (Asselin, 2007).

2.1.3 Traitement par filtration membranaire

Les procédés de filtration membranaire sont utilisés depuis quelques décennies et ont fait leurs preuves dans le traitement des eaux usées domestiques et industrielles (Crini *et al.*, 2007). La différence entre la filtration sur sable et celle membranaire réside dans l'épaisseur du filtrant utilisé. Les membranes présentent généralement des pores de l'ordre de 0,04 à 2 mm qui leur confèrent la capacité de retenir à leur surface des polluants qui ont une taille supérieure à 40 µm. En effet, la plupart des micropolluants (taille inférieure à 40 µm) ne peuvent être retenus par la membrane que par adsorption à la surface des macromolécules présentes dans l'effluent (Schäfer *et al.*, 2002). En fonction

de la taille des polluants à éliminer différentes membranes et différentes techniques de séparation membranaires sont utilisées. On distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les membranes de MF utilisées dans le domaine du traitement des eaux sont capables de retenir des particules de l'ordre de 0,05 - 50 μm . L'ultrafiltration quant à elle présente un seuil de coupure allant de 1 à 1000 nm et celui de la nanofiltration est de 0,8 à 9 nm tandis que celui de l'osmose inverse est de 0,1 à 6 nm (Asselin, 2007). La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF présentent des structures asymétriques car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées (Tamas, 2004). L'inconvénient majeur des membranes est le risque de colmatage élevé.

2.2 Traitements biologiques des eaux usées

Les procédés biologiques ont été longtemps utilisés comme traitement secondaire pour traiter les eaux usées domestiques et industrielles. Ces procédés biologiques permettent d'éliminer les polluants dissouts telles que les composés azotés, phosphatés, colloïdes, etc. Les procédés biologiques peuvent être subdivisés en deux classes : traitements aérobies et traitements anaérobies. Les traitements biologiques sont également scindés en deux catégories soit les procédés sur pellicule fixe (biofiltres, lits bactériens, biodisques, etc.) soit les procédés en boues (lagunage, boues activées, etc.).

2.2.1 Traitement par boues activées

Dans ce type de procédé (boues activées et de lagunage, etc) effectué dans des conditions aérobies, une population hétérogène de microorganismes utilise la matière organique et les éléments nutritifs retrouvés dans les eaux usées afin d'assurer leur survie et leur reproduction. Dans un tel système, le brassage permet d'éliminer les composés organiques volatils présents dans l'eau (Samer, 2015). Ce processus est utilisé pour transformer les matières organiques non décantables en des floccs biologiques (boues) suite à l'agrégation des bactéries avec d'autres MES et des particules colloïdales. Ce procédé dépend principalement du temps de rétention hydraulique, de l'âge des boues, de la charge organique à traiter et de la température.

2.2.2 Traitement par biomasse fixée

Les systèmes de biofiltration sont similaires aux systèmes à biomasse libre sauf que les bactéries sont immobilisées à la surface d'un support. Les traitements à biomasse fixée présente plusieurs avantages en comparaison avec les systèmes de bactéries libres. En effet, l'immobilisation permet de réduire le temps de rétention hydraulique, la sensibilité des bactéries à la température, la production des boues, d'augmenter les vitesses de décomposition et la résistance aux composés toxiques (Eldyasti *et al.*, 2010). Les systèmes à biomasse fixée s'appuient sur la formation d'un biofilm à la surface du support fixe. Les biofilms sont généralement caractérisés par leurs surfaces spécifiques élevées et leurs résistances mécaniques. Les systèmes de biofiltration conventionnels sont les lits de percolation et les biodisques. Dans les lits de percolation, l'eau percole à travers un milieu granulaire (pierres ou des matériaux plastiques de diverses formes) où se développent des bactéries. Ils permettent d'éliminer une plus grande diversité de polluants mais les inconvénients de cette technique sont les besoins en espace, les odeurs et la présence d'insectes et l'encrassement des filtres. Par contre les biodisques utilisent des milieux filtrants rotatifs (disques de grand diamètre), souvent en plastique sur lesquels le biofilm est fixé. Le disque est partiellement immergé dans les eaux usées et sa rotation assure le transport d'une pellicule d'eaux usées dans l'air. Ce contact produit de l'oxygène qui est nécessaire au fonctionnement des microorganismes pour la dégradation des polluants. Les biodisques sont utilisés pour traiter différents volumes d'effluents domestiques et industriels (Banerjee, 1997). Les disques biologiques rotatifs offrent une stabilité des performances lors de fluctuations de charge, sont simples à installer et à entretenir et ne nécessitent pas une consommation d'énergie élevée. Toutefois, ils ont une durée de vie limitée car ils sont exposés à l'usure.

2.2.3 Traitement par procédé anaérobie

Les traitements anaérobies des eaux usées consistent à la dégradation des matières organiques par voie biologique en absence d'oxygène. Ces procédés permettent de traiter des effluents dont la biodégradabilité est élevée ($DBO > 500 \text{ mg/L}$) (Samer, 2015). De tels effluents sont généralement produits par les activités agricoles et les industries

agroalimentaires. Le traitement anaérobie présente une multitude d'avantages. Contrairement aux traitements aérobies, le procédé anaérobie permet la production du biogaz qui peut être utilisé pour réduire les coûts en énergie du traitement. Il produit également moins de boues que le traitement aérobie. Les traitements anaérobies permettent aussi de traiter des eaux usées plus concentrées que les traitements aérobies. Toutefois ce procédé a quelques désavantages tels qu'une faible activité bactérienne à basse température, une grande sensibilité aux variations du pH aux composés toxiques et une longue acclimatation initiale allant de 8 à 12 semaines (Asselin, 2007).

3 TRAITEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES EAUX USÉES

Au cours des dernières années, la recherche de solutions innovantes permettant l'élimination efficace des contaminants réfractaires a favorisé le développement des procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés peuvent être utilisés soit comme technique de prétraitement afin d'augmenter la biodégradabilité des composés, soit comme méthode de traitement tertiaire favorisant l'élimination complète des composés résiduels et réfractaires (Drogui *et al.*, 2007).

Ces POA ont été appliqués dans plusieurs domaines, pour le traitement des eaux souterraines et de surface, le traitement des sols, les eaux usées municipales, la production d'eau ultra-pure, le traitement et le contrôle des odeurs des composés organiques volatils (Parsons, 2004), le traitement des eaux usées des usines des pâtes et papiers (Sevimli, 2005), la décoloration des effluents textiles (Ledakowicz *et al.*, 2001), l'élimination des polluants retrouvés dans les eaux de rinçage industrielles (Luck *et al.*, 1997), etc. Parmi les POA, les procédés d'oxydation électrochimique se caractérisent par l'utilisation de l'électricité pour traiter les eaux. L'électrochimie est essentiellement basée sur un transfert d'électron qui s'opère lors de l'application d'un courant électrique au cours de l'électrolyse. Les procédés électrochimiques présentent plusieurs avantages : (i) une faible emprise au sol, (ii) aucun ajout de produits chimiques ou une utilisation minimale de produits chimiques, (iii) une grande capacité à s'adapter à des variations dans la composition de l'effluent et de son débit, (iv) une facilité d'automatisation. De plus, le processus électrochimique a la capacité de traiter une large gamme de composés organiques réfractaires aux traitements biologiques (Radjenovic *et al.*, 2015).

3.1 Procédé d'électro-oxydation (EO)

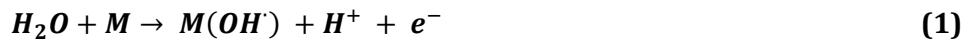
Depuis quelques décennies, le procédé d'électro-oxydation a été étudié à l'échelle laboratoire et pilote pour traiter les effluents industriels et les eaux usées municipales. Le procédé d'électro-oxydation assure une dégradation efficace des composés récalcitrants

suivant deux types de réaction : l'oxydation directe et l'oxydation indirecte. Ces deux types d'oxydation sont décrits aux sections suivantes.

3.1.1 Oxydation directe

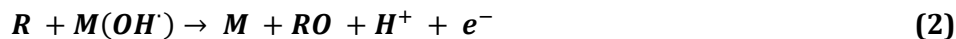
Dans ce processus, l'oxydation de la molécule d'eau à l'anode entraîne la génération des radicaux hydroxydes suivant l'équation 1.

Première étape : production de radicaux hydroxydes sur l'électrode M



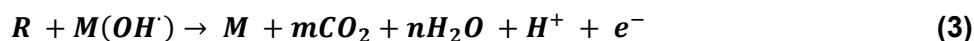
L'effet direct sur une espèce en solution se produit à la surface de l'anode grâce aux radicaux formés par échange d'électron (équation 2).

Deuxième étape : oxydation des composés organiques R par les radicaux hydroxydes

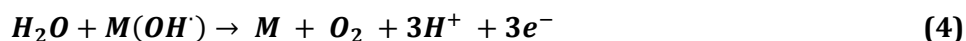


Pendant l'oxydation directe, les composés organiques peuvent être oxydés soit par conversion électrochimique ou par combustion électrochimique. Ces deux réactions peuvent se dérouler successivement ou parallèlement. La conversion électrochimique résulte en une oxydation partielle des composés organiques difficilement biodégradables tandis que lors de la combustion électrochimique, il se produit une minéralisation complète d'un grand nombre des molécules organiques en CO₂ et H₂O suivant l'équation 3 (Comninellis, 1994) :

Troisième étape : dégradation complète des composés organiques

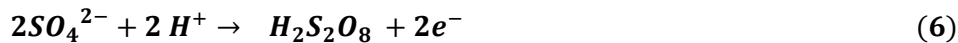


Toutefois des réactions parasites telles que la production d'oxygène peuvent survenir lors de la dégradation des polluants organiques réduisant ainsi l'efficacité du procédé (Droguet *et al.*, 2007). Il est recommandé d'utiliser des électrodes à forte surtension en oxygène afin de limiter ces réactions parasites (équation 4).



3.1.2 Oxydation indirecte

L'oxydation indirecte quant à elle implique la présence d'ions ou l'ajout d'électrolytes dans la solution à traiter. Au cours de l'oxydation électrochimique indirecte, les agents oxydants sont électro-générés à la surface de l'anode et ensuite ils détruisent les polluants présents dans la solution (Anglada *et al.*, 2009). En fonction des composants et de leurs concentrations, les oxydants peuvent être : le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'acide peroxydisulfurique (H₂S₂O₈), l'ozone (O₃), l'acide hypochloreux (HClO), l'acide hypobromeux (HBrO), etc capables de dégrader les composés organiques (Canizares *et al.*, 2002).



Par exemple les ions chlorures présents dans l'effluent peuvent subir une oxydation anodique et conduire à la formation *in-situ* de l'acide hypochloreux capable de modifier la structure des molécules organiques et inorganiques (Vijayaraghavan *et al.*, 2008).

L'agent oxydant le plus utilisé en électrochimie est l'acide hypochloreux et les ions hypochlorites en raison de l'omniprésence des ions chlorures dans les eaux usées (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). La formation de l'acide hypochloreux et des ions hypochlorites dépend principalement du pH et de la température de la solution. En effet, lorsque le pH du milieu varie entre 6 et 9, le chlore actif formé est sous forme d'acide hypochloreux (HClO) et d'ions hypochlorite (ClO⁻) et au-dessus d'un pH 7.5, l'acide hypochloreux est converti en ion hypochlorite (Deborde *et al.*, 2008). Cependant le gaz produit sous forme de Cl₂ peut réagir avec les composés organiques pour former des composés organochlorés pouvant être cancérigènes (Deng *et al.*, 2007). Les autres oxydants courants pouvant être électrochimiquement produits sont le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxodisulfurique (H₂S₂O₈) et l'ozone (Anglada *et al.*, 2009).

La génération de ces oxydants dépend de plusieurs paramètres tels que le type et la composition de l'électrode, le courant appliqué, le pH, la température et le type d'électrolyte (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

3.2 Facteurs influençant le procédé d'EO

L'efficacité du procédé d'EO est liée à de nombreux facteurs. Le type d'électrode, la densité de courant, la distance inter-électrodes, le type et la concentration de l'électrolyte initiale et la concentration initiale de l'effluent sont les paramètres à considérer afin d'assurer le bon fonctionnement du procédé.

3.2.1 Type d'électrodes

Le choix du type d'électrodes à utiliser dans tout procédé électrochimique est d'une importance capitale car l'efficacité du traitement dépend de la performance des électrodes. Le matériau d'électrode idéal pour la dégradation organique des polluants devrait présenter les critères suivants : une totale stabilité physique et chimique dans le milieu d'électrolyse, une résistance à la corrosion, une conductivité électrique élevée, une exposition plus orientée vers la dégradation des polluants organiques que la production de réactions secondaires et un faible rapport entre le coût et la durée de vie (Anglada *et al.*, 2009), (Panizza, 2010). En se basant sur le modèle proposé par (Comninellis, 1994), on regroupe les matériaux d'anode suivant deux classes:

Les anodes de classe 1, ou les anodes actives telles que le carbone, le graphite, le platine, l'oxyde d'iridium et l'oxyde de ruthénium et les anodes de classe 2 ou anodes inactives telles que le BDD (bore dopé au diamant), l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, le dioxyde de plomb, etc. Les anodes actives présentent une faible surtension en oxygène et par conséquent génèrent plus rapidement des réactions secondaires que les anodes inactives qui présentent une forte surtension en oxygène. Les anodes inactives sont donc plus efficaces pour minéraliser les polluants organiques grâce à la production des radicaux hydroxyles. Le tableau 5 présente les potentiels d'évolution de l'oxygène de différents types d'anode.

Tableau 5 : Potentiels d'évolution de l'oxygène pour différentes anodes (Zaviska, 2011)

Anode	Potentiel (V)	Conditions
RUO ₂	1,47	0,5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1,52	0,5 M H ₂ SO ₄
Pt	1,60	0,5 M H ₂ SO ₄
graphite	1,70	0,5 M H ₂ SO ₄
SnO ₂	1,09	0,05 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1,90	1 M H ₂ SO ₄
BDD	2,30	0,5 M H ₂ SO ₄

3.2.2 Effet de la distance inter-électrodes

La distance entre les électrodes influence directement la chute ohmique. En effet, pour une intensité de courant (I) constante, la diminution de la distance entre les deux électrodes favorise une diminution de la résistance (R) et par conséquent une diminution de la tension (U) et de la consommation énergétique (Fockedey *et al.*, 2002).

Loi de Ohm :

$$U = R * I \quad (8)$$

Consommation énergétique :

$$w = U * I * t \quad (9)$$

Cependant, il faut garder une distance appropriée entre les électrodes afin d'éviter les courts circuits entre l'anode et la cathode.

3.2.3 Effet de la densité de courant

La densité de courant représente le rapport entre l'intensité de courant appliquée et la surface de l'électrode. En électro-oxydation, ce paramètre est important car il influence la cinétique de l'électrolyse et permet d'estimer la consommation énergétique du procédé.

Certains auteurs ont indiqué qu'une augmentation de la densité de courant accroît la quantité de radicaux hydroxyles produits à l'anode (Rabaaoui *et al.*, 2013), entraînant ainsi une augmentation de l'efficacité du procédé (Aoudjehane *et al.*, 2010, Jianmeng Chen *et al.*, 2015). Par contre, Anglada *et al.*, (2009) souligne qu'une augmentation de la densité de courant n'entraîne pas nécessairement une augmentation de l'efficacité du procédé ou du taux d'oxydation mais l'effet de la densité de courant sur l'efficacité du traitement dépend des caractéristiques de l'effluent à traiter. Généralement, de fortes densités de courant entraînent des coûts d'exploitation élevées en raison de l'augmentation de la consommation énergétique. L'intensité de courant à appliquer doit donc minimiser les coûts du procédé et les réactions parasites pouvant survenir au cours de l'électrolyse.

3.2.4 Effet du type et de la concentration d'électrolyte

Dans les procédés électrochimiques, plusieurs électrolytes (Na_2SO_4 , NaBr , NaNO_3 , NaCl) peuvent être utilisés afin d'améliorer la conductivité de la solution et d'accélérer le transfert d'électrons (Nidheesh *et al.*, 2012). Le type et la concentration de l'électrolyte sont des paramètres importants car ils permettent également de diminuer la résistance et par conséquent le coût énergétique du procédé (Rabaaoui *et al.*, 2013). L'ajout d'électrolyte est nécessaire lorsque la conductivité de la solution ne permet pas d'appliquer l'intensité voulue. Les électrolytes (Na_2SO_4 , NaBr , NaNO_3 , NaCl) ont été testés et les travaux rapportent que la meilleure performance a été obtenue avec le sulfate de sodium (Velegraki *et al.*, 2010). En effet, l'oxydation anodique des ions sulfates SO_4^{2-} en présence d'électrodes inactives telles que le BDD génère de puissants oxydants ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) qui accroissent l'efficacité du procédé (Farhat *et al.*, 2015).

3.2.5 Application de l'EO au traitement des EUI

Le procédé d'EO a été appliqué pour traiter divers types d'eaux usées. En effet, la littérature indique des résultats prometteurs dans le traitement des eaux usées de textile (Mohan *et al.*, 2007, Radha *et al.*, 2009), des effluents issus d'industries de production d'huile d'olive (Chatzisyneon *et al.*, 2009, Panizza *et al.*, 2006), des effluents provenant des pâtes et papiers (Särkkä *et al.*, 2009, Zayas *et al.*, 2011), des eaux usées de tannerie (Rao *et al.*, 2001). L'EO est un procédé robuste utilisé pour traiter des effluents fortement chargés en matières organiques (Deligiorgis *et al.*, 2008) des eaux chargées en composés organiques réfractaires (Chiang *et al.*, 1997), des eaux usées chargées en composés phénoliques (Fockedey *et al.*, 2002), les eaux usées de buanderie (Machado *et al.*, 2012).

3.3 Procédé d'électrocoagulation (EC)

3.3.1 Les particules colloïdales et le potentiel zêta

Les polluants généralement retrouvés dans les eaux usées résiduelles peuvent être adsorbés sur des particules colloïdales rendant ainsi difficile leur élimination par sédimentation ou flottation. La stabilité de ces composés dans l'eau est étroitement liée à leur petite taille ($< 1 \mu\text{m}$) et à leurs propriétés de surface. Selon leur affinité avec l'eau, on distingue les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes. Les colloïdes hydrophiles de nature organique (protéines, carbohydrates.. etc) adsorbent une couche d'eau protectrice et présentent des groupements de type R-NH₂, R-OH pouvant former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau tandis que les colloïdes hydrophobes (métaux, oxydes, etc) n'ont aucune affinité pour l'eau et ne présente pas de couche protectrice (Bensaïd, 2009). La stabilité des colloïdes hydrophiles provient de la solvation des groupements polaires capables de surmonter les forces cohésives de Van der Waals alors que les colloïdes hydrophobes présentent une double couche électrique qui engendre une répulsion lorsque les particules tendent à se rapprocher (Filella *et al.*, 1993). La double couche électrique consiste en une région intérieure (couche de Stern) où les ions de charge opposée sont étroitement liés à la surface des particules colloïdales et une couche externe, où les ions se déplacent librement en raison

de la diffusion (Vepsäläinen, 2012). La mesure de la stabilité de la suspension est le potentiel zêta qui représente la différence de charge électrique entre la première et la deuxième couche (Moussa *et al.*, 2017). Lorsque la valeur du potentiel zêta est positive et supérieure à 30 mV ou négatif et inférieur à – 30 mV, les suspensions colloïdales sont dans des conditions très stables (Duman *et al.*, 2009). Généralement, les colloïdes ne sont pas exclusivement hydrophiles ou hydrophobes, les détergents qui appartiennent à la catégorie des agents de surface sont caractérisés par une partie hydrophile ou polaire et une partie hydrophobe ou apolaire (Bensaïd, 2009).

3.3.2 Principes de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est un procédé électrochimique qui dérive de la coagulation chimique conventionnelle. La coagulation chimique est une technique qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation des MES et des particules colloïdales présentes dans les eaux brutes. Contrairement à la coagulation chimique, l'EC ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques et des électrodes sacrificielles de fer (acier doux) ou d'aluminium permettent de générer in-situ des coagulants lors de l'application d'un courant électrique (Drogui *et al.*, 2007). Toutefois, l'interaction entre le polluant et le coagulant est une réaction complexe. En effet, les coagulants formés permettent principalement l'agglomération des colloïdes soit par compression de la double couche (Adamovic *et al.*, 2016) ou par adsorption et co-précipitation de la matière organique sur les hydroxydes métalliques générés (Dia *et al.*, 2017). Le processus EC combine d'autres phénomènes (électro-oxydation, complexation, précipitation et flottation) (Vepsäläinen, 2012) fonctionnant de manière synergique pour éliminer/enlever efficacement les polluants organiques et inorganiques.

3.3.3 Mécanismes de formation des hydroxydes

Dans un réacteur d'EC comportant une anode de fer ou d'aluminium et une cathode, l'application d'un courant électrique produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. La dissolution anodique des électrodes de fer ou d'aluminium favorise la production des espèces cationiques telles que Al^{3+} et Fe^{2+} qui forment des hydroxydes de fer ou d'aluminium.

Réaction anodique



Réaction cathodique



Réaction au sein de la solution



En fonction du pH, les ions de fer et d'aluminium par hydrolyse sont capables de générer différentes espèces coagulantes de charge positive. Selon le pH du milieu, l'hydrolyse des ions Al^{3+} entraîne la formation des espèces comme $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ et $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Il est important de noter la production des ions ferreux (Fe^{2+}) ou ferriques (Fe^{3+}) lors de l'utilisation des électrodes de fer qui en fonction du pH du milieu peuvent former l'espèce monomérique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des espèces polymériques complexes comme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ (Aoudjehane *et al.*, 2010, Mollah *et al.*, 2004, Vivek Narayanan *et al.*, 2009).

3.4 Facteurs influençant le procédé d'EC

Plusieurs paramètres peuvent affecter l'efficacité du procédé d'EC. Il s'agit entre autres du type d'électrode, de la densité de courant, de la quantité de charge, du pH initial de l'effluent, de la conductivité initiale de l'effluent, etc. Dans cette partie, seuls les paramètres suivant seront abordés : (i) densité de courant, (ii) quantité de charge, (iii) pH initial de l'effluent.

3.4.1 Effet de la densité de courant

Tout comme pour le procédé d'EO, la densité de courant est un paramètre déterminant de l'efficacité du procédé d'EC. En effet, celui-ci influence la dissolution des électrodes

de fer ou d'aluminium et intervient dans l'estimation du coût du procédé. Plusieurs travaux ont indiqué que l'augmentation de la densité du courant entraîne une augmentation du taux d'élimination de la turbidité et des polluants présents dans l'effluent et réduit le temps de traitement (Adamovic *et al.*, 2016, Aoudjehane *et al.*, 2010, Mollah *et al.*, 2004). Par ailleurs, d'autres auteurs montrent que la densité de courant est directement proportionnelle à la cinétique des réactions électrochimiques survenant à la surface de l'électrode et expliquent que la dissolution des électrodes est la principale réaction qui a lieu à des pH acides ou neutres (Picard *et al.*, 2000, Sasson *et al.*, 2009). Une forte densité de courant accélère donc la dissolution des électrodes qui résulte en une plus grande production de résidus métalliques favorables à l'élimination des polluants (Merzouk *et al.*, 2009). De plus, selon Adhoum *et al.*, (2004), la formation des bulles d'hydrogène générées augmente et favorise l'enlèvement des particules par flottation.

3.4.2 Effet de quantité d'électricité

La quantité de charge ou quantité d'électricité s'obtient en multipliant l'intensité appliquée par le temps et en les divisant par le volume traité au cours du procédé (équation 15)

$$Q = \frac{I \cdot t}{V} \quad (15)$$

Avec « I » l'intensité appliquée en ampère, « t » le temps de traitement en heure et le volume en litre. Ce paramètre est important car il permet de contrôler la quantité de coagulants générés pour déstabiliser les suspensions colloïdales. Lacasa *et al.* (2011) ont montré dans leurs travaux que le même taux d'élimination du phosphore total est obtenu en appliquant une même quantité de charge à différentes densités de courants. De plus, en considérant la loi de Faraday (équation 15), les seuls paramètres susceptibles de varier sont l'intensité et le temps tous les autres paramètres étant des constantes. Ainsi, le temps de traitement peut être réduit en augmentant la densité de courant mais en maintenant la même quantité de charge.

$$\text{masse de métal dissoute} \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \frac{M \times I \times t}{n \times F \times V} \times 10^{-3} \quad (16)$$

Avec « M » (la masse molaire du métal, g/mol), « I » (l'intensité imposée, A), « t » (le temps de traitement, s), « n » (le nombre d'électrons échangés), « F » (la constante de Faraday, 96485 A.s /mol) et « V » (le volume traité, m³).

3.4.3 Effet de pH initial de l'effluent

Le pH initial est également un paramètre clé à considérer lors du traitement par EC. Le pH initial de l'effluent a un effet sur la conductivité de la solution, la dissolution des électrodes, le potentiel zêta, et les espèces de fer formées (Vepsäläinen, 2012). De plus, selon Guohua Chen, (2004), il peut avoir un impact sur les bulles d'hydrogène formés à la cathode. Comme indiqué à la section 3.3.3, différentes d'espèces d'aluminium et de fer peuvent être formées en fonction du pH. Les espèces coagulantes les plus efficaces se forment dans les pH acides, neutres et légèrement alcalins car dans des conditions fortement basiques, les ions formés sont $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et ils présentent de faibles performances de coagulation (Vepsäläinen, 2012). À un pH initialement acide, les valeurs du pH augmentent très rapidement et à un pH basique les valeurs ont tendance à baisser. Dans les conditions initialement acides, l'augmentation du pH lors de l'EC est due principalement à la formation des ions hydroxydes à la cathode suivie d'une libération de bulles d'hydrogène. Les ions H^+ peuvent être produits lors de la formation des hydroxydes de fer ou au cours de l'oxydation de l'eau en oxygène. Dans un milieu initialement basique, les ions H^+ peuvent entraîner une diminution du pH de l'eau (Guohua Chen, 2004, Daghrir, 2010). Il est recommandé d'appliquer le procédé d'EC à des pH proches de la neutralité car l'élimination des polluants est plus efficace dans ces conditions (Guohua Chen, 2004).

3.4.4 Application de l'EC au traitement des EUI

Cette section rapporte les études relatives à l'utilisation de l'EC pour traiter différents types d'EUI. L'EC a été largement étudiée pour éliminer les composés organiques et différents types de colorants des eaux usées de textile (Aoudj *et al.*, 2010, Eyvaz *et al.*, 2009, Kobya *et al.*, 2003). Ce procédé a également indiqué des résultats intéressants en termes d'élimination des métaux lourds tels que le cadmium (Vasudevan *et al.*, 2011), le

chrome (Mouedhen *et al.*, 2009), le zinc (Nouri *et al.*, 2010), et l'arsenic (Sik *et al.*, 2015). C'est une technique qui a été aussi utilisée pour traiter les eaux chargées en composés phénoliques (El-Ashtoukhy *et al.*, 2013, Phutdhawong *et al.*, 2000), les eaux provenant des industries agroalimentaires (Şengil *et al.*, 2006, Xu *et al.*, 2002, Yetilmezsoy *et al.*, 2009), les eaux issues des pâtes et papiers (Katal *et al.*, 2011, Sridhar *et al.*, 2011), les eaux chargées en phosphates (Attour *et al.*, 2014, Bektaş *et al.*, 2004). La plupart de ces investigations indiquent de bonnes performances en termes d'enlèvement de divers polluants.

3.5 Couplage EC-EO

Le couplage EC-EO consiste à exploiter l'EC et l'EO soit successivement (EC suivi par EO) soit de manière combiné. Ce procédé hybride a un certain intérêt dans le cas des effluents fortement chargés en matières organiques ou contenant des MES ou colloïdales et des contaminants ciblés pouvant être à la fois sous forme dissous et non dissous, et des composés réfractaires etc. En effet, la dissolution d'une électrode consommable (fer ou aluminium, etc) permet de générer un agent coagulant Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Al^{3+} . Ces ions (Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Al^{3+}) en réagissant avec les ions hydroxydes (OH^-) produisent des hydroxydes $Fe(OH)_3$ de fer ou d'aluminium $Al(OH)_3$ (Drogui *et al.*, 2007) capables d'enlever les MES et les fines particules colloïdales. L'EO quant à elle a la capacité d'oxyder de façon directe et indirecte les contaminants organiques réfractaires grâce aux radicaux hydroxyles $\bullet OH$ et aux espèces oxydantes supplémentaires formés via l'ajout de sels ou les sels initialement présents dans l'effluent à traiter. Quelques travaux sur le couplage des procédés d'EC et d'EO appliqué au traitement des EUI ont été rapportés dans la littérature. Le traitement d'un effluent industriel mixte (chimique, textile, etc) chargé en composés organiques persistants a été rapporté (Linares-Hernández *et al.*, 2010). Lors de cette étude, le couplage EC suivi par EO a permis d'éliminer les MES, les particules colloïdales et 99 % de la DCO en appliquant une densité de courant de 800 A/cm² et un temps de traitement de 2 h alors que l'EO toute seule permet d'éliminer 50 % de la DCO pendant 3 h de traitement. Azarian *et al.* (2017) ont également appliqué le couplage EC-EO pour traiter des eaux usées de tannerie. Cette expérience a été réalisée

dans les conditions suivantes : densité de courant de 17 et 42 mA/cm² et des temps de traitement de 10 et 42 min respectivement pour les procédés EC et EO. Au cours de ce test, la combinaison des procédés EC-EO a permis de produire un effluent avec une DCO ≤ 5 mg / L ce qui a favorisé sa réutilisation dans le procédé de tannerie. De plus, ce procédé EC-EO a une faible consommation d'énergie de 18,2 kWh / m³ par rapport au procédé EO dont la consommation d'énergie était de 60 kWh / m³

D'autres auteurs se sont intéressés à la combinaison des procédés d'EC et d'électro-oxydation (EO) pour traiter des eaux usées d'industrie laitière (Chakchouk *et al.*, 2017), des eaux usées de textile (Gilpavas *et al.*, 2017), des lixiviats contenant des produits pétroliers (Ighilahriz *et al.*, 2014).

En résumé, les résultats obtenus dans le cadre du couplage des procédés EC et EO sont satisfaisants. De plus, le couplage des procédés d'EC et EO est une approche technologique intéressante car ces deux procédés ne nécessitent l'ajout de produits chimiques qu'en présence d'eaux usées possédant une faible conductivité électrique. De plus, ces procédés utilisent des installations compactes et moins encombrantes. Tous ces critères sont de plus en plus requis dans l'assainissement des eaux usées en général.

4 OBJECTIFS, HYPOTHESES ET DEMARCHE EXPERIMENTALE

4.1 Objectifs

4.1.1 Objectif principal

L'objectif principal du projet vise à développer une filière de traitement combinant l'électrocoagulation et l'électro-oxydation adaptée au traitement des eaux résiduaires (fortement chargées en matières organiques et inorganiques) issues des opérations de nettoyage des cuves industrielles pour le respect des normes de rejet à l'égout de la communauté métropolitaine de Montréal (800 mg O₂/L DCO) (Ville De Montréal, 2008).

4.1.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- 1) Évaluer l'efficacité du procédé d'EO lorsqu'il est utilisé seul pour traiter l'effluent industriel en étudiant l'influence des différents paramètres tels que le type d'anode, l'intensité du courant, le type d'électrolyte, le temps d'électrolyse et la concentration initiale de l'effluent.
- 2) Évaluer la performance du procédé d'EC pour l'élimination simultanée de la matière organique et des composés phosphorés.
- 3) Accroître la capacité d'élimination des polluants organiques et inorganiques en combinant les deux procédés (EC suivie par EO).
- 4)) Identifier, sur la base des résultats obtenus, la filière de traitement la mieux adaptée en termes d'élimination des polluants organiques et inorganiques.

4.2 Hypothèses de recherche

- 1) Le procédé d'EO utilisant des électrodes spécifiques induit la génération de radicaux hydroxyles capables de dégrader la DCO de concentration élevée en jouant sur la quantité d'électricité (fonction de l'intensité de courant et du temps d'électrolyse).

- 2) Un prétraitement par EC permet une élimination partielle de la DCO organique non-soluble et un enlèvement efficace du phosphore et de MES grâce aux processus d'adsorption, de précipitation et de co-précipitation.
- 3) Le couplage EC-EO consiste à exploiter successivement les performances spécifiques des deux procédés. Une telle approche permettra, grâce à l'utilisation de l'électrocoagulation (EC), de réduire la présence de composés (MES et composés inorganiques) pouvant interférer avec l'électro-oxydation (EO) pour ainsi focaliser les forces d'oxydation sur la DCO réfractaire.

4.3 Démarche expérimentale

La première partie de cette étude consiste en la caractérisation physico-chimique de l'effluent brut afin d'identifier les contaminants majeurs et leurs teneurs initiales. La composition des eaux de rinçage utilisées dans ces travaux reste complexe car elles contenaient une grande diversité de produits chimiques (Acide hexanoïque, 1-H benzotriazole, dérivés d'éthylène glycol, surfactants etc..). Les paramètres analysés pour la caractérisation étaient principalement la DCO, le COT, les métaux, les anions, la quantification des MES, SV ST et MVES.

La deuxième phase de cette étude consiste à évaluer les performances épuratoires du procédé d'EO (utilisé seul) pour le traitement de l'effluent. Différents paramètres ont été étudiés : le type d'anode (Nb/BDD, MMO, Ti/IrO₂), la densité de courant (0,05 à 0,23 A/cm²), le temps de traitement (60 à 240 min), le type et la concentration de l'électrolyte utilisé (Na₂SO₄, NaNO₃, NaBr) ainsi que la variation de la concentration initiale de la DCO. Les indicateurs de performance mesurés avant et après chaque expérience sont : la DCO, le COT (mesuré uniquement sur l'effet du type d'anode).

La troisième étape vise à appliquer l'EC comme prétraitement afin d'alléger le procédé d'EO placé en aval. Les performances épuratoires de la cellule d'EC ont été évaluées en imposant différentes conditions opératoires : densité de courant (4.5 à 13.6 mA/cm²), temps de traitement (15 à 90 min). La cinétique d'enlèvement du phosphore total a été également suivie pendant l'EC afin de déterminer le temps de traitement optimal. Après

avoir déterminé les meilleures conditions de traitement relatives à l'intensité de courant, le temps de traitement et l'enlèvement du phosphore total, le surnageant issu du traitement d'EC a été utilisé pour alimenter le réacteur d'EO. Les expériences d'EO seront effectuées dans les mêmes conditions de traitement que celles obtenues lors du traitement par l'EO seul.

5 MATÉRIELS ET METHODES

5.1 Échantillonnage et caractérisation de l'effluent brut

L'effluent à traiter est un mélange d'eaux de nettoyage et de rinçage de cuves industrielles ayant initialement servi à stocker des produits chimiques. Ces eaux résiduelles proviennent d'une industrie chimique basée à Montréal. L'effluent est conservé à température ambiante dans une grande cuve de 1000 L. Afin de faciliter son utilisation, des volumes de 20 L sont échantillonnés dans des contenants en polypropylène. La composition de l'effluent peut varier car les eaux de rinçage de l'industrie évoluent en fonction des besoins de l'industrie. En effet, celle-ci utilise plus de 1000 produits chimiques différents générant une grande diversité de composés organiques dans ces effluents. Une caractérisation physico-chimique de l'effluent brut a été réalisée pour chaque nouvel échantillonnage de 20 L. Pour les tests d'EO, un échantillonnage de 20 L permettait de réaliser 20 essais alors que pour les tests d'EC seulement 8 tests pouvaient être effectués. Au total, pour les procédés d'EO et d'EC, 65 et 50 essais ont été réalisés respectivement. Par ailleurs, chaque essai a été réalisé en triplacata afin d'assurer la reproductibilité des tests.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent sont présentées au tableau 6. Tel qu'indiqué dans ce tableau, la demande chimique en oxygène (DCO) est supérieure à 10 000 mg O₂/L. De même, cet effluent contient des acides gras volatils tels que l'acide hexanoïque, des inhibiteurs de corrosion tels que les phosphates et le 1H-benzotriazole qui protègent les surfaces métalliques des cuves contre la corrosion.

Tableau 6 : Valeurs moyennes des principales caractéristiques physico-chimiques de l'effluent brut

Paramètres	valeurs moyennes
pH	7,9 ± 0,4
Conductivité (µS/cm)	1172 ± 32,7
DCO _t (mg/L)	10360 ± 665
DBO ₅ (mg/L)	2385 ± 134,3
COT (mg/L)	1144 ± 123
P _t (mg/L)	22,4 ± 0,2
N-NH ₄ (mg/L)	3,35 ± 0,02
Turbidité	393 ± 1,5
MES (mg/L)	218 ± 25,2
MVES (mg/L)	63 ± 10,4
ST (mg/L)	4038 ± 122,2
SV (mg/L)	3975 ± 127,6

5.2 Montage et caractéristiques des cellules d'EO et d'EC

5.2.1 La cellule d'électro-oxydation

Le réacteur en plexiglas utilisé lors des essais d'électro-oxydation avait une capacité de traitement de 1 L et la distance entre les électrodes était de 1 cm. Cette cellule parallélépipédique présentait les dimensions suivantes: 17 cm de profondeur, 5 cm de largeur et 15 cm de longueur. L'anode et la cathode ont été placées verticalement et connectées à un générateur de courant (Xantrex XFR40-70 - Aca Tmetrix, Canada) d'une capacité maximale de 70 A et 40 V. Cette cellule était reliée à un bac de recirculation

d'une capacité de 1,5 L et de dimensions de 15 cm de profondeur, 14 cm de longueur et 9 cm de largeur. Ce bac permet de mélanger la solution à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de recirculation 250 mL/min. Durant tous les tests effectués, le graphite a été utilisé comme cathode avec une surface totale de 110 cm². Quant aux anodes, plusieurs types ont été expérimentés: le bore dopé au diamant (BDD), l'oxyde d'iridium (Ti/IrO₂), et le MMO (oxyde de métal mixte ou Ti/ IrO₂/ RuO₂). Le MMO et le BDD dispose d'une surface pleine de 65 cm² avec une surface de vide de 45 cm² tandis que le Ti/IrO₂ a une surface de 110 cm².

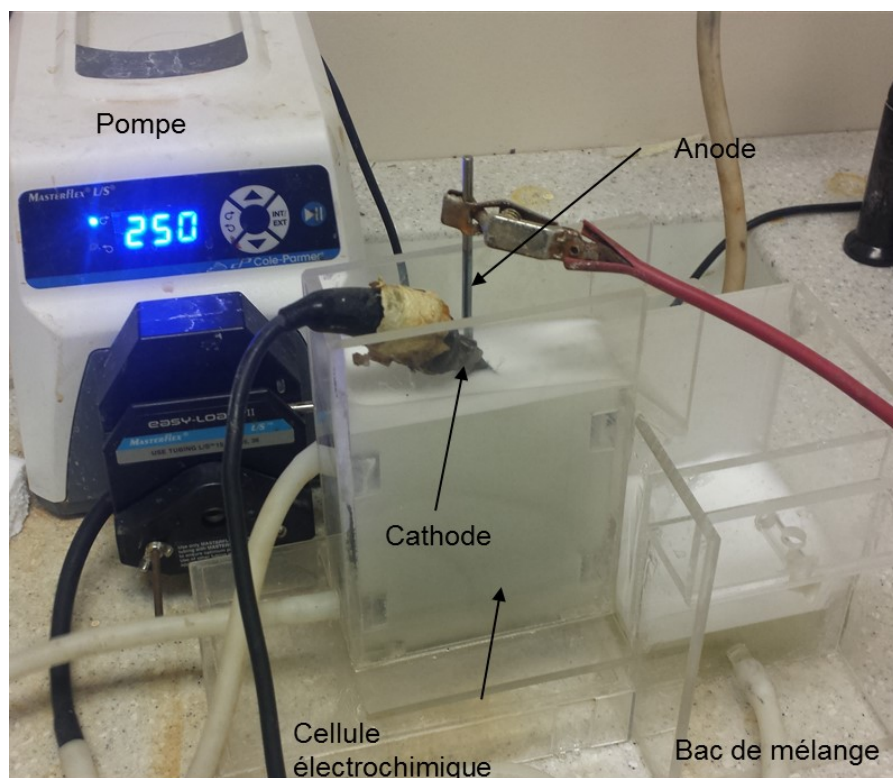


Figure 2: Photographie du montage d'électro-oxydation

5.2.2 La cellule d'électrocoagulation

Le traitement par électrocoagulation a été effectué dans un réacteur parallélépipédique en plexiglas de 12 cm de largeur, 16 cm de longueur et 20 cm de profondeur ayant une capacité de 2,45 L (figure 2). Des électrodes de fer (anodes) et de graphite (cathodes) de forme rectangulaire de 11 cm de long, 10 cm de large et 0,1 cm d'épaisseur ont été

disposées parallèlement les unes aux autres dans le réacteur. Au total huit électrodes ont été utilisées (4 électrodes de fer et 4 électrodes de graphite) et une distance inter-électrode de 1 cm. Un bac de recirculation de 1 L a été connecté au premier réacteur et une pompe péristaltique assurait la recirculation à un débit de 250 mL / min. Un générateur de courant avec une intensité maximale de 70 A et une tension maximale de 40 V (Xantrex XFR40-70 - Aca Tmetrix, Canada) a été utilisé pour fixer l'intensité.

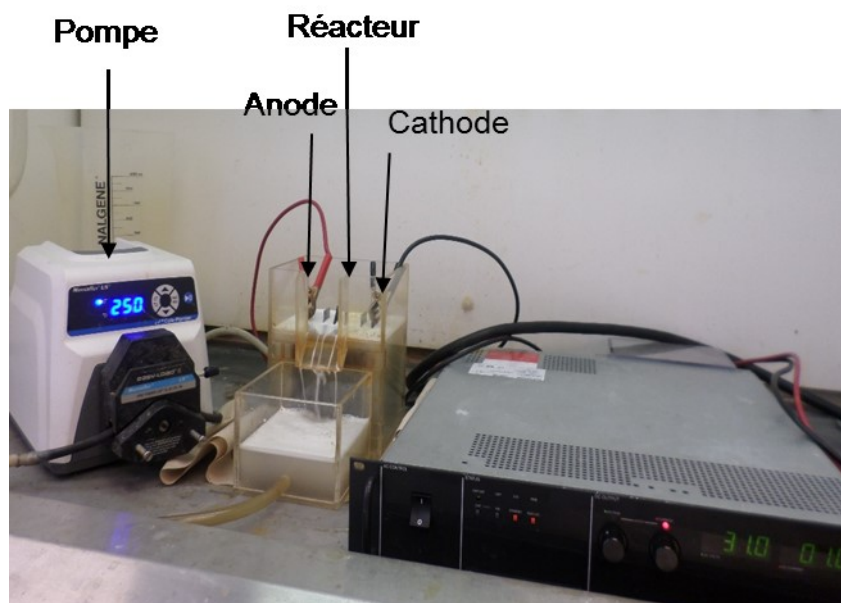


Figure 3 : Photographie du montage d'électrocoagulation

5.2.3 Technique expérimentale du procédé d'EC

Avant chaque expérience d'EC, les anodes de fer étaient plongées dans une solution d'acide nitrique 2 % pendant 30 minutes et rincées avec de l'eau distillée. Ces électrodes étaient ensuite mécaniquement polies avec du papier abrasif. Les électrodes étaient pesées avant et après chaque expérience d'électrocoagulation dans le but de calculer le rendement faradique. À la fin du traitement, une décantation naturelle d'une durée minimale d'une heure était observée avant de prélever le surnageant pour les analyses. Dans le cadre de ce projet, toutes les expériences ont été réalisées en configuration bipolaire (BP). Dans cette configuration, seules les deux électrodes aux extrémités étaient branchées aux bornes du générateur, une électrode de fer fonctionnant comme

anode et une électrode de graphite comme cathode. Sous l'effet du champ électrique, électrodes intermédiaires portaient des charges positives et négatives.

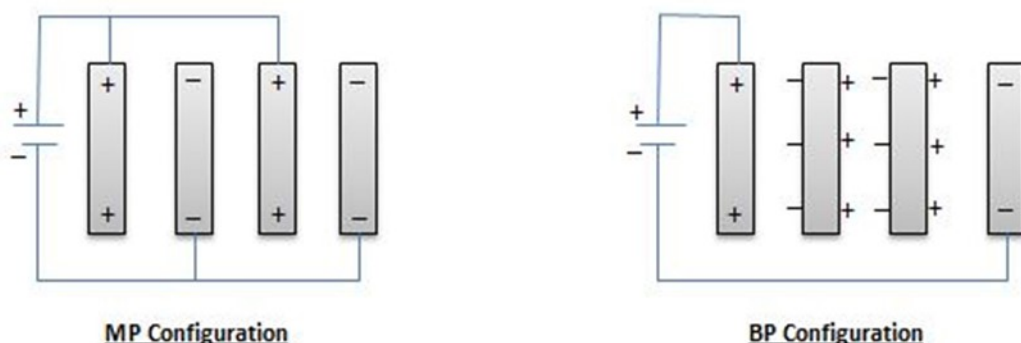


Figure 4 : Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes

5.3 Méthodes analytiques

5.3.1 Etude voltampérométrique

Cette méthode électroanalytique permet d'identifier les électrodes anodiques et cathodiques les plus appropriées pour le procédé d'EO. Elle consiste à imposer et à faire varier progressivement le potentiel électrique afin d'enregistrer la réponse du courant correspondant. Cette méthode est généralement utilisée pour étudier les mécanismes d'oxydo-réduction s'opérant à l'interface d'une électrode donnée. Le dispositif utilisé pour ce type de mesure est composé de trois électrodes : une électrode de travail représentant l'électrode à tester, une électrode de référence (Ag/AgCl) dont le potentiel est fixé et une contre électrode (platine). Celles-ci sont reliées à un potentiostat qui permet de contrôler le potentiel à l'électrode de travail grâce à un voltmètre situé entre l'électrode de travail et celle de référence. Un ampèremètre situé entre l'électrode de travail et la contre électrode permettait de mesurer le courant électrique. Quatre anodes ont été testées afin de comparer les différentes réactions électrochimiques : Nb/BDD, MMO et Ti/IrO₂.

5.3.2 pH, conductivité, turbidité

Pour chaque expérience, le pH de la solution est mesuré avant et après traitement à l'aide d'un pH-mètre de type Fisher Scientific Accumet (modèle XL25) préalablement

calibré avec des solutions étalons de pH 4,0, pH 7,0 et pH 10,0 et équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl). Le conductimètre (OAKTON, Modèle 510) est calibré avant toute utilisation et permet de déterminer la conductivité initiale et finale de l'effluent E320. Les mesures de turbidité ont été réalisées grâce au turbidimètre (2100N HACH) calibré avec des standards de formazine.

5.3.3 Mesure et fractionnement de la demande chimique en oxygène (DCO) et mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅)

Le principe de la mesure analytique de la DCO repose sur l'oxydation complète de la matière organique par du dichromate de potassium. La réaction d'oxydation de la matière organique avec le dichromate de potassium est réalisée en milieu fortement acide à une température de 150°C pendant 120 minutes entraînant un changement de couleur proportionnel à la quantité de matière organique présente dans l'échantillon. La mesure de la couleur résiduelle de l'oxydant est effectuée à 600 nm par un spectrophotomètre de type UV 0811 M136 (Varian Inc, Canada) suivant la méthode d'analyse MA. 315-DCO 1.0 du centre d'expertise en analyses environnementales du Québec (Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec, 2016). Avant la mesure de la DCO, les échantillons prélevés après traitement ont été aussitôt acidifiés à 0,2 % avec de l'acide sulfurique, puis conservés à 4°C jusqu'au moment de l'analyse. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doivent pas dépasser 28 jours. En général, la DCO mesurée dans ce projet s'agit de la DCO total (DCO_t) mais des tests de DCO soluble (DCO_s) ont été réalisés sur l'effluent brut. La différence entre la DCO_t et la DCO_s réside dans la filtration sous vide sur une membrane Whatman 934AH (porosité : 1,5 µm) des échantillons destinés à la mesure de la DCO_s avant l'acidification à 0,2%. Un fractionnement de la DCO_t a été réalisé en effectuant diverses filtrations. Dans cette étude, la DCO_t représente la somme de la DCO colloïdale (DCO_c), particulaire (DCO_p) et soluble (DCO_s). La DCO soluble et colloïdale était obtenue après une filtration sur une membrane Whatman de porosité 1,5 µm. Après une filtration à 0,22 µm la DCO_s et une petite fraction de la DCO_c étaient déterminées car les particules colloïdales sont inférieures à 0,1 µm. La différence entre la DCO_t et les DCO_c et DCO_s permettait de déterminer la DCO_p.

Dans ces travaux, la DBO₅ a été mesurée sur l'effluent brut par un laboratoire externe. Les échantillons destinés à cette analyse sont préalablement stockés à une température de -15°C, sans aucun agent de conservation. La mesure de la DBO₅ consiste à quantifier la consommation d'oxygène consommée par la matière organique et inorganique (sulfures, ions ferreux, composés azotés) à l'aide de bactéries acclimatées pendant une période de 5 jours d'incubation à une température de 20°C. La consommation de l'oxygène qui équivaut à la quantité de matière oxydable est mesurée avant et après la période d'incubation par électrométrie (Centre D'expertise En Analyse Environnemental Du Québec, 2014).

5.3.4 Matières en suspension (MES), matières volatiles en solution (MVES) Solides totaux (ST) Solides totaux volatils (SV) et résidus métalliques (RM)

Les MES et les MVES ont été déterminées selon la méthode d'analyse (MA. 115 – S.S. 1.2) du centre d'expertise d'analyse environnementale de Québec. La détermination des MES s'effectue en filtrant un volume d'échantillon connu à l'aide d'un filtre Whatman 934 AH préalablement séché et pesé. Après filtration, le résidu est séché une autre fois à 103-105°C durant toute une nuit et pesé à nouveau. La quantité de solides en suspension est obtenue en effectuant la différence des masses avant et après combustion. En ce qui concerne les MVES, le résidu obtenu après séchage à 103-105°C est séché à 550°C. Ainsi, la masse des MVES est déterminée par différence des poids après calcination à 550°C et séchage à 103-105°C.

La méthode d'analyse (MA. 100 – S.T. 1.1) du centre d'expertise d'analyse environnementale de Québec a été également utilisée pour déterminer la quantité des solides totaux (ST) et des solides volatils (SV). Cette méthode consiste à sécher à 105°C pendant une nuit un volume de l'échantillon dans une coupelle d'aluminium préalablement pesée. La différence entre le poids de la coupelle avant et après séchage permet de calculer la concentration de ST. Par la suite, le séchage de la coupelle à 550°C après séchage à 103-105°C permet de calculer la quantité des SV par différence des poids. La méthode de détermination de la siccité des boues a été utilisée pour évaluer la quantité de résidus métalliques (MA. 100 – S.T. 1.1). Un volume de 25 mL a été prélevé

à la fin du traitement par électrocoagulation et filtré à l'aide d'un montage comprenant une pompe vacuum, un buchner et un filtre Whatman 934 AH préalablement séché et pesé. Le temps de filtration a été fixé à 30 min. La masse de résidus secs a été obtenue après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 h, l'équation permettant d'exprimer le pourcentage de la siccité de la boue exprimé en g de boue sèche par g de boue humide est la suivante :

$$\text{siccité } \% = 100 * \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \quad (17)$$

m_1 et m_2 les masses de la coupelle contenant la membrane respectivement avant et après filtration, m_3 la masse obtenue après séchage à 105°C pendant 24 h.

5.3.5 Analyse des métaux, phosphore total et des anions

Les analyses des métaux résiduels de même que le phosphore total dissous présents dans les eaux résiduaires utilisées dans cette étude ont été effectuées en triplicata à l'aide d'un appareil ICP-AES (marque Varian, modèle Vista AX, Australie). Les échantillons prélevés du système pour l'analyse des métaux et du phosphore dissous sont immédiatement acidifiés avec de l'acide nitrique (1%) et conservés à 4°C jusqu'au moment de l'analyse.

L'analyse des anions présents dans l'effluent à traiter dans cette étude a été effectuée par chromatographie ionique en utilisant un appareil de type ICS-2000 de Dionex (Canada). Les analyses des métaux et celles des anions ont été réalisées par les laboratoires de l'INRS.

5.3.6 Caractérisation des types de phosphore

Le phosphore total (P_t) retrouvé dans les eaux usées est composé de phosphore dissous et de phosphore particulaire. La fraction du P_t capable de passer à travers une membrane (de porosité variant de 0,20 à 0,45 μm) représente la fraction dissoute et la fraction restante, le phosphore particulaire (Maher *et al.*, 1998).

Dans ce cas d'étude, la spéciation du phosphore a été réalisée sur l'effluent brut. Le phosphore total (P_t) a été caractérisé suivant la méthode standard 4500-P par digestion

persulfate au Lachat. Le phosphore soluble total (sP_t) a été obtenu par la méthode d'ICP (section 5.4.4) après filtration à travers une membrane de $0,45 \mu\text{m}$ et la fraction du Phosphore total particulaire pP a été calculé par différence entre le phosphore total (P_t) et le phosphore soluble total (sP_t). Le phosphore réactif soluble (sRP) plus précisément les orthophosphates (PO_4) ont été déterminés après filtration à $4 \mu\text{m}$ par chromatographie ionique à l'aide d'une colonne de résine échangeuse d'ions (Ion PAC AS11-HC) et l'appareil Integrion HPIC de Thermo. Les polyphosphates (PHA) ont été déterminés par hydrolyse acide à l'autoclave et une analyse par méthode colorimétrique à l'acide ascorbique à l'aide d'un autoanalyseur Lachat (EPA Méthode 365.3). L'hydrolyse acide à l'autoclave a été réalisée dans les conditions suivantes : 30% d'une solution de 0.5 mL H_2SO_4 sont rajoutés dans 25 mL d'échantillon. Le phosphore organique est calculé par la différence entre le phosphore total et les autres types de phosphore.

5.3.7 Mesure des huiles et graisses (H&G)

L'analyse des H&G totales a été réalisée suivant la méthode gravimétrique par le laboratoire de l'INRS. Cette méthode consiste à extraire à l'aide d'un solvant organique (hexane), les huiles et graisses totales contenues dans l'échantillon d'eau. Par la suite, l'hexane récupéré est évaporé à sec dans un contenant pré-pesé. La différence entre la masse du contenant après évaporation et celle avant évaporation permet de déterminer la masse des huiles et graisses totales. Le rapport de cette masse par le volume d'eau extrait indique la concentration des huiles et graisses totales

5.3.8 Mesure des composés (BTs, acide caproïque et dérivés de l'éthylène glycol par LC/MS-MS)

Dans ces travaux, les composés tels que le 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque et le 1-H benzotriazole ont été quantifiés par un LC/MS-MS (Finnigan Surveyor LC Pump Plus et Autosampler Plus). Une colonne chromatographique Hypersil Gold C18 ($100 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm} \times 3 \mu\text{m}$) a été utilisée pour les analyses au LC. Un flux isocratic à un débit de $0,2 \text{ ml/min}$ pendant 5 minutes avec un éluant composé de A : 70 % eau, 0,1 % ammonium hydroxyde et de B: 30 % acétonitrile, 0,1 % ammonium hydroxyde à une pression attendue de 1600 psi. Un système MS/MS (TSQ Quantum Access Mass Spectrometer)

a permis d'effectuer la détection des composés en utilisant une interface électrospray (ESI) en mode d'ionisation négative et en mode d'opération «*Selected Reaction Monitoring* (SRM)». L'analyse s'est déroulée à un voltage de 4500 V. Chaque échantillon a été dilué avec de l'eau en fonction de la concentration initiale des composés (20 fois pour le BTS, 100 ou 200 fois pour l'acide hexanoïque). De plus, la courbe étalon a aussi été réalisée avec des étalons de 30 ppb à 1250 ppb. La limite de détection était de 5 µg/L.

5.3.9 Réactifs et évaluation des coûts

Les coûts ont été estimés pour chacun des deux procédés utilisés seuls et par la suite pour le couplage des deux procédés. L'étude économique du procédé d'électro-oxydation est uniquement estimée à partir du coût en énergie électrique, alors que le coût total de traitement par électrocoagulation inclut les coûts des produits chimiques, des électrodes, la consommation d'énergie et de disposition des boues métalliques. Le coût énergétique a été déterminé en se basant sur un coût unitaire de 0,06 \$/kWh. La consommation d'énergie lors de l'électrolyse est obtenue par la formule :

$$\text{Énergie consommée} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{I \times U \times t}{V} \times 10^{-3} \quad (18)$$

Avec « *I* » (intensité imposée, A), « *U* » (tension moyenne obtenue, Volt), « *t* » (temps de traitement, h) et « *V* » (volume traité, m³).

Concernant la consommation des anodes, la masse dissoute est calculée par la différence de pesée avant et après chaque expérience d'électrocoagulation :

$$\text{masse de métal dissoute} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 10^{-3} \quad (19)$$

Avec *m*₁ (masse de l'électrode avant expérience, g), *m*₂ (masse de l'électrode après expérience, g) et *V* (volume traité, m³). Le prix des métaux peut varier selon la provenance et la qualité du matériel utilisé. Le coût du métal retenu et la référence correspondante sont présentés dans le tableau 7 suivant.

Tableau 7 : Coût de l'anode utilisée

Métal	Pureté (%)	Prix (\$CAD/kg)	Références
Fer	> 97%	0,47	https://www.metalprices.com/metal/steel/wire-rod-fob-turkey

Pour le coût de l'électrolyte (Na_2SO_4), une valeur de 0,30 \$/kg a été considérée (Asselin, 2007). La disposition des boues (incluant le transport), a été estimée à 60 \$ t/m^3 en supposant que les résidus n'étaient pas considérés comme dangereux. Ce coût de disposition ne tient pas compte de l'énergie nécessaire pour le séchage des boues. Le coût total a été évalué en dollars canadiens par mètre cube d'effluent traité (CAN \$/ m^3).

6 RESULTATS ET DISCUSSION

Cette section résume les principaux résultats obtenus lors de cette étude. Elle est subdivisée en quatre principales parties. La première présente les caractéristiques initiales de l'effluent à traiter. La seconde partie traite des performances épuratoires du procédé EO, alors que la troisième partie présente les meilleures conditions de traitement observées lors du prétraitement par EC. La dernière partie porte sur la réévaluation des paramètres opératoires lors du traitement successif par EC et EO.

6.1 Caractéristiques initiales de l'effluent

Les EUI issues des opérations de nettoyage de cuves industrielles sont caractérisées par des composés complexes. Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent pouvaient varier selon l'échantillon prélevé. Les informations relatives à la caractérisation et les normes à respecter correspondantes sont indiquées dans le tableau 8.

Tableau 8: Caractéristiques initiales de l'effluent et normes de rejet correspondantes

Paramètres	Valeurs moyennes	Norme de rejet à l'égout de la municipalité de Montréal
pH	7,9 ± 0,4	6,0 à 11,5
Conductivité (µS/cm)	1 172 ± 32,7	-
DCO _t (mg/L)	10 360 ± 665	800
DBO ₅ (mg/L)	2 385 ± 134,3	-
P _t (mg/L)	22,9 ± 0,9	20
Turbidité (UTN)	393 ± 1,5	-
MES (mg/L)	218 ± 25,2	500
H&G (mg/L)	1 650 ± 70,71	150
N-NH ₄ (mg/L)	3,35 ± 0,02	45
MVES (mg/L)	63 ± 10,4	-
ST (mg/L)	4 038 ± 122,2	-
SV (mg/L)	3 975 ± 127,6	-

La concentration en DCO_t était élevée (> 10 000 mg O₂/L) et le rapport DBO₅/DCO était faible. Ce ratio DBO₅/DCO indiquait que l'application d'un traitement biologique dans ce cadre d'étude serait inappropriée puisque la matrice peut être considérée comme réfractaire (Yapo *et al.*, 2009). Les valeurs de la turbidité et de MES révélaient la présence de particules colloïdales indiquant la nécessité d'un traitement de clarification.

Par ailleurs, les analyses par LCMS/MS ont indiqué la présence d'acides gras volatils tels que l'acide hexanoïque et le 1H-benzotriazole. Ce dernier est un inhibiteur de corrosion généralement utilisé pour protéger les surfaces métalliques (Alotaibi *et al.*, 2015).

Tableau 9: Concentrations moyennes des composés organiques présents dans l'effluent industriel

Composés organiques	Formules	Concentrations (mg/L)
3,5,5 tri méthyle acide hexanoïque	C ₉ H ₁₈ O ₂	825 ± 14,1
1H Benzotriazole	C ₆ H ₅ N ₃	185 ± 21,2

6.1.1 Fractionnement de la DCO_t

La DCO_t est constituée de la DCO colloïdale (DCO_c), particulaire (DCO_p) et soluble (DCO_s). Afin de mieux caractériser l'effluent initial, un fractionnement de la DCO totale (DCO_t) a été réalisé par différentes filtrations à l'aide des membranes Whatman dont la porosité était de 0,22 et 1,5 µm. Les concentrations de DCO colloïdale (DCO_c), particulaire (DCO_p) et soluble (DCO_s) ont été mesurées. La filtration de l'effluent brut à travers une membrane Whatman de porosité 1,5 µm a permis de séparer la DCO particulaire de la DCO soluble et colloïdale. Après une filtration à l'aide d'une membrane de porosité 0,22 µm, une fraction des colloïdes (de diamètre supérieur à 0,22µm) pouvait être retenue et permettre l'évaluation de la DCO due aux particules colloïdales. La différence entre les concentrations de la DCO_t et celles des DCO_c et DCO_s a permis de déterminer la DCO_p. Ces travaux de caractérisation de la DCO_t ont révélé que la DCO était principalement sous forme soluble et colloïdale. La fraction de la DCO soluble par rapport à la DCO_t représentait 82 % alors que les pourcentages de la DCO particulaire et

colloïdale étaient respectivement de 12 % et 6 %. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10: Fractionnement de la DCO totale

Répartition de la DCO _t	Valeurs
DCO totale (mg/L)	10 080
DCO colloïdale + soluble (mg/L)	8 883
DCO soluble + faible fraction colloïdale (mg/L)	8 305
DCO particulaire (mg/L)	1 197
Fraction DCO soluble /DCO totale (%)	82
Fraction DCO colloïdale/DCO totale (%)	6
Fraction DCO particulaire/DCO totale (%)	11,9

6.1.2 Caractérisation du type de phosphore

Afin de mieux comprendre les mécanismes survenant lors de l'enlèvement du P_t, la spéciation du phosphore présent dans l'effluent a été investiguée. L'eutrophisation des eaux naturelles est généralement causée par l'excès de nutriments tels que le phosphore (Turner *et al.*, 1994). Le phosphore est présent dans l'environnement sous différentes formes soit les orthophosphates (PO₄), les polyphosphates (PHA) et le phosphore organique (POD). Par ailleurs, le phosphore total (P_t) retrouvé dans les eaux usées représente la somme du phosphore dissous et du phosphore particulaire. Le passage à travers une membrane (de porosité variant de 0,20 à 0,45 µm) permet de séparer la fraction soluble (sP_t) de la fraction particulaire total (pP_t). Le phosphore total soluble (sP_t) représente la somme de PO₄ (soluble), PHA (soluble) et POD (soluble). Les orthophosphates sont déterminés par chromatographie ionique tandis que les PHA sont obtenus à la suite d'une hydrolyse acide à l'autoclave et d'une analyse par méthode

colorimétrique à l'aide d'un autoanalyseur Lachat. Le POD est obtenu par la différence entre le phosphore total soluble (P_t) et la somme des PO_4 et PHA.

Le tableau suivant présente les résultats de la caractérisation obtenus pour les différents types de phosphore.

Tableau 11 : Caractérisation des types de phosphore présents dans l'effluent brut

P_t (mg/L)	sP_t (mg/L)	pP_t (mg/L)	PO_4 (mg/L)	PHA (mg/L)	POD (mg/L)
$22,9 \pm 0,9$	$23,05 \pm 0,3$	< LD	$2,4 \pm 0,2$	$1,04 \pm 0,3$	$19,5 \pm 0,1$

L'analyse du tableau a permis de conclure que l'effluent brut contenait environ 23 mg/L de phosphore total incluant les fractions soluble et insoluble. Les valeurs du phosphore total et du phosphore total dissous incluant le phosphore organique et inorganique étaient pratiquement identiques indiquant que la fraction particulaire du phosphore était en proportion très faible. En effet, la fraction particulaire du phosphore était inférieure à la limite de détection (LD). Par conséquent, il est possible de déduire que le phosphore total présent dans l'effluent était essentiellement sous forme soluble et répartie de la manière suivante : 19,5 mg/L de phosphore organique, 2,4 mg/L d'orthophosphates et 1,04 mg/L de polyphosphates. Le phosphore organique est un élément réfractaire pouvant être associé à des débris de décomposition cellulaire (Holba *et al.*, 2012) Quelques études récentes (Benisch *et al.*, 2007, Gu *et al.*, 2009, Lancaster *et al.*, 2008) ont évalué les différentes fractions de phosphore contenu dans différents types d'eaux usées issues de traitements tertiaires. Les processus de traitement tertiaire avancé utilisés dans ces études regroupent des étapes de procédés biologiques associés à la coagulation chimique (Benisch *et al.*, 2007), des procédés de filtration tertiaire associé à la coagulation chimique (Gu *et al.*, 2009). Les résultats montrent que le phosphore organique dissous résiduel est le composé dominant dans les effluents traités, alors que les orthophosphates sont complètement éliminés suite à l'application de ces divers traitements (L Liu *et al.*, 2011). Plusieurs auteurs ont montré que la spéciation du phosphore et son efficacité d'enlèvement varient selon les types d'eaux usées et des procédés de traitement utilisés (Benisch *et al.*, 2007, Gu *et al.*, 2009, Lancaster *et al.*, 2008)

6.2 Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EO

Dans l'optique d'évaluer la performance du procédé d'EO lorsqu'il est utilisé seul pour le traitement des eaux de rinçage industrielles, différents paramètres opératoires ont été testés. Les différents paramètres étudiés sont : (i) le type d'anode ; (ii) l'intensité du courant ; (iii) le temps de traitement ; (iv) la concentration et ;(v) le type d'électrolyte ainsi que (vi) la variation de la concentration initiale de l'effluent industriel. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans cette section.

6.2.1 Effet du type d'anode

Plusieurs études ont démontré que le type d'anode influence fortement l'efficacité d'un procédé d'électro-oxydation (Brillas *et al.*, 2009, Komtchou *et al.*, 2015). Dans le but d'expérimenter l'influence du matériau de l'électrode sur l'électro-oxydation, une étude voltampérométrique linéaire a été réalisée pour comparer trois anodes différentes : BDD, IrO₂ et MMO. La figure 5 suivante présente les résultats de cette étude voltampérométrique.

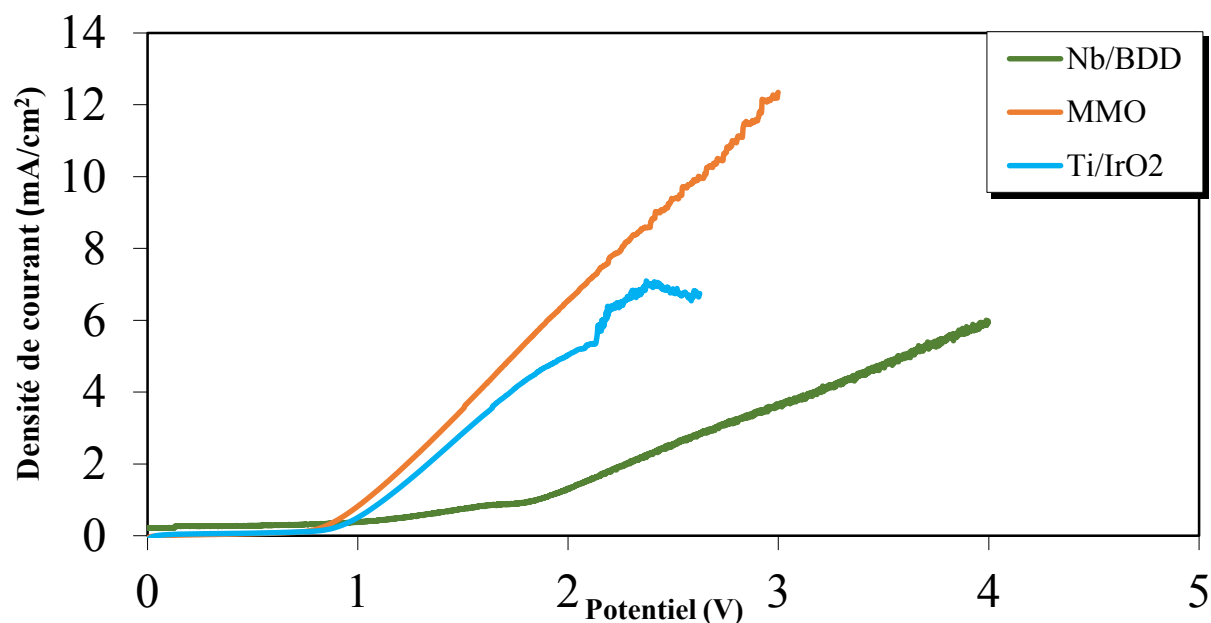


Figure 5 : Courbes voltampérométriques des différentes électrodes BDD, Ti/IrO₂ et MMO ([Na₂SO₄] = 1 g / L, taux de balayage = 2 mv / s, vitesse de rotation= 1000 tr / min, température ambiante)

Ces résultats indiquent que le dégagement d'oxygène survient plus rapidement lors de l'utilisation des anodes de MMO et de Ti/IrO₂ en comparaison avec le BDD. La formation des différentes espèces oxydantes dépend du type d'anode et de son potentiel (Szpyrkowicz *et al.*, 2005). Dans nos conditions opératoires, le potentiel de surtension en oxygène est plus élevé avec le BDD ($E_s = 1,5 \text{ V}$), comparativement à ceux de MMO ($E_s = 0,97 \text{ V}$) et IrO₂ ($E_s = 0,98 \text{ V}$). L'électrode de BDD sera plus à même une plus grande production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). L'utilisation du BDD a pour effet de minimiser les réactions secondaires (production d'oxygène due à l'oxydation de H₂O) et d'augmenter ainsi l'efficacité du traitement (Jardak *et al.*, 2016). Plusieurs travaux ont confirmé que le BDD a généralement un plus grand potentiel en termes de désinfection et de traitement de l'eau que d'autres anodes (Jardak *et al.*, 2016, Labiadh *et al.*, 2015, Najj, 2017, Rychen *et al.*, 2010). D'après les résultats de cette étude voltampérométrique, il était ainsi possible de faire l'hypothèse que l'efficacité d'élimination de la matière organique pourrait être plus conséquente avec le BDD comparée aux autres anodes testées.

Les trois électrodes (BDD, MMO et Ti/IrO₂) ont été testées pour traiter l'effluent industriel réel. L'objectif étant de confirmer le choix de l'anode la plus appropriée pour l'élimination de la matière organique lors de l'application du procédé d'EO. Le graphite a été utilisé comme cathode lors de ces tests.

Quelques tests préliminaires ont permis d'utiliser les conditions opératoires suivantes : l'imposition d'une intensité de courant de 8 A pendant un temps de traitement de 240 min en présence de 7 g/L de Na₂SO₄. La mesure de la concentration résiduelle de la DCO a permis d'évaluer l'efficacité du traitement. La figure 6 regroupe les conditions expérimentales utilisées lors des essais, ainsi que les résultats correspondants:

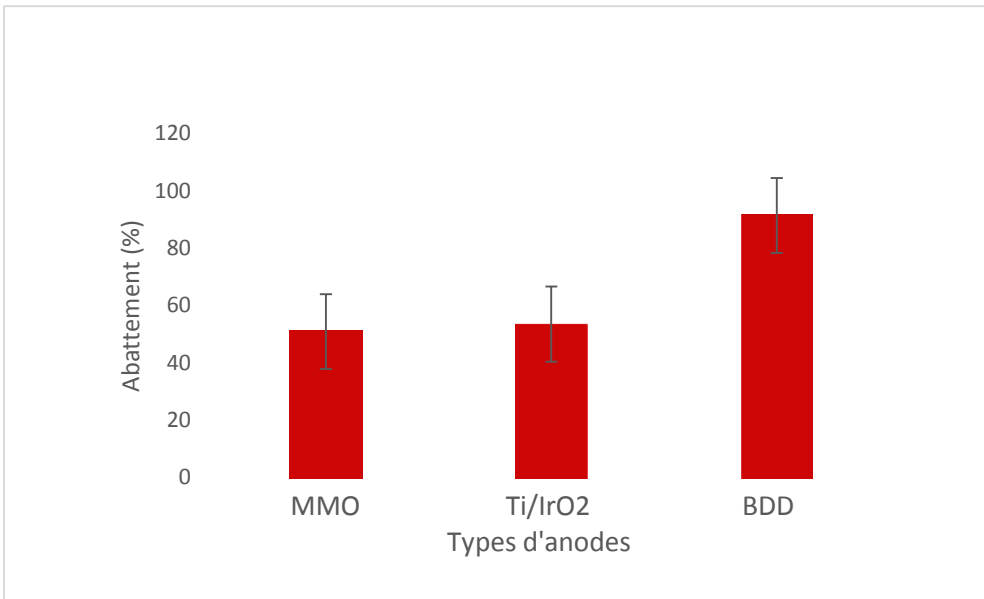


Figure 6 : Taux d'élimination moyens en pourcentages de la DCO en fonction du type d'anode (i= 8 A , t = 240 min , 1 L d'effluent en présence de 7 g/L ; [DCO]₀ = 10 600 ± 401 mg/L)

Le taux d'abattement était plus élevé avec le BDD (91 ± 4,9 %) qu'avec le MMO (50,9 ± 6,1 %) et le Ti/IrO₂ (53,5 ± 8,5 %). Tel que l'indiquait l'étude voltampérométrique, le BDD possède une forte surtension en oxygène et par conséquent produit plus de radicaux hydroxyles. Dans le procédé d'EO, les polluants sont oxydés soit par des radicaux hydroxyles adsorbés (cas des électrodes actives) soit par les radicaux hydroxyles libres (cas des électrodes inactives). Contrairement aux électrodes actives MMO et Ti/IrO₂, les OH[•] formés par le BDD (électrode inactive) sont faiblement liés à la surface de l'électrode ce qui pourrait augmenter les possibilités de rencontre entre les oxydants et les polluants (Jianmeng Chen *et al.*, 2015). La forte interaction entre les électrodes actives (M) et les radicaux hydroxyles induit la formation de « super oxyde » (oxyde supérieur) MO.

En utilisant ce type d'électrode, le couple redox MO/M agit comme un médiateur/intermédiaire dans l'oxydation des composés organiques (présent dans la phase aqueuse). La réaction oxydante avec la surface du couple redox MO/M est plus

sélective que la réaction impliquant directement les radicaux hydroxyles, ce qui entraîne une oxydation relativement faible des polluants (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

La présence de composés organiques en particulier les composés aromatiques provoquent un blocage de la surface de l'électrode (Rossi *et al.*, 2002). De plus, les composés cyano organiques aliphatiques sont capables de désactiver les anodes de type DSA (dimensionally stable anodes) par dissolution de la couche d'oxyde active. Cette dissolution de la couche d'oxyde affecte significativement l'activité et la stabilité des électrodes "actives" (Hu *et al.*, 2005). Il est important de souligner que l'effluent industriel utilisé dans cette étude comporte majoritairement des composés aromatiques et aliphatiques.

6.2.2 Effet de la densité de courant

Afin de mettre en évidence l'influence de la densité de courant, une gamme d'intensité de courant variant de 3 à 15 A ($0,05 \text{ A/cm}^2$ à $0,23 \text{ A/cm}^2$) a été testée. Pour cette série d'essais, le BDD a été utilisé comme anode et le graphite comme cathode en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 . Pour chaque intensité de courant imposée, un temps de traitement de 240 min a été fixé. Ces tests préliminaires ont indiqué une diminution du taux d'abattement de la DCO après 240 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 7 et résumés dans le tableau 12.

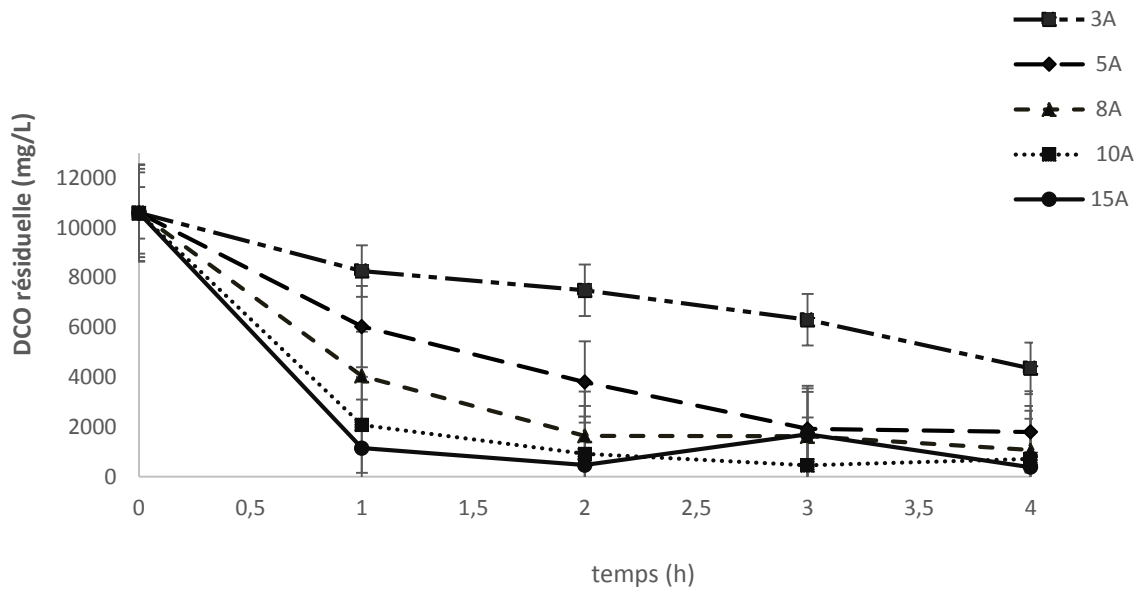


Figure 7 : Concentrations résiduelles moyennes de la DCO en fonction des différentes intensités de courant appliquées lors du traitement par EO (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 3-15$ A, 1 L d'effluent + 7 g/L de Na_2SO_4 , $t = 240$ min); $[\text{DCO}]_0 = 10\,600 \pm 401$ mg/L

**Tableau 12 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant sur l'abattement de la DCO ;
[DCO]₀= 10 600 ± 401 mg/L**

Intensité (A)	Densité de courant (A/cm²)	Tension (v)	DCO initiale (mgO₂/L)	DCO finale (mgO₂/L)	Abattement (%)	CE (KWh/m3)	T initiale (°C)	T finale (°C)
3	0,05	7,1		4 358 ± 4,2	59	85	20	26,7
5	0,08	8,9		1 801 ± 2,6	83	178	20	32
8	0,12	10,2	10 600 ± 401	987 ± 41,2	91	325	20	40
10	0,15	11,8		720 ± 10	93	470	20	65
15	0,23	13,1		385 ± 4,04	96	785	20	78

Les analyses de DCO indiquaient que l'augmentation de la densité de courant (0,05 A/cm² à 0,23 A/cm².) résultait en une augmentation du taux d'abattement (59% à 96%). L'observation de la figure 7 permettait de remarquer que la norme de rejet à l'égout de la DCO (DCO < 800 mg O₂/L) était respectée avec des concentrations résiduelles de 458 et 469 mg/L pour 10 et 15 A après 150 et 120 minutes de traitement respectivement. Toutefois, une augmentation progressive de la température (20°C à 78°C) a été observée dans le réacteur au cours du traitement. Les fortes intensités (≥ 10 A) entraînaient une évaporation continue de la solution et des composés organiques volatils du réacteur pendant le traitement et ne pouvaient être appliquées pour traiter l'effluent industriel. De plus, la consommation énergétique passait de 85 KWh/m³ pour 3 A à 785 KWh/m³ pour 15 A. En tenant compte de tous ces facteurs, le choix de l'intensité permettant une élimination importante de la matière organique et une consommation d'énergie moindre s'était porté vers 8 A. La norme n'étant pas atteinte avec 8 A (987 mg O₂/L > 800mg O₂/L), il s'avérait indispensable de définir un prétraitement.

6.2.3 Effet du type et de la concentration de l'électrolyte

La conductivité initiale d'une eau brute permet de définir sa capacité à conduire le courant électrique. La conductivité initiale de l'effluent brut-320 étant faible ($1,11 \pm 0,3$ mS/cm), il était primordial d'utiliser un électrolyte. En se référant à plusieurs travaux (Nidheesh *et al.*, 2012, Zhou *et al.*, 2007), le sulfate de sodium (Na₂SO₄) a été choisi afin d'augmenter la conductivité de l'effluent. Les différentes concentrations de Na₂SO₄ testées étaient de 0, 1, 3, 5, et 7 g/L. Les concentrations de 0 à 3 g/L ne permettaient pas de fixer l'intensité à appliquer (8 A). La comparaison des résultats s'est effectuée entre les concentrations de 5 à 7 g/L. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 13 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la concentration de l'électrolyte sur l'abatement de la DCO, [intensité imposée]= 8 A

Concentration de l'électrolyte (g/L)	Conductivité initiale (ms/cm)	Conductivité finale (ms/cm)	DCO initiale (mgO ₂ /L)	DCO finale (mg O ₂ /L)	Abattement (%)	CE (KWh/m ³)
5	4,0	7,3	10575	1325	87	390
7	6,4	9,1	10575	940,0	91	285

Ces résultats indiquaient que l'ajout de 7 g/L de Na₂SO₄ dans l'effluent brut entraînait une augmentation de la conductivité de 1,1 à 9,1 mS/cm. Il s'en suivait un meilleur taux d'abatement de la DCO et une consommation énergétique plus faible par rapport à 5 g/L. Par conséquent, la concentration de 7 g/L de sulfate de sodium a été retenue pour la suite des tests.

La concentration d'électrolyte à ajouter dans l'effluent étant fixée, des tests visant à étudier l'influence du type d'électrolyte sur l'effluent ont été réalisés. En effet, l'utilisation des électrolytes tels que le Na₂SO₄, le NaBr, et le NaCl permet d'augmenter la conductivité et de générer des oxydants en solution (S₂O₈²⁻, HOBr, HOCl) pouvant dégrader la matière organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs moyennes des paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet du type d'électrolyte sur l'élimination de la DCO

Types d'électrolytes	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaBr	NaNO ₃
Intensité (A)	8	8	8	8
Tension (v)	9,1	9,3	12,2	10,9
Conc. Electrolyte (g/L)	7.0	7.0	7.0	7.0
Conductivité initiale (mS/cm)	6,7	7,2	5,1	4
Conductivité finale (mS/cm)	9,4	12	8,6	8,4
DCO initiale (mg O ₂ /L)			10575 ± 11,2	
DCO finale (mg O ₂ /L)	940	1272	2147,5	2602,5
Abattement (%)	91	88	80	75
CE (KWh/m ³)	291	298	390	349

Les résultats ont permis de constater que le Na₂SO₄ est l'électrolyte permettant un meilleur taux d'abatement en termes d'élimination de la matière organique. L'abatement de la DCO passe de 91 % pour le Na₂SO₄ à des taux de 88 % , 80 % et 75 % pour les

sels NaCl, NaBr, et NaNO₃, respectivement. Le NaCl pourrait être également utilisé car il favorise une plus grande augmentation de la conductivité, un abattement de la DCO et une consommation énergétique semblable au Na₂SO₄. Toutefois, l'oxydation anodique des ions chlorures Cl⁻ peut résulter en la formation du chlore gazeux. Et la formation du chlore gazeux est généralement suivie de sa dismutation en solution et conduit finalement à la formation d'acide hypochloreux (HClO) (Dia *et al.*, 2016) dans une gamme de pH variant entre 6 et 9 (Deborde *et al.*, 2008). Le chlore ainsi formé peut réagir avec des composés organiques présents dans la solution pour former des composés organochlorés suspectés cancérigènes (Deng *et al.*, 2007, Dia *et al.*, 2016). Il n'est donc pas recommandé d'utiliser le NaCl afin de minimiser la formation de sous-produits potentiellement toxiques particulièrement pour des matrices chargées en composés organiques réfractaires. L'utilisation du BDD en présence du Na₂SO₄ permet l'oxydation des ions sulfates en persulfates. Dans un premier temps il se produit une oxydation des ions sulfates en radicaux sulfates (SO₄^{•-}) et par la suite la recombinaison de deux SO₄^{•-} permet d'obtenir des ions persulfates (S₂O₈²⁻) suivant les équations ci-dessous (Farhat *et al.*, 2015):



Il a été prouvé que la production des persulfates grâce au BDD permet d'accroître l'efficacité du procédé d'électro-oxydation en termes d'enlèvement de plusieurs contaminants réfractaires (Radjenovic *et al.*, 2016). L'électrolyte NaBr était moins performant que le NaCl et le Na₂SO₄ car les pouvoirs oxydants des couples (S₂O₈²⁻/SO₄²⁻), (HOCl/Cl⁻) et (HOBr/Br⁻) sont respectivement 2,05 V, 1,49 V et 1,33 V (Zaviska, 2011). Par contre, le NaNO₃ est un électrolyte inerte ne générant aucun oxydant mais permettant seulement d'améliorer la conductivité de la solution. Dans un procédé d'oxydation électrochimique, l'utilisation d'un tel électrolyte permet d'évaluer la contribution de l'oxydation directe dans l'élimination des polluants organiques (Jardak *et al.*, 2016).

6.2.4 Effet du temps de traitement

Afin d'évaluer l'effet du temps de traitement, des essais ont été réalisés à 8 A en présence de 7 g/L de sulfate de sodium pendant 300 minutes et les prélèvements ont été effectués à une fréquence de 30 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau 15 ci-dessous.

Tableau 15 : Pourcentage d'abattement de la DCO et l'évolution de la consommation énergétique en fonction du temps de traitement, Pourcentages déterminés par rapport à la valeur initiale de la DCO $[DCO]_0 = 10\ 350 \pm 540$ mg/L

Temps (min)	Abattement (%)	Tension (V)	CE (KWh/m ³)
0	0,0	14,8	0
30	16,5	10,5	42
60	42,6	10,2	81,6
90	71,5	9,8	117,6
120	80,9	9,5	152
150	84,2	9,4	188
180	86,0	9,3	223,2
210	87,3	9,1	254,8
240	89,0	8,9	284,8
270	85,0	8,9	320,4
300	79,1	8,7	348

Le tableau 15 présente les taux d'abattement de la DCO et l'évolution de la consommation énergétique en fonction des différents temps de traitement appliqués. Il est possible de remarquer qu'il y avait une augmentation du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps et ce jusqu'à 240 min. Ce taux d'élimination évoluait rapidement jusqu'à 150 min pour atteindre un plateau puis une augmentation de la concentration en DCO se produisait à partir de 240 min. Ainsi, il était possible de déduire que jusqu'à 240 min, l'augmentation du temps de traitement permettait d'accroître le temps de contact entre les contaminants présents et les oxydants formés progressivement au cours du traitement. Après 150 minutes de traitement, la lente dégradation indiquait la présence de composés réfractaires et la diminution de l'efficacité suggérait qu'il n'était pas nécessaire d'augmenter davantage le temps de traitement. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que les réactions secondaires ou parasites tel que l'oxydation de

l'eau en oxygène) survenaient et entraînaient une diminution du taux d'abattement des polluants ou un état stable (Nam *et al.*, 2016)

6.2.5 Effet de la variation de la concentration initiale en DCO

Dans cette étude, la cinétique réactionnelle a été déterminée suivant la variation de la concentration initiale de la DCO. Les variations de la concentration initiale ont été réalisées par des dilutions dans une plage de 1000 à 10 000 mg O₂/L de DCO (soit 10 à 100% de la concentration initiale en DCO). Les tests d'électro-oxydation ont été effectués dans les conditions suivantes : 1 L d'effluent 320, 8 A soit une densité de 0,12 A/cm², 7 g/L de Na₂SO₄, le BDD comme anode et le graphite à la cathode. Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif. Dans cette étude, la concentration du réactif correspondait à la concentration initiale de la DCO et en considérant que les réactions sont basées sur un seul réactif, les équations suivantes peuvent être appliquées:

$$-\ln\left(\frac{C_e}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (22) \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C_e}\right) = kt \quad (23)$$

Où « C_o » représente la concentration initiale de DCO, « C_e » la concentration résiduelle de la DCO à un temps *t* donné, « *k* » la constante de vitesse et « *t* » le temps de traitement. L'ordre de la réaction et la constante de vitesse d'élimination de la DCO peuvent être déterminés en traçant Ln(C_o/C_e) en fonction du temps (Figure 8). La constante *k* représente la pente de la droite. Les résultats expérimentaux représentés à la figure 8 sont compatibles avec une cinétique de premier ordre (avec un coefficient de corrélation R² se situant entre 0.94 et 0.99) prédisant une variation linéaire de Ln(C_o/C_e) en fonction du temps (*t*).

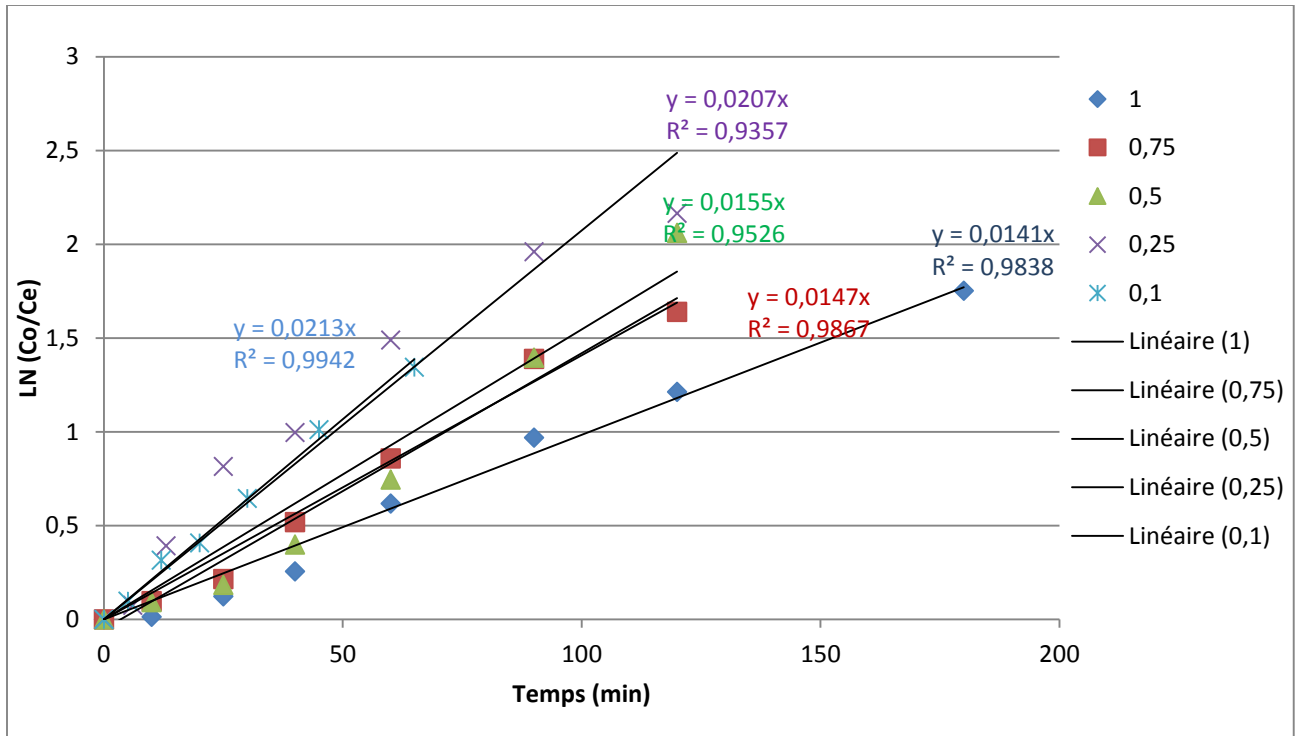


Figure 8 : Evolution de la constante cinétique basée sur la variation de la concentration initiale de la DCO de l'effluent (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g/L de Na_2SO_4 , $[\text{DCO}]_0 = 10\,600 \pm 665$ mg/L)

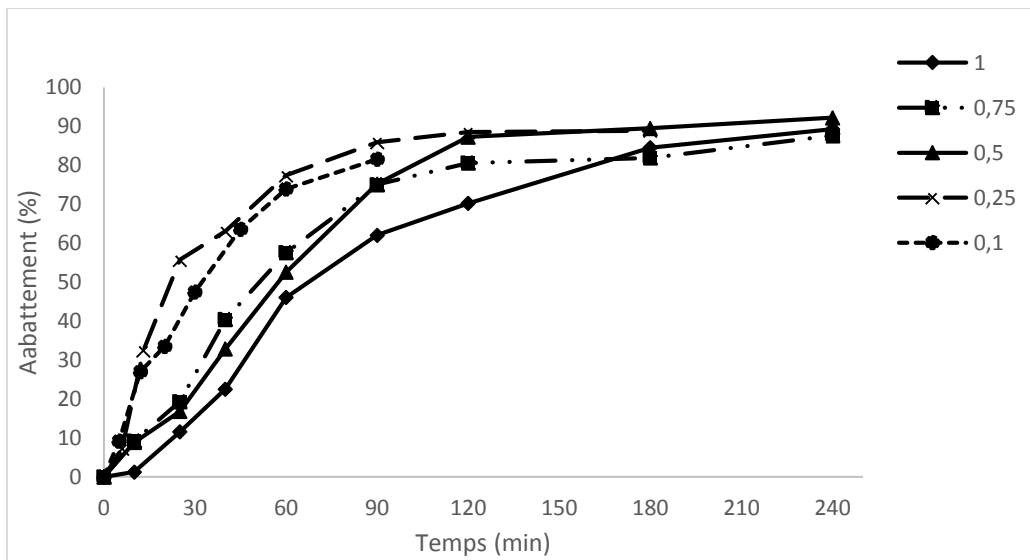


Figure 9: Taux moyens d'abattement de la DCO en fonction des dilutions et du temps de traitement (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g/L de Na_2SO_4 , $[\text{DCO}]_0 = 10\,600 \pm 665$ mg/L)

La figure 9 présente l'abattement de la DCO en fonction des dilutions et du temps d'électrolyse. Il en ressortait que pour toutes les dilutions, la DCO diminuait rapidement au début de l'électrolyse. Mais au cours du traitement, l'efficacité baissait progressivement et s'approchait d'une valeur presque constante à la fin du processus. Cette observation avait permis de déduire que les sous-produits formés au cours de la réaction d'EO étaient réfractaires et subissaient donc une oxydation très lente jusqu'à l'atteinte d'un plateau (Nam *et al.*, 2016).

La constante de vitesse de la réaction a été estimée pour toutes les conditions expérimentales (voir figure 8) et sur la base des résultats obtenus, il convient de remarquer que les concentrations de la DCO diminuent exponentiellement au cours du traitement. Les valeurs des constantes de vitesse étaient $0,0141 \text{ min}^{-1}$ pour 100 %, $0,0147 \text{ min}^{-1}$ pour 75 %, $0,0155 \text{ min}^{-1}$ pour 50 %, $0,0207 \text{ min}^{-1}$ pour 25 % et $0,0213 \text{ min}^{-1}$ pour 10 %. On remarque que les valeurs de k étaient inversement proportionnelles aux concentrations initiales de DCO. Le temps de traitement diminuait au fur et à mesure que la concentration initiale de la DCO diminuait en raison de la présence d'une plus faible quantité de polluants dans la solution. Les travaux de (Samet *et al.*, 2006) ont indiqué que la production des $\bullet\text{OH}$ au cours du temps est quasiment constante. La réaction dans ce cas est uniquement fonction de la concentration initiale de l'effluent. Il était ainsi possible de déduire que pour toutes les concentrations, l'élimination suivait la cinétique de premier ordre. Le coefficient de régression étant toujours supérieur à 0,92 suggérait également que la réaction électrochimique favorisant l'enlèvement de la DCO suivait une cinétique du premier ordre. Les travaux de (Bouya *et al.*, 2013) sur la cinétique d'enlèvement de la DCO initiale du 2-Nitrobenzaldéhyde par EO en présence du BDD indiquait une cinétique de premier ordre.

6.2.6 Fractionnement de la DCO après EO

Un fractionnement de la DCO a été réalisé après le procédé d'EO afin d'identifier la fraction restante la plus importante de la DCO après traitement. Une caractérisation de la DCO_t initiale à la section 6.1.1 avait révélé que la DCO était principalement sous forme soluble et colloïdale et la DCO soluble représentait 82 % de la DCO_t . Dans cette partie,

le fractionnement de la DCO_t a été réalisé suite à différentes filtrations et répartie en DCO soluble (DCO_s) et DCO du surnageant (DCO_{sur}). La DCO_s indiquée a été obtenue après filtration à $0,45 \mu m$ regroupant ainsi la DCO colloïdale et la DCO soluble. La DCO_{sur} était obtenue suite à un prélèvement du surnageant après une décantation de l'effluent pendant une durée de 48h. Les résultats sont présentés dans le graphe ci-dessous.

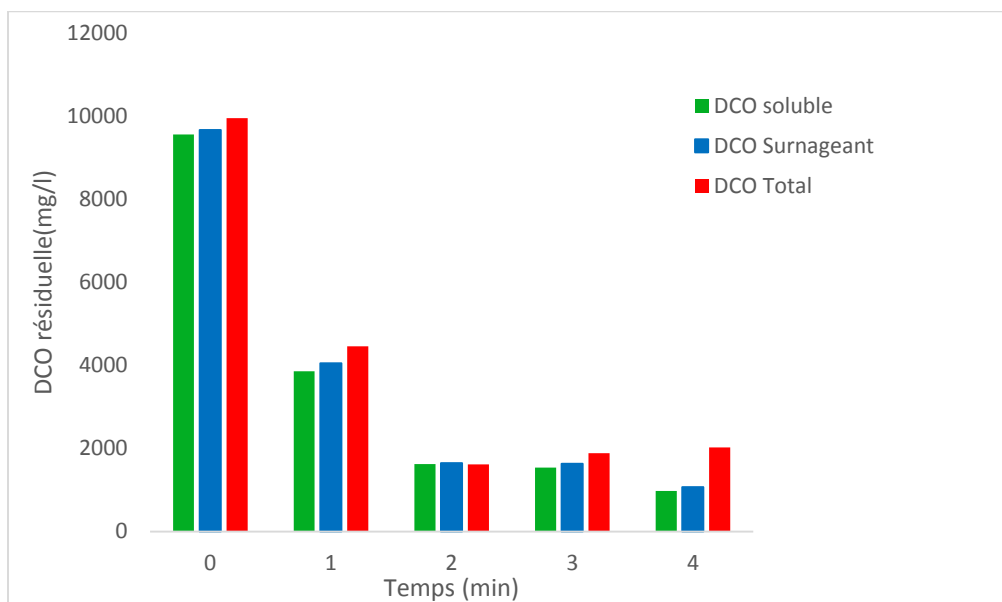


Figure 10: Concentrations résiduelles moyennes de la DCO mesurées lors du fractionnement de la DCO après traitement par EO en fonction du temps de traitement (Anode BDD, Cathode : graphite, 1 L d'effluent + 7 g /L de Na_2SO_4)

Avant le traitement ($t = 0 \text{ min}$), les valeurs des DCO_s , DCO_{sur} et DCO_t n'étaient pas très différentes. Il en ressort que la filtration et la décantation ne permettaient pas de retenir les particules colloïdales et la fraction soluble. La même tendance était observée pour les temps de traitement variant de 60 à 180 min. Toutefois à 240 min, les valeurs de la DCO_t ($2028 \text{ mgO}_2/\text{L}$) étaient supérieures à celles des DCO_s et DCO_{sur} qui étaient respectivement de $1074 \text{ mgO}_2/\text{L}$ et $978 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Il en découle qu'à la fin du traitement par EO, la fraction la plus importante restante de la DCO était la fraction soluble.

6.2.7 Vérification des meilleures conditions de traitement et coût de traitement

À ce stade de l'étude, les conditions expérimentales retenues et qui seront appliquées pour la suite des essais sont les suivantes: BDD comme anode et graphite comme

cathode, une intensité de courant imposée de 8 A pendant un temps d'électrolyse de 150 min, 1 L d'effluent à traiter en présence de 7 g/L de Na₂SO₄. Les coûts de traitement par électro-oxydation seul pour les intensités de courant 8 et 10 A ont été évalués et sont présentés dans le tableau ci-dessous. Il est important de souligner que l'application de 10 A au cours du traitement permet de respecter les normes de rejet à l'égout.

Tableau 16 : Meilleures conditions de traitement et coût du procédé d'EO seul

Paramètres	Procédé EO 8 A	Procédé EO 10 A
Anode	BDD	BDD
Intensité (A)	8	10
Temps (min)	150	150
Tension (V)	12,1	14,6
Volume (L)	1	1
Densité de courant (A/cm²)	0,12	0,15
Quantité de charge (Ah/L)	20	30
Ratio Surface/Volume (m²/m³)	6,5	6,5
Consommation électrolyte (kg/m³)	7	7
Consommation énergétique (kWh/m³)	242	365
Coût énergétique (CAD\$/m³)	14,5	21,9
Coût électrolyte (CAD\$/kg)	2,1	2,1
Total (CAD\$/m³)	16,6	24

6.3 Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EC

L'objectif des séries d'essais de cette section était d'étudier l'effet des différents paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation afin de déterminer les meilleures conditions de traitement. Il est important de souligner que le procédé d'électrocoagulation visait à être utilisé comme méthode de prétraitement afin d'améliorer les performances de l'EO utilisé en aval.

6.3.1 Réacteur électrolytique en configuration bipolaire

Tel qu'indiqué à la section 5.3.2, en électrocoagulation, il existe deux configurations de réacteurs électrolytiques à savoir : la configuration monopolaire et la configuration

bipolaire. Ces deux configurations se distinguent en fonction de la connexion des électrodes aux bornes du générateur. Dans le cadre de cette étude, tous les tests ont été réalisés en configuration bipolaire. Le choix s'est porté sur la configuration bipolaire car celle-ci est facile à opérer et elle produit moins de boues.

6.3.2 Effet de la densité de courant

En électrocoagulation, l'intensité de courant appliqué influence à la fois le taux d'enlèvement des polluants, la dissolution des anodes sacrificielles utilisées, la consommation énergétique et par conséquent le coût du procédé (Mohora *et al.*, 2012). Afin de mettre en évidence l'effet de la densité de courant au cours du procédé d'EC, différentes intensités 0,5 - 1 et 1,5 A soient (4,5 - 9,1 et 13,6 mA/cm²) ont été testés pendant 45 min. Le réacteur électrolytique était constitué de 4 électrodes de fer comme anodes et 4 électrodes de graphite comme cathodes. Le volume d'effluent traité était de 2,45 L en présence de 4 g/L de Na₂SO₄. Il est important de rappeler que le Na₂SO₄ est l'électrolyte ayant indiqué les meilleures performances en termes d'abattement de la DCO et en termes d'augmentation de la conductivité lors des tests d'EO. Ce qui justifie son choix au cours de l'application du procédé d'EC. Le tableau suivant indique les taux d'abattement de la DCO obtenus lorsque les différentes densités de courant ont été appliquées.

Tableau 17 : Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de la densité de courant sur l'enlèvement de la DCO (triplicata)

Intensité (A)	0,5	1	1,5
Densité de courant (mA/cm ²)	4,5	9,1	13,6
Temps (min)	45	45	45
Quantité de charge (A*h/L)	0,8	1,5	2,3
DCO initiale (mg O ₂ /L)		10 205 ± 47	
DCO finale (mg O ₂ /L)	6370 ± 57,7	4450 ± 35,3	3030 ± 36,5
Abattement DCO (%)	37,6	56,4	70,3
Tension (V)	20	27,7	32,3
CE (KWh/m ³)	3	8,5	14,8

L'augmentation de la densité de courant de 4,5 à 13,6 mA/cm² entraîne une

augmentation significative de l'efficacité d'élimination de la DCO. Par exemple, le taux d'enlèvement passe de 38 à 70 % lors de l'imposition d'une densité de courant de 13,6 mA/cm². L'augmentation de la densité du courant induit généralement une augmentation du taux d'élimination de la turbidité (Adamovic *et al.*, 2016) et des polluants présents dans la solution. En effet, à forte densité de courant, il survient une augmentation de la dissolution anodique des électrodes qui entraîne la production d'une plus grande quantité de résidus métalliques favorables à l'élimination des polluants (Merzouk *et al.*, 2009).

6.3.3 Effet du temps de traitement et cinétique d'enlèvement du phosphore total

Il est important de rappeler que l'effluent à traiter contenait des concentrations élevées de phosphore total. En général, la norme de rejet dans un égout pluvial ou un cours d'eau en termes de concentration résiduelle de phosphore total doit être inférieure à 1 mg P/L et la norme de rejet à l'égout de la municipalité de Montréal doit être inférieure à 20 mg P/L. Toutefois, la norme indiquant que la concentration résiduelle de phosphore total doit être inférieure à 1 mg P/L a été retenue afin d'enlever la grande majorité du Pt car au cours du procédé d'EO, les composés phosphorés réagissent avec les radicaux hydroxyles réduisant ainsi l'efficacité dudit procédé. Les tests effectués dans cette partie ont permis d'étudier à la fois l'influence du temps de traitement et la cinétique d'enlèvement du phosphore soluble. Ces séries d'essais ont été réalisées en imposant 9,1 mA/cm² et 13,6 mA/cm² pendant une période de 90 min. Les résultats correspondants sont présentés dans la figure 11 en fonction de la quantité d'électricité.

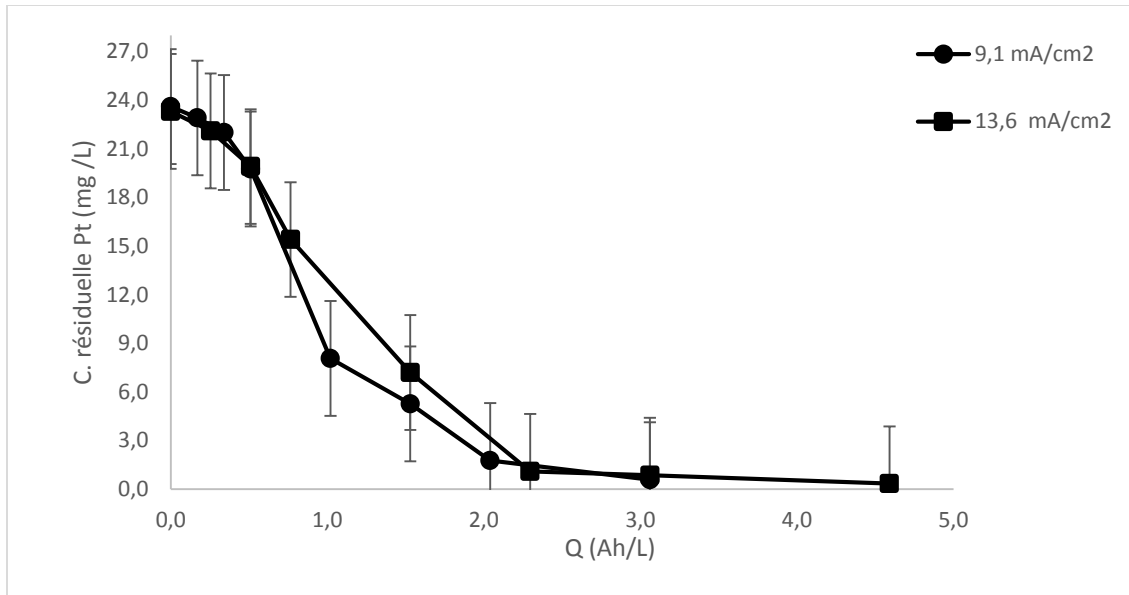


Figure 11: Concentrations résiduelles moyennes du P_t en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na_2SO_4 , $t= 90$ min)

La figure 11 présente l'élimination du phosphore en fonction de la quantité de charge. On remarque que la quantité de charge (3,1 A.h/L) permettant d'obtenir une concentration résiduelle de P_t inférieure à 1 mg /L ($P_t < 1$ mg /L) était similaire pour les deux différentes densités de courant appliquées. Selon Lacasa *et al*, (2011), le même taux d'élimination du phosphore peut être obtenue en appliquant la même charge électrique à différentes densités de courant. En effet en considérant la loi de Faraday (voire équation 15), les paramètres qui peuvent varier sont l'intensité et le temps de traitement. Ainsi, le temps de traitement peut être réduit en augmentant la densité de courant et en maintenant la même quantité de charge.

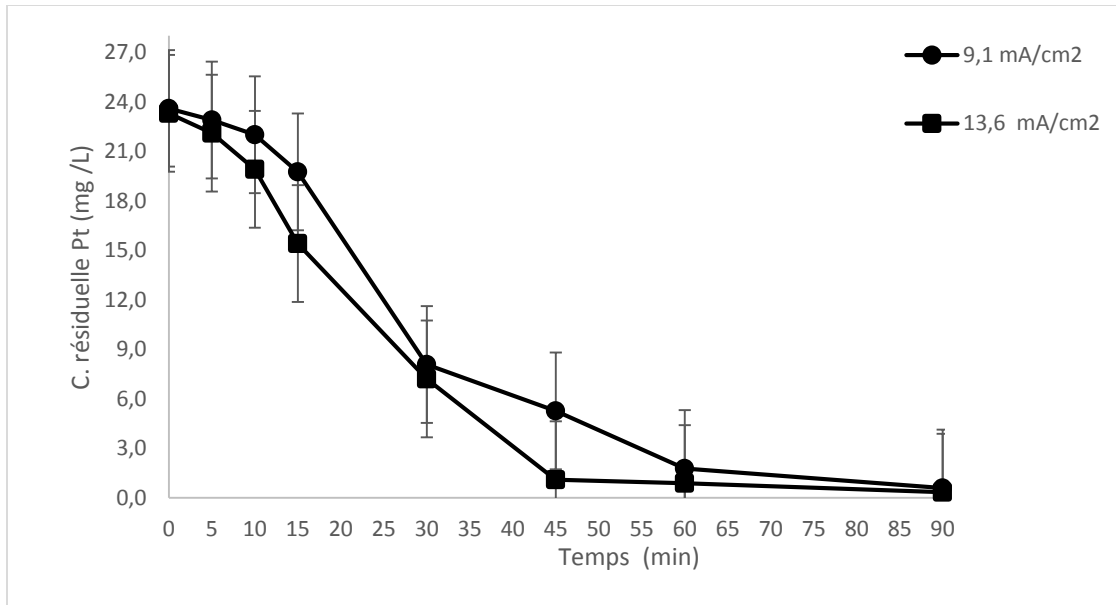


Figure 12: Concentrations résiduelles moyennes du P_t en fonction du temps de traitement (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na_2SO_4 , $t= 90$ min)

La figure 12 présente les variations de la concentration du P_t au cours du temps avec une charge initiale de 24 mg/L de P_t en présence des électrodes de fer lors de l'application des deux différentes densités de courant. L'analyse du graphe indique une baisse rapide de la concentration de P_t pendant les premiers 45 min et par la suite l'atteinte d'un plateau à partir de 45 min. La figure ci-dessous indique le pourcentage de P_t présent dans le surnageant et les boues au cours du traitement. Elle permet de comprendre et d'expliquer les processus d'enlèvement du P_t en fonction du temps au cours du procédé d'EC.

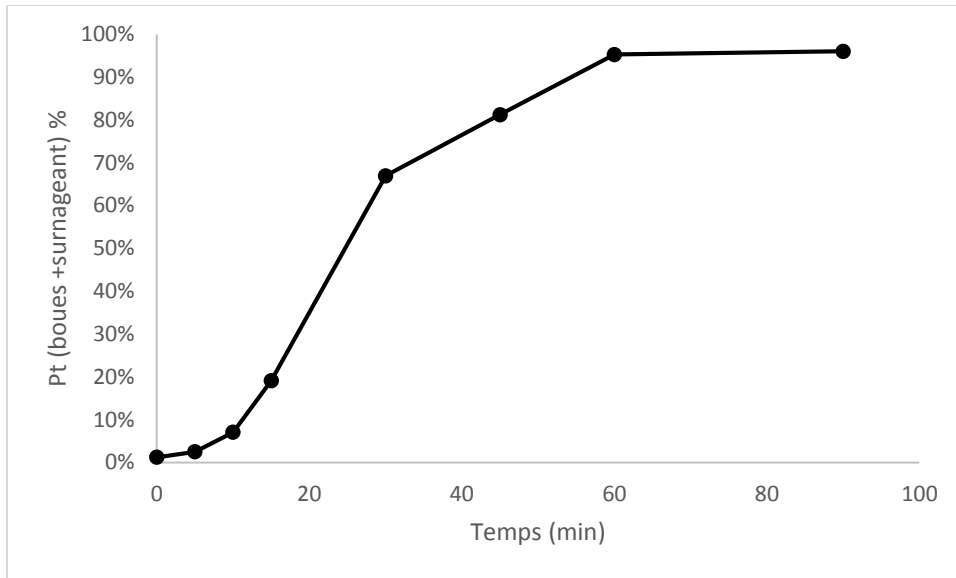


Figure 13: Pourcentage de phosphore total présent dans le surnageant et dans les boues

L'analyse de la figure 13 a révélé qu'à la fin du traitement par EC, le pourcentage du P_t présent dans le surnageant et les boues était de 100 %. Ainsi, la somme du P_t présent dans le surnageant et les boues équivaut à la charge de P_t initialement présent dans l'effluent. Pendant le procédé d'électrocoagulation, le P_t est éliminé par des phénomènes de précipitation, de co-précipitation et d'adsorption sur les hydroxydes de fer sous forme de boues (Meunier *et al.*, 2004, Tran *et al.*, 2012). Au cours du traitement la concentration résiduelle du P_t diminue alors que la quantité de boue produite augmente en fonction du temps résultant en une diminution de l'efficacité d'enlèvement du phosphore (Tran *et al.*, 2012). Selon Lacasa *et al.*, (2011), l'enlèvement du P_t au cours de l'EC dépend également de la solubilité des espèces de fer, des types de phosphore, et du potentiel zêta.

L'observation du graphe 12 permet également de conclure que les deux densités de courant appliquées permettent d'obtenir une concentration résiduelle $P_t < 1$ mg /L après 60 min de traitement pour 13,6 mA/cm² et 90 min pour 9,1 mA/cm². En conclusion, l'efficacité d'élimination du P_t augmente de manière significative avec l'augmentation de la densité de courant et du temps de traitement. Certains auteurs ont constaté que l'augmentation de la densité de courant permet d'accroître à la fois le taux d'élimination et l'efficacité d'élimination des orthophosphates (İrdemez *et al.*, 2006b). Par ailleurs, les travaux réalisés par Shalaby *et al.* (2014) ont également révélé que l'augmentation du

temps d'électrolyse permet d'accroître le taux d'enlèvement du phosphore total. Plusieurs travaux ont indiqué un taux élevé d'enlèvement du P_t pendant un temps relativement court (İrdemez *et al.*, 2006a, Lacasa *et al.*, 2011, Tran *et al.*, 2012).

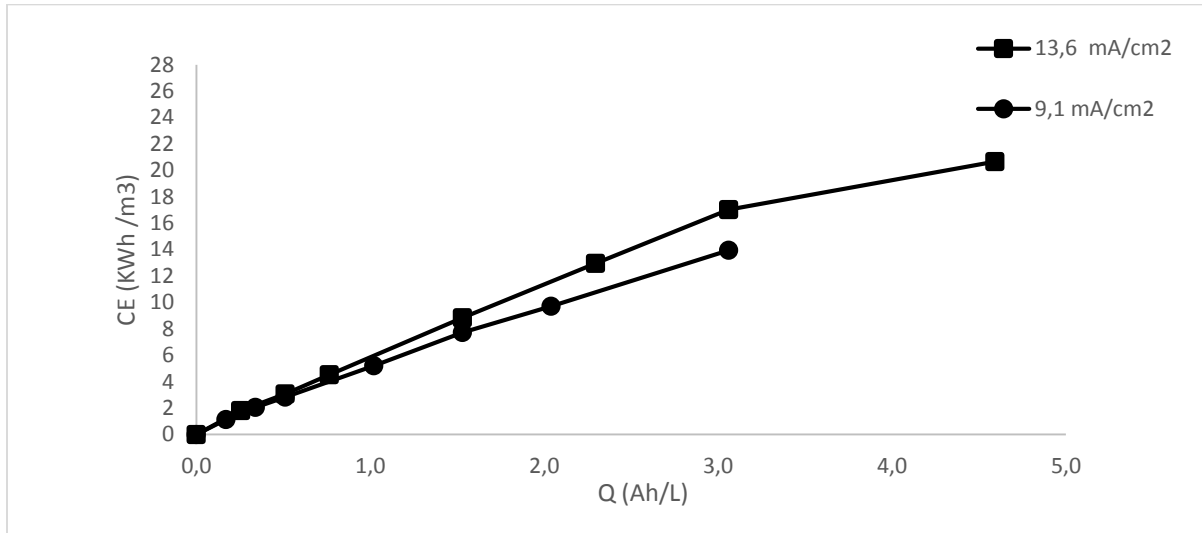


Figure 14 : Valeurs moyennes de la consommation énergétique en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite ; 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na_2SO_4 , $t= 90$ min)

L'évaluation de la consommation énergétique permet d'estimer le coût de l'énergie électrique du procédé et de prévoir sa réalisation à une plus grande échelle (Khenoussi *et al.*, 2013). Le graphe 14 présente la consommation énergétique au cours du temps en fonction de la quantité de charge. Les courbes indiquent que la consommation énergétique augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Après 90 min de traitement, les consommations d'énergie électrique sont respectivement de 14 et 21 KWh/m³ pour 9,1 mA/cm² et 13,6 mA/cm². Compte tenu de l'importance de la consommation énergétique, l'intensité de courant retenue pour la suite des essais est 1 A soit 9,1 mA/cm².

6.3.4 Quantité de fer dissoute et rendement faradique

L'évolution de la quantité de fer réellement dissoute et celle déterminée théoriquement lors de l'imposition de $9,1 \text{ mA/cm}^2$ pendant 90 min est présenté dans la figure 15 ci-dessous.

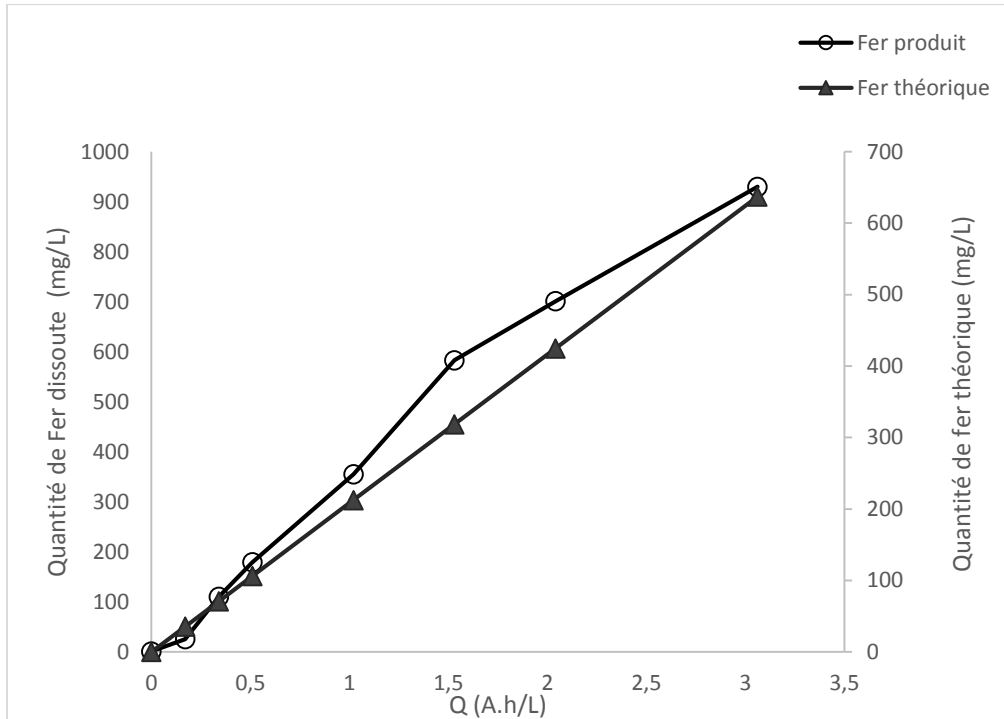


Figure 15 : Comparaison de la quantité de de fer produite et théorique en fonction de la quantité de charge (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na_2SO_4 , $t = 90 \text{ min}$)

L'analyse des courbes a indiqué que la quantité de fer générée par les électrodes au cours de l'électrolyse excède légèrement la valeur théorique calculée à partir de la loi de Faraday (Equation 15). Le rapport entre les deux différentes valeurs permet de déterminer le rendement faradique ou l'efficacité électrique pour la dissolution du métal. Le rendement obtenu pour la dissolution du fer dans cette étude varie entre 72 et 183 %. Le modèle mathématique développé par (Pretorius *et al.*, 1991) indique un rendement faradique de 100 % lors de la dissolution anodique du fer en configuration bipolaire. Par contre, pour (Aoudjehane *et al.*, 2010) la quantité de fer réellement dissoute est supérieure à la valeur théorique et les valeurs du rendement faradique sont comprises

entre 100 et 287%. Selon le même auteur, ceci est expliqué par le fait que la loi de Faraday ne prend pas en compte les caractéristiques de l'effluent brut à traiter et des paramètres opératoires tels que le pH de l'électrolyse et la distance inter-électrode (Aoudjehane *et al.*, 2010). Ce phénomène s'explique aussi par les réactions d'oxydation (équation 24), près des anodes et le dégagement d'hydrogène à la cathode (équation 25), qui dans la plupart des cas rendent les eaux usées acides près de la surface des anodes et alcalines près de la surface des cathodes. Il s'en suit une accélération de la dissolution chimique des anodes (Xueming Chen *et al.*, 2000).



(Shen *et al.*, 2003) attribue l'excès en efficacité de courant (> 100%) à la corrosion par piquage (pitting corrosion) de l'anode due à la présence d'ions chlorure dans le milieu. La corrosion par piquage peut accroître la production de floes et par conséquent causer une augmentation du rendement faradique.

6.3.5 Effet du pH initial

Le pH initial de la solution est un paramètre influençant fortement la performance du procédé d'électrocoagulation (Shalaby *et al.*, 2014) car il affecte la conductivité de la solution, le potentiel zêta et la dissolution anodique (Moussa *et al.*, 2017). Afin d'étudier l'effet du pH sur le processus d'EC, le pH initial de l'effluent a été ajusté à 3, 5, 7, 9 et 11 en utilisant une solution d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium. Pour chacun des tests, le pH final, la conductivité, la tension et la DCO totale ont été mesurées. Le tableau 18 présente les résultats obtenus lors de la mesure de la DCO et des autres paramètres suivis.

Tableau 18 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation (duplicata)

Paramètres	Configuration bipolaire Fe/Gr (9,1 mA /cm ²)				
	Valeurs				
pH initial	3,03	5,05	7	9,01	11,03
pH final	7,24	7,48	7,6	8,88	10,51
Intensité imposée (A)	1	1	1	1	1
Temps (min)	45	45	45	45	45
Conductivité initiale (après ajout Na ₂ SO ₄)	8,86	8,69	8,34	8,48	9,1
Conductivité finale	9,47	9,37	9	9,02	9,65
Tension moyenne (V)	20,3	21,7	24,15	25,6	22,8
Énergie consommée (KWh/m ³)	6,2	6,6	7,4	7,8	7,0
DCO initiale (mg /L)	4438 ± 44	4613 ± 79	5175 ± 141	6363 ± 257	5214 ± 152
DCO finale (mg /L)	1040 ± 51	1430 ± 21	850 ± 35	1970 ± 35	2200 ± 7,1
Abattement DCO _t (%)	76,5	69	84	69	57,8

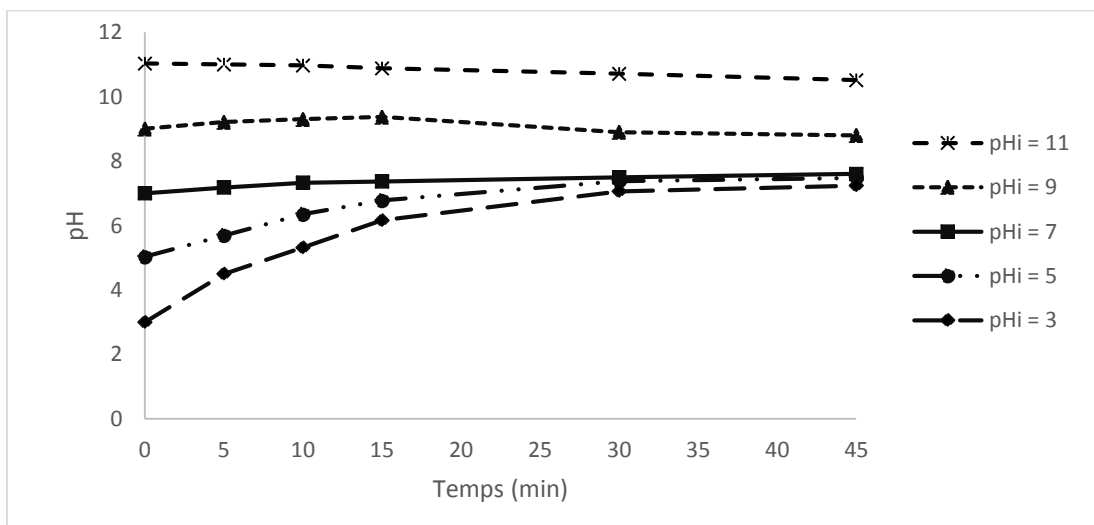


Figure 16 : Évolution du pH du système versus le pH initial imposé (Anodes : Fer cathodes : graphite 2,45 L d'effluent en présence de 10 g/L de Na₂SO₄, t = 45 min)

La figure 16 présente l'évolution du pH du système versus le pH initial imposé au cours de l'EC. Les valeurs de pH initialement acides (3 et 5) augmentent très rapidement au cours de l'électrolyse tandis que celles des pH basiques (9 et 11) ont tendance à diminuer. Par contre le pH de l'effluent ne varie que légèrement quand la valeur initiale du pH est neutre (pH = 7). Selon Kabdaşlı *et al.*, (2012), ce phénomène est dû à un effet tampon du pH pendant l'électrocoagulation et cette capacité tampon résulte de l'équilibre entre la production et la consommation des ions hydroxydes pendant l'électrocoagulation afin de limiter la formation des hydroxydes d'aluminium ou de fer. En effet à pH acide (3 et 5), le pH augmente rapidement en raison de la production des ions hydroxydes à la cathode suivie du dégagement d'hydrogène (équation 26).



Dépendamment du pH et du potentiel de la solution, des ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) peuvent être formés au cours du procédé d'électrocoagulation comme illustré dans le diagramme de Pourbaix du fer (Moussa *et al.*, 2017).

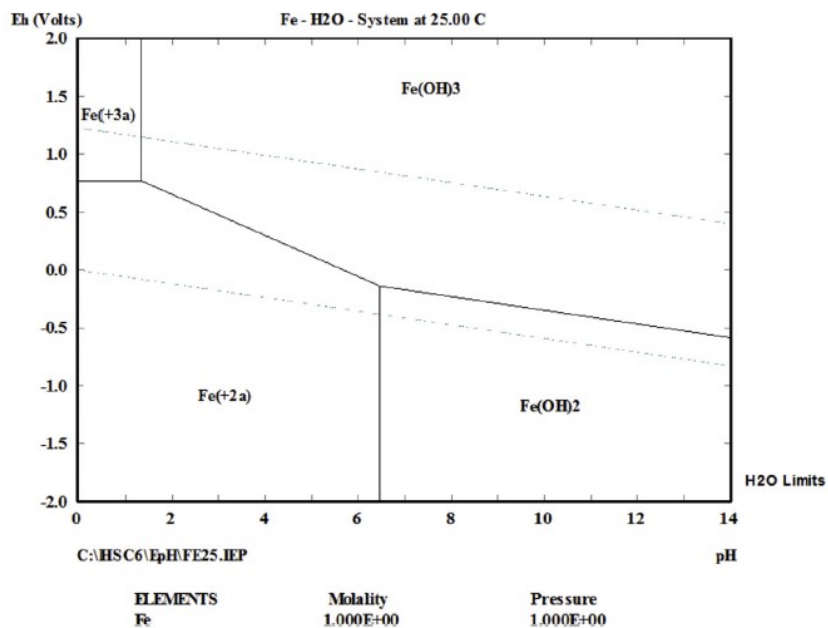
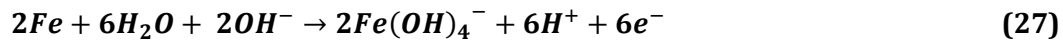


Figure 17 : diagramme de Pourbaix du fer (Moussa *et al.*, 2017)

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} produits par dissolution ont la capacité de s'associer aux ions hydroxydes et précipitent sous forme d'hydroxydes de fer $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$. Ces derniers participent ensuite à l'élimination des polluants organiques par des phénomènes

de co-précipitation et d'adsorption. La prédominance de l'espèce anionique $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ dans les conditions alcalines entraîne une baisse du pH de l'eau et une diminution des performances du procédé suivant l'équation 27 (Aoudjehane *et al.*, 2015, Vepsäläinen, 2012) :



En tenant compte du potentiel de l'effluent brut ($0,3 \pm 0,07$ V), le diagramme de Pourbaix permet de remarquer que le composé insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est l'espèce prédominante en fer qui se forme dans la gamme de $\text{pH} > 6,5$ et les ions Fe^{2+} dans la gamme des pH acides ($\text{pH} < 6,5$). Il est possible de constater que le meilleur taux d'élimination de la DCO (84 %) est obtenu lorsque le pH initial est de 7 et un taux d'abattement de 76 % est obtenu lorsque le pH initial est 3. Par contre, une diminution du taux d'élimination est observée avec les pH 9 et 11 dont les pourcentages d'abattement sont 69% et 58% respectivement. Ce taux d'abattement plus élevé s'explique par le fait qu'à pH 7, les bulles d'hydrogène produits à la cathode sont plus fines et petites et facilitent l'agrégation de minuscules particules colloïdales déstabilisées (Kabdaşlı *et al.*, 2012). D'autre part, il a été démontré qu'à un pH inférieur à 4, l'électrocoagulation peut être assimilée à un processus de corrosion accélérée. En effet, à un pH acide et en milieu oxygéné, les ions Fe^{2+} s'oxydent en ions Fe^{3+} , selon la réaction:



Par la suite de nombreux complexes ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) formés à partir des ions Fe^{3+} agissent à titre de coagulants et participent à l'adsorption et la déstabilisation des particules colloïdales (Moreno-Casillas *et al.*, 2007).

Le pH optimal requis pour une meilleure performance de l'EC devrait être proche de la neutralité (Xueming Chen *et al.*, 2000, Shalaby *et al.*, 2014). Toutefois, (Moussa *et al.*, 2017) conclut que la plage de pH optimal de fonctionnement du procédé d'EC en présence du fer se situe entre 5 et 9 avec un pH initial variant entre 8 et 9 afin de favoriser l'oxydation des ions ferreux, coagulants possédant une faible capacité d'adsorption des polluants. Sur la base des conclusions, le traitement de l'effluent par EC a été effectué sans ajustement du pH car le pH initial variait entre 7,9 et 8,4.

6.3.6 Vérification des meilleures conditions de traitement par EC et coût de traitement

À cette étape de l'étude, les meilleures conditions de traitement par EC retenues et prises en compte pour la suite des essais sont les suivantes: l'utilisation des électrodes de fer comme anode et graphite comme cathode, une intensité de courant de 1 A soit 9,1 mA/cm² pendant un temps de traitement de 90 min, 2,45 L d'effluent à traiter en présence de 10 g/L de Na₂SO₄. Les coûts de traitement par EC ont été évalués et sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 19: Meilleures conditions de traitement et coût du procédé d'EC

Paramètres	Procédé EC
Anodes	Fer
Intensité (A)	1
Temps (min)	90
Tension (V)	27,55
Volume (m³)	0,00245
Masse de métal dissoute (kg/m³)	0,75
Coût du Kg de métal (CAD)	0,47
Boues déshydratées (kg/m³)	0,45
Consommation électrolyte (kg)	4,1
Consommation énergétique (kWh/m³)	16,87
Coût énergétique (CAD\$/m³)	1,012
Coût Consommation anode (CAD\$/m³)	0,353
Coût traitement des boues (CAD\$/m³)	0,027
Coût électrolyte (CAD\$/kg)	1,230
Total (CAD\$/m³)	2,622

6.4 Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EO après l'EC

Le choix des meilleures conditions de traitement dépendait de l'efficacité et du coût du procédé. Les conditions de prétraitement par EC ayant déjà été retenues, cette sous-section présente les résultats obtenus lorsque le procédé d'EO est appliqué pour traiter l'effluent ayant préalablement subi l'électrocoagulation. Cette partie fait état de la comparaison de tous les paramètres suivis lors de l'application de deux différentes intensités pendant le procédé d'EO. Les critères considérés sont: (1) minimiser l'intensité, (2) minimiser le temps de traitement et (3) réduire les concentrations des principaux composés afin de respecter les normes environnementales. Les densités de courant testées étaient 0,08 et 0,12 A/cm².

6.4.1 Effet de la densité de courant

Le surnageant obtenu après EC a été traité par EO sans ajout d'électrolyte en appliquant les densités de courant 0,08 et 0,12 A/cm². Pour cette série de tests, le BDD a été utilisé comme anode et le graphite comme cathode pendant un temps de traitement de 150 min. La figure 18 et le tableau 20 suivants illustrent les résultats obtenus

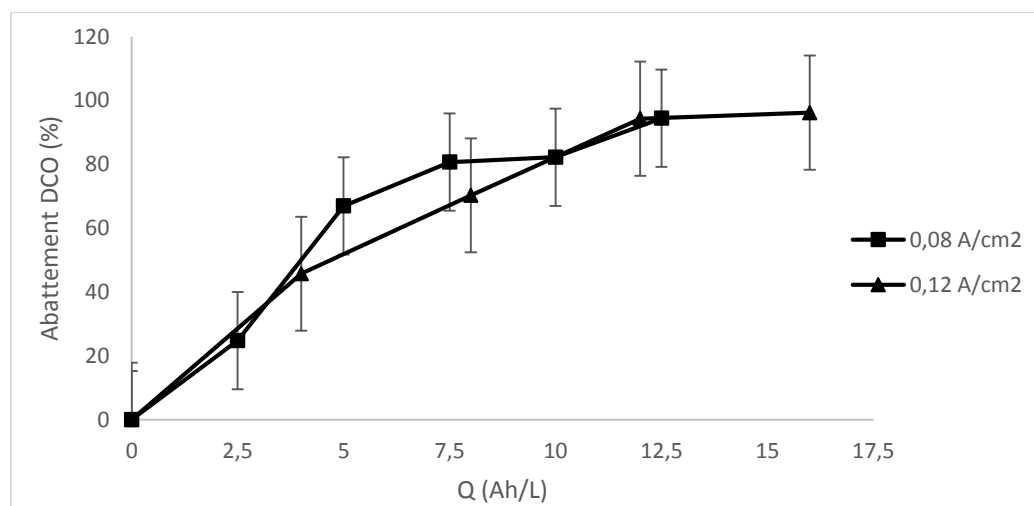


Figure 18 : Taux d'abattement en pourcentage de la DCO en fonction de la densité du courant imposée (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)

Tableau 20 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet de la densité de courant sur l'élimination de la DCO (triplicata)

Densité de courant (A/cm ²)	0,08	0,12
Intensité (A)	5	8
Temps (min)	150	90
Tension (v)	9,5	12,2
DCO initiale (mg O ₂ /L)	3675 ± 159	3170 ± 28,3
DCO finale (mg O ₂ /L)	205 ± 24,7	120 ± 21,2
Abattement (%)	94	96
CE (KWh/m ³)	119	146
Q (Ah/L)	12,5	16
pH initial	8,6	8,36
pH final	7,52	8,08
C. initiale (ms/cm ²)	8,85	8,44
C. finale (ms/cm ²)	9,86	11,2

À partir des résultats enregistrés au cours de ces tests, il a été constaté que l'augmentation de la densité de courant de 0,08 à 0,12 A/cm² est suivie par l'augmentation du taux d'abattement de 94 à 96 %. Lors de l'application de 0,12 A/cm², la concentration résiduelle de la DCO était en dessous de la limite de détection après 90 min et n'a pas pu être évaluée. Les résultats indiquaient également que les normes de rejet à l'égout ou dans le milieu naturel étaient largement respectées pour les deux densités de courant testées à la fin du traitement. Toutefois, la consommation énergétique était plus élevée lors de l'application de 0,12 A/cm² (146 KWh/m³) comparativement à 0,08 A/cm² (119 KWh/m³).

6.4.2 Effet du temps de traitement

En vue de réduire la consommation énergétique et déterminer les meilleures conditions de traitement, l'effet du temps de traitement a été investigué. Au cours de ces essais, les deux densités de courant (0,08 et 0,12 A/cm²) ont été imposées pendant 150 min sans ajout d'électrolyte. Il est important de souligner que lors de l'application de 0,12 A/cm², la concentration résiduelle de la DCO était en dessous de la limite de détection après 120 min de traitement. Les prélèvements ont été effectués toutes les 30 minutes et les résultats sont présentés dans le graphe 19 suivant.

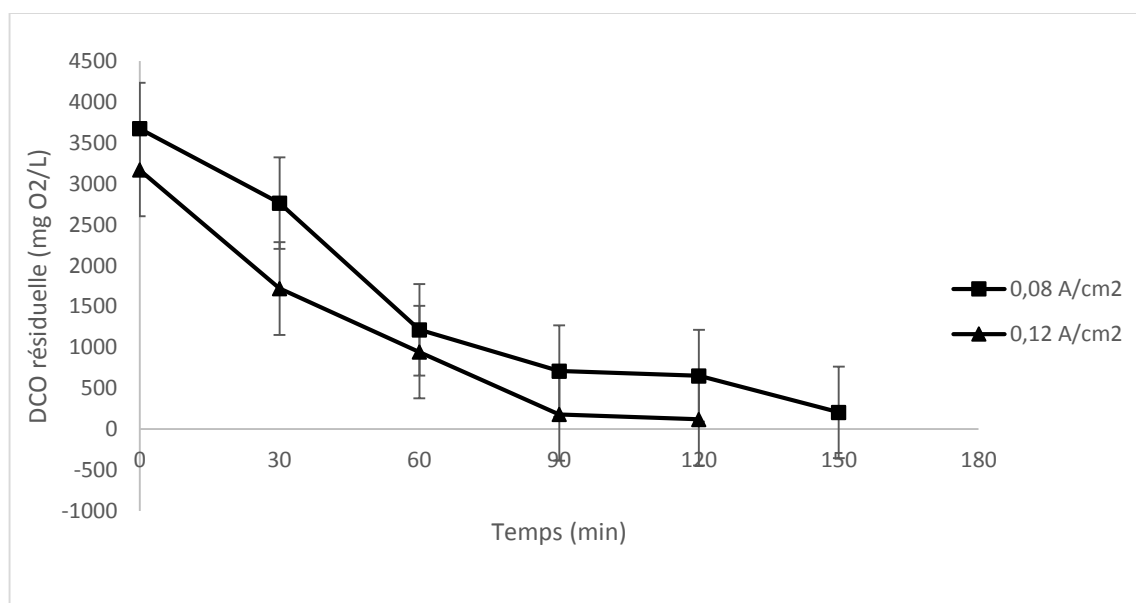


Figure 19 : Concentrations résiduelles de la DCO en fonction du temps de traitement (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)

Dans les deux cas, la DCO diminuait avec l'augmentation du temps de traitement. Lors de l'application de 5 A, les concentrations résiduelles de DCO sont 2 765, 1 215, 710 et 205 mg O₂/L respectivement pour les temps de traitement 30, 60, 90, 120 et 150 min. En comparaison avec 8 A, les concentrations résiduelles sont 1790, 943, 180 et 120 mg O₂/L respectivement pour 30, 60, 90 et 120 min. Les normes sont respectées après 90 et 60 min respectivement pour 0,08 et 0,12 A/cm².

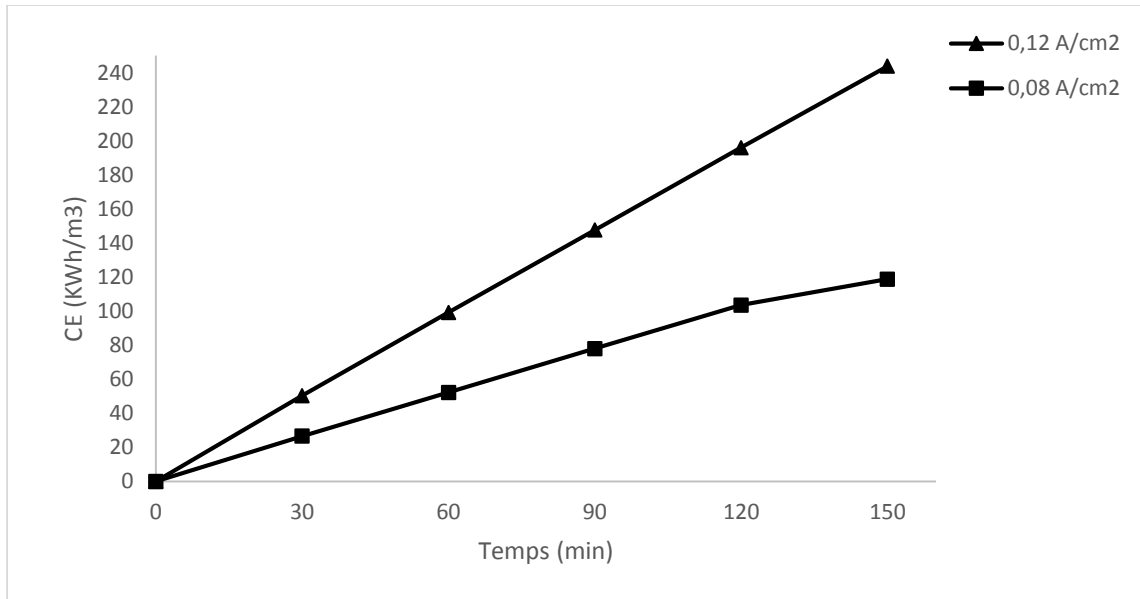


Figure 20 : Valeurs de la consommation énergétique en fonction du temps du traitement (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)

En considérant la figure 20 de la consommation énergétique en fonction du temps de traitement, une tendance à la hausse a été observé au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. Cependant, la consommation énergétique obtenu à 8 A après 60 min (99,2 KWh/m³) était plus élevée que celle obtenu à 5 A (78 KWh/ m³).

6.4.3 Suivi des composés organiques 1-H benzotriazole et du 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque

Dans cette étude, les composés 1-H benzotriazole et le 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque ont été utilisés comme des indicateurs de la dégradation des composés réfractaires présents dans l'effluent. Des travaux de recherche ont indiqué qu'une grande partie de la toxicité aquatique des fluides de dégivrage des avions est attribuable à la présence de benzotriazoles et de tolyltri azoles dans les cours d'eau (Cancilla *et al.*, 1997). La cinétique d'élimination du BTA a été suivie par LCMS-MS lors de l'application du procédé d'EO. Pour cette étude, les densités de courant 0,08 et 0,12 A/cm² ont été testées pendant 120 min pour 0,12 A/cm² et 150 min pour 0,08 A/ cm².

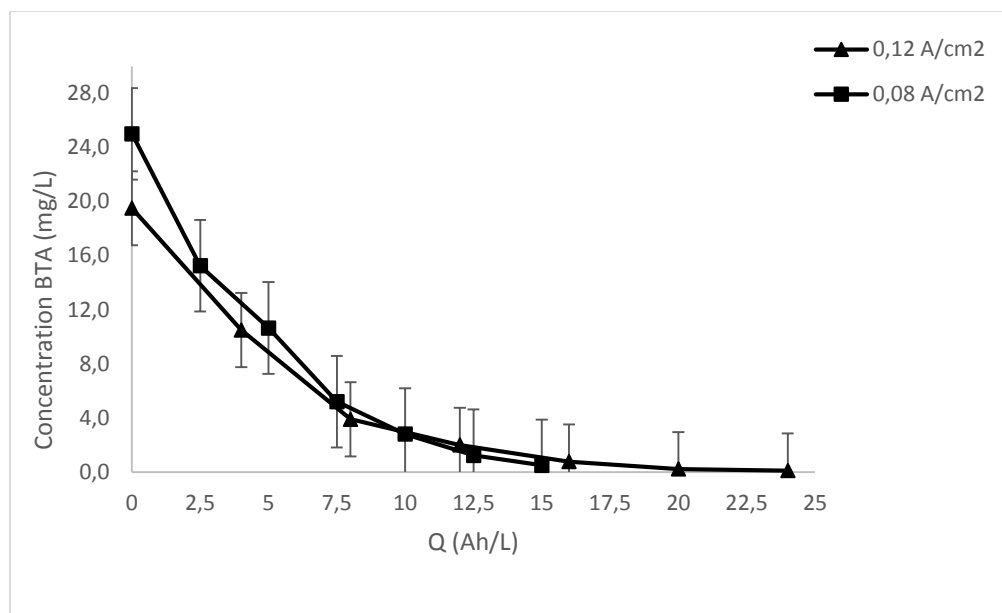


Figure 21 : Evolution de la concentration du 1-H benzotriazole en fonction de la quantité de charge (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)

L'analyse de la figure 21 permet de remarquer que l'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation significative de l'élimination du BTA. Toutefois, pour une quantité de charge $Q \approx 15$ Ah/L la concentration résiduelle de BTA était de 0,6 mg/L et 0,8 mg/L respectivement pour les deux densités de courant 0,08 et 0,12 A/cm².

L'acide hexanoïque est l'acide gras prédominant identifié dans l'effluent initial avec une concentration initiale supérieure à 800 mg/L. Au cours des tests d'EO après EC, la cinétique d'élimination de ce composé a été étudiée par LCMS-MS. La figure 22 ci-dessous indique les résultats obtenus.

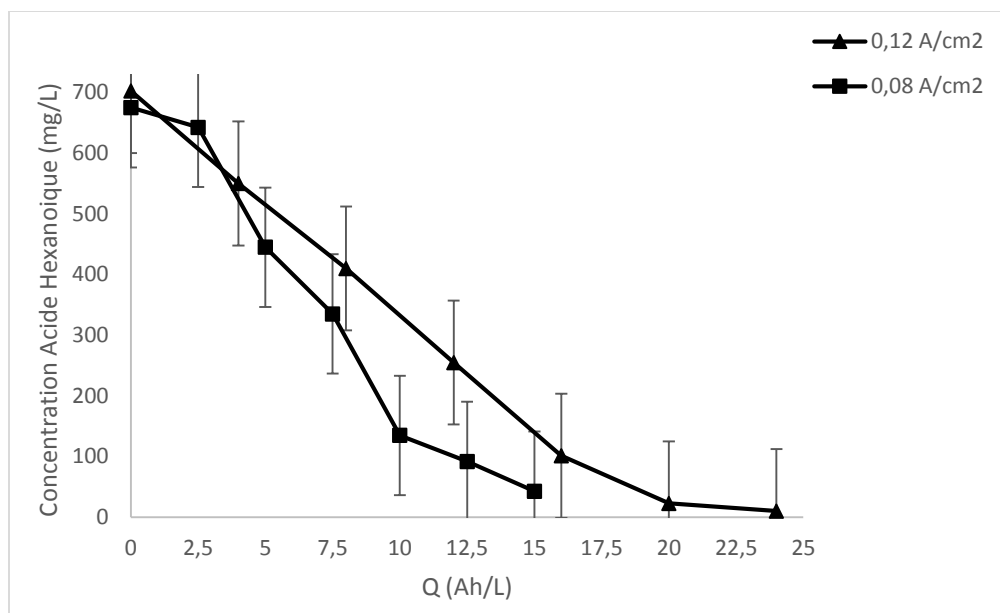


Figure 22 : Evolution de la concentration du 3,5,5 tri-méthyl acide hexanoïque en fonction de la quantité de charge (Anode : BDD, Cathode : Graphite, $i = 0,08$ et $0,12$ A/cm², 1 L d'effluent électrocoagulé, $t = 150$ min)

Le graphe 22 permet de remarquer que l'augmentation de la densité de courant était également suivie par une augmentation de l'efficacité d'élimination de l'acide hexanoïque. Mais pour une quantité de charge $Q \approx 15$ Ah/L la concentration résiduelle d'acide hexanoïque était de 43 mg/L pour $0,08$ A/cm² et 102 mg/L pour $0,12$ A/cm². L'observation du graphe permettait de constater que les écarts types se recoupaient cela signifie que statistiquement les valeurs n'étaient pas différentes.

Aux termes de cette série d'essais, la densité de courant retenue pour traiter l'effluent après EC était $0,08$ A/cm² pendant 90 min de traitement. Ce choix a été effectué en considérant tous les paramètres opératoires. Il est important de rappeler que $0,12$ A/cm² permettait d'obtenir de meilleurs taux d'abattement de la DCO et des composés réfractaires, toutefois l'augmentation de la consommation énergétique étant plus importante avec $0,12$ A/cm² que $0,08$ A/cm². De plus, cette densité de courant ($0,08$ A/cm²) indiquait également des taux d'élimination satisfaisants des composés BTA et acide hexanoïque considérés dans ce cadre d'étude comme des indicateurs de la pollution organique réfractaire.

6.4.4 Étude comparative entre l'EC-EO et l'EO seul lors du traitement de l'effluent industriel

La filière de traitement par EC-EO consistait à appliquer les deux procédés successivement (EC suivi par EO). Le procédé EC était utilisé pour traiter l'effluent dans les meilleures conditions préalablement déterminées à la section 6.3.6. À la fin du traitement par EC, le procédé d'EO était appliqué sur l'effluent électrocoagulé après une décantation naturelle d'une durée minimale de 60 min. Il est à signaler que les traitements par EC ont été effectués en triplicata et ceux par EO en duplicata. La densité de courant et le temps de traitement retenus pour l'EO après EC étaient respectivement 0,08 A/cm² et 90 min. Il est important de rappeler que le traitement électrochimique de l'effluent industriel utilisé dans cette étude par EO seul a été effectué en appliquant une intensité de courant de 8 A imposée pendant un temps d'électrolyse de 150 min et en utilisant le BDD comme anode et le graphite comme cathode. Il s'agit des meilleures conditions opératoires déterminées lors de l'application du procédé EO seul. Toutefois la norme de rejet à l'égout en termes de DCO (DCO < 800 mg/L) était respectée en appliquant une intensité de 10 A. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus pour le couplage EC-EO et les coûts associés.

Tableau 21 : Meilleures conditions de traitement et coût du procédé EC-EO

Paramètres	Procédé d'EC	Procédé EO 5 A
Anode	Fer	BDD
Intensité (A)	1	5
Temps (min)	90	90
Tension (V)	27,55	10,3
Volume (m³)	0,00245	0,001
Masse de métal dissoute (kg/m³)	0,75	0,08
Coût du Kg de métal (CAD)	0,47	7,5
production des boues (kg/m³)	0,450	6,5
Consommation électrolyte (kg/m³)	4,100	0
Consommation énergétique (kWh/m³)	16,87	77,25
Coût énergétique (CAD\$/m³)	1,012	4,635
Coût Consommation anode (CAD\$/m³)	0,353	0,0
Coût traitement des boues (CAD\$/m³)	0,027	0,000
Coût électrolyte (CAD\$/kg)	1,230	0,000
Total (CAD\$/m³)	2,622	4,635
Total des procédés EC-EO (CAD\$/m³)	7,257	

En se référant aux tableaux 16 et 21, il convient de remarquer que le couplage EC-EO permet d'obtenir de meilleures performances que le traitement par EO seul. De plus, en considérant le cas où la norme de rejet à l'égout est respectée, le couplage EC-EO permet de réduire les coûts de traitement à 7,3 CAD\$/m³ contre 24 CAD\$/m³ lorsque le procédé d'EO est utilisé seul.

CONCLUSION

La complexité des effluents industriels implique de développer et tester de nouveaux procédés capables d'assurer une dégradation efficace des polluants. Ces dernières années, les recherches se sont axées sur le développement des procédés électrochimiques pour traiter efficacement les eaux usées fortement chargées en matière organique. Ces travaux ont permis de mettre en valeur la capacité du couplage EC-EO à dégrader les polluants récalcitrants présents dans les effluents industriels. Les procédés d'électrocoagulation (EC) et d'électro-oxydation (EO) ont été testés séparément puis mis en synergie afin de comparer leur efficacité dans le traitement de l'effluent industriel.

La caractérisation de ces eaux résiduaires industrielles a indiqué une DCO_t élevée (> 10.000 mg O₂/L) et les valeurs de la turbidité et des MES étaient élevées révélant ainsi la présence de fines particules colloïdales. La majorité du phosphore est sous forme organique avec une concentration de 19 mg/L alors que la concentration de phosphore total était de 23 mg/L.

La première partie de ces travaux, soit l'application du procédé d'EO pour traiter l'effluent, a permis d'évaluer l'impact de certains paramètres tels que le type d'anode, l'intensité du courant, le temps de traitement, la concentration et le type d'électrolyte ainsi que la variation de la concentration initiale de l'effluent traité dans cette étude :

- Trois anodes ont été testées (BDD, MMO et le Ti/IrO₂). L'électrode la plus performante en termes de pourcentages d'abattement de la DCO était le BDD avec un taux de $91 \pm 4,9$ %.
- Les densités de courant testées variaient de 0,05 A/cm² à 0,23 A/cm². Le taux d'abattement de la DCO augmentait linéairement en fonction de la densité de courant. Toutefois la consommation énergétique passe de 85 KWh/m³ pour 0,05 A/cm² à 785 KWh/m³ pour 0,23 A/cm². En raison de l'importance du coût du procédé, le choix de l'intensité permettant une élimination importante de la matière organique et une consommation d'énergie moindre s'est porté vers 8 A.
- Les électrolytes tel que (Na₂SO₄, NaBr, et NaCl) ont été testés afin d'augmenter la conductivité et de générer des oxydants indirects. Le Na₂SO₄ est l'électrolyte

permettant un meilleur taux d'abattement (91%) en termes d'élimination de la matière organique.

Cette première étude a permis d'établir les meilleures conditions de traitement par le procédé d'EO seul tels que le BDD comme anode et le graphite comme cathode, une intensité de courant imposée de 8 A pendant un temps d'électrolyse de 150 min et l'utilisation de 7 g/L de Na_2SO_4 . Les résultats obtenus dans cette première partie permettent aussi de confirmer l'hypothèse n°1 de cette étude. En effet, les mécanismes réactionnels survenant pendant le traitement sont différents d'un procédé à un autre. Pendant l'EO, l'utilisation de la meilleure anode (BDD) a entraîné des réactions directes et indirectes qui impliquant le radical hydroxyle et d'autres oxydants intermédiaires a permis d'améliorer la dépollution de ces eaux résiduaires industrielles.

La deuxième partie de ce mémoire portait sur l'application du procédé d'EC comme méthode de prétraitement de l'effluent E320. Lors de cette étude, le procédé a permis d'enregistrer des performances satisfaisantes en termes d'enlèvement du phosphore total (97 %) et de turbidité (71%). Cependant l'enlèvement de la DCO (56 %) et des H&G (47%) était plus faible. Les meilleures conditions ayant permis l'obtention de ces résultats étaient l'utilisation des électrodes de fer comme anode et de graphite comme cathode, une densité de courant de $9,1 \text{ mA/cm}^2$ pendant un temps de traitement de 90 min. Cette deuxième partie permet de confirmer l'importance de l'EC qui a permis d'alléger le procédé d'EO en aval en favorisant une élimination partielle de la DCO organique non-soluble et un enlèvement efficace du phosphore et de MES. L'hypothèse n°2 a été ainsi confirmée.

Après le prétraitement par EC, l'effluent obtenu a été utilisé pour alimenter le réacteur d'EO. Les paramètres tels la densité de courant et le temps de traitement ont été réévalués en se basant sur les meilleures conditions de traitement déterminés lors de l'application du procédé d'EO seul. Les composés présents majoritairement dans l'effluent (3,55 tri-méthyl Acide hexanoïque et 1-H benzotriazole) et les H&G ont été suivis. Deux densités de courant ($0,08$ et $0,12 \text{ A/cm}^2$) ont été testées et permettaient d'obtenir respectivement des taux d'abattement de la DCO de 94 et 96 %. Concernant le

temps de traitement les normes de rejet à l'égout sont respectées après 90 et 60 min respectivement pour 0,08 et 0,12 A/cm².

Pour cette troisième partie, les meilleures conditions de traitement retenues étaient :

- Pour l'EC, les électrodes de fer comme anode, $i = 9,1 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 90 \text{ min}$.
- Pour l'EO, $i = 0,08 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 90 \text{ min}$.

Dans ces conditions opératoires, le couplage EC-EO a permis d'atteindre des taux d'abattement satisfaisants notamment pour la turbidité (84%), la DCO_t (94%), les H&G (98%) le 1-H benzotriazole (99%), le 3,55 tri-méthyl acide hexanoïque (95%) et le phosphore total (97%). Il est important de souligner que les performances épuratoires en termes d'élimination des polluants obtenues avec le couplage étaient plus importantes que celles obtenues lorsque le procédé d'EO seul est utilisé. Cela permet de justifier que l'hypothèse n°3 a été vérifiée.

Une étude technico-économique sommaire a permis d'estimer les coûts d'exploitation à 7,3 CAD\$/m³ et 24 CAD\$/m³ pour le couplage EC-EO et le procédé EO seul respectivement. Pour le couplage, ces coûts prenaient en compte la consommation des électrodes de fer, la consommation énergétique, le traitement des résidus métalliques et le coût de l'électrolyte. Par contre, les coûts relatifs au procédé d'EO prenaient en compte la consommation énergétique et le coût de l'électrolyte. Les résultats de cette étude sont pertinents pour l'industrie en raison des taux d'abattelements et du coût des procédés. En effet, la filière de traitement développée dans ces travaux est plus performante et moins coûteuse que celle utilisée par l'industrie.

Recommandations pour les travaux futurs

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du couplage EC-EO pour le traitement de l'effluent industriel contaminé par divers polluants. Cependant, un travail expérimental doit être poursuivi afin d'améliorer le procédé de traitement.

- Évaluer la toxicité de l'effluent traité (EC suivi par EO) sur différentes espèces afin de prévoir son impact sur le milieu naturel dans le cas de son rejet dans un égout pluvial.

- Expérimenter le procédé EC en configuration monopolaire afin de réduire la consommation d'électrolyte.
- Déterminer les sous-produits de dégradation des composés organiques majoritaires présents dans l'effluent, obtenus après le procédé d'EO et étudier leur impact sur différentes espèces aquatiques.
- Étudier et identifier la meilleure approche possible pour le traitement des résidus métalliques formés après électrocoagulation.

7 REFERENCES

- Adamovic S et al. (2016) Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis. *Arabian Journal of Chemistry* 9(1):152-162.
- Adhoum N et al. (2004) Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials* 112(3):207-213.
- Alotaibi MD et al. (2015) Benzotriazoles in the Aquatic Environment: a Review of Their Occurrence, Toxicity, Degradation and Analysis. *Water Air Soil Pollut.* 226(7):20.
- Anglada Á et al. (2009) Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84(12):1747-1755.
- Aoudj S et al. (2010) Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49(11):1176-1182.
- Aoudjehane M et al. (2015) Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using iron electrodes. *Traitement des eaux résiduaires d'une laiterie par électrocoagulation avec des électrodes de fer. Water Quality Research Journal* 50(2):198-209.
- Aoudjehane M et al. (2010) Traitement d'une émulsion d'huile de coupe par electrocoagulation avec des electrodes de fer. *Water Quality Research Journal of Canada (Canadian Association on Water Quality)* 45(4).
- Asselin M (2007) *Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique.* (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Attour A et al. (2014) Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* 123(Supplement C):124-129.
- Avagyan R et al. (2013) Determination of benzothiazole and benzotriazole derivatives in tire and clothing textile samples by high performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1307:119-125.
- Azarian G et al. (2017) Combined electrocoagulation/electrooxidation process for the COD removal and recovery of tannery industry wastewater. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 10.1002/ep.12711:n/a-n/a.
- Banerjee G (1997) Hydraulics of bench-scale rotating biological contactor. *Water Research* 31(10):2500-2510.
- Bektaş N et al. (2004) Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 106(2):101-105.
- Benisch M et al. (2007) Can Tertiary Phosphorus Removal Reliably Produce 10 mg/L? Pilot Results from Coeur D'Alene, ID. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2007(2):1470-1491.

- Bennajah M (2007) *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift*. (Institut National Polytechnique de Toulouse).
- Bensaïd J (2009) Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur les hydroxydes d'aluminium.
- Bouya H et al. (2013) Electrochemical Oxidation of 2-Nitrobenzaldehyde on Boron-Doped Diamond Anodes. *ternational Journal of Electrochemical Science* 8:7468.
- Brillas E et al. (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews* 109(12):6570-6631.
- Cancilla DA et al. (1997) Isolation and characterization of Microtox®-active components from aircraft de-icing/anti-icing fluids. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(3):430-434.
- Canizares P et al. (2002) Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 149(8):D118-D124.
- Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (2014) Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique).
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2016) Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.1.12 p.
- Chakchouk I et al. (2017) A COMBINED ELECTROCOAGULATION-ELECTROOXIDATION TREATMENT FOR DAIRY WASTEWATER. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34:109-117.
- Chatzisyneon E et al. (2009) Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode. *Journal of Hazardous Materials* 167(1):268-274.
- Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology* 38(1):11-41.
- Chen J et al. (2015) Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism. *Electrochimica Acta* 165:277-287.
- Chen X et al. (2000) Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and purification technology* 19(1):65-76.
- Chiang L-C et al. (1997) Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. *Water Science and Technology* 36(2):123-130.
- Clesceri LS et al. (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. <https://books.google.ca/books?id=pv5PAQAIAAJ>
- Comninellis C (1992) Electrochemical treatment of waste water containing phenol. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*. p 189-201.

- Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12):1857-1862.
- Cossu R et al. (1998) Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental science & technology* 32(22):3570-3573.
- Crini G et al. (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté,
- Cuvelier C et al. (2004) Acides gras: nomenclature et sources alimentaires. *Annales de Médecine Vétérinaire*. Annales Medecine Veterinaire, p 133-140.
- Daghri R (2010) *Développement d'un procédé hybride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires*. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Deborde M et al. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* 42(1):13-51.
- Deligiorgis A et al. (2008) Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design. *Water Research* 42(4):1229-1237.
- Deng Y et al. (2007) Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management* 27(3):380-388.
- Dia O et al. (2017) Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere* 168:1136-1141.
- Dia O et al. (2016) Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires-revue de littérature. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 29(1):63-89.
- Drogui P et al. (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent patents on engineering* 1(3):257-272.
- Duman O et al. (2009) Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 117(1):331-338.
- El-Ashtoukhy E et al. (2013) Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. *Int. J. Electrochem. Sci* 8(1):1534-1550.
- Eldyasti A et al. (2010) *Biological nutrient removal from leachate using a pilot liquid-solid circulating fluidized bed bioreactor (LSCFB)*. 289-297 p
- Eyvaz M et al. (2009) The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chemical engineering journal* 153(1):16-22.
- Farhat A et al. (2015) Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate. *Environmental Science & Technology* 49(24):14326-14333.
- Filella M et al. (1993) Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 73:255-273.

- Finšgar M et al. (2010) Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science* 52(9):2737-2749.
- Fockedey E et al. (2002) Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water research* 36(16):4169-4175.
- GilPavas E et al. (2017) Combined electrocoagulation and electro-oxidation of industrial textile wastewater treatment in a continuous multi-stage reactor electrocoagulation and electro-oxidation of industrial textile wastewater treatment. *Water Science and Technology* 10.2166/wst.2017.415.
- Grubb DG et al. (2000) Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 76(2):217-236.
- Gu AZ et al. (2009) Fractionation and Treatability Assessment of Phosphorus in Wastewater Effluents—Implications on Meeting Stringent Limits. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2009(17):480-500.
- Hanchang S (2009) Industrial wastewater-types, amounts and effects. *Point Sources of Pollution: Local Effects and their Control-Volume II*:191.
- Hart D et al. (2004) Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical journal* 77(1):9-17.
- HOLBA M et al. (2012) PHOSPHORUS REMOVAL FROM WASTEWATER VIA ENVIRONMENTALLY FRIENDLY TECHNOLOGIES.
- Hu J-M et al. (2005) Electrochemical activity, stability and degradation characteristics of IrO₂-based electrodes in aqueous solutions containing C₁ compounds. *Electrochimica acta* 50(27):5370-5378.
- Ighilahriz K et al. (2014) Electrocoagulation and electro-oxidation treatment for the leachate of oil-drilling mud. *Desalination and Water Treatment* 52(31-33):5833-5839.
- İrdemez Ş et al. (2006a) The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of hazardous materials* 137(2):1231-1235.
- İrdemez Ş et al. (2006b) The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Separation and Purification Technology* 52(2):218-223.
- Jardak K et al. (2016) Electrochemical degradation of ethylene glycol in antifreeze liquids using boron doped diamond anode. *Separation and Purification Technology* 168:215-222.
- Kabdaşlı I et al. (2012) Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews* 1(1):2-45.
- Katal R et al. (2011) Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination* 265(1):199-205.
- Khenoussi A et al. (2013) Traitement des effluents d'abattoir de viande rouge par électrocoagulation-flottation avec des électrodes en fer. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 26(2):135-150.

- Koby M et al. (2003) Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of hazardous materials* 100(1):163-178.
- Komtchou S et al. (2015) Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research* 22(15):11513-11525.
- Labiadh L et al. (2015) Role of anode material on the electrochemical oxidation of methyl orange. *Journal of Solid State Electrochemistry* 19(10):3177-3183.
- Lacasa E et al. (2011) Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172(1):137-143.
- Lancaster CD et al. (2008) Not so fast! The impact of recalcitrant phosphorus on the ability to meet low phosphorus limits. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2008(13):3531-3544.
- Ledakowicz S et al. (2001) Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of biotechnology* 89(2):175-184.
- Lima T et al. (2002) Ranking the toxicity of fatty acids on Jurkat and Raji cells by flow cytometric analysis. *Toxicology in vitro* 16(6):741-747.
- Linares-Hernández I et al. (2010) A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of hazardous materials* 175(1):688-694.
- Liu L et al. (2011) Occurrence, implication and bioavailability of dissolved organic phosphorus (DOP) in advanced wastewater effluents. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2011(11):4852-4863.
- Liu Y-S et al. (2012) Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Pollution* 165:225-232.
- Luck F et al. (1997) Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. *Water Science and Technology* 35(4):287-292.
- Machado EL et al. (2012) *Electrooxidation wastewater treatment in hospital laundry*. 35-46 p
- Maher W et al. (1998) Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus. *Analytica Chimica Acta* 375(1):5-47.
- Martínez-Huitle CA et al. (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87(3):105-145.
- Merzouk B et al. (2009) Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique. *Journal of Hazardous Materials* 164(1):215-222.
- Meunier N et al. (2004) Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environmental technology* 25(2):235-245.
- Mohan N et al. (2007) Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials* 147(1):644-651.

- Mohora E et al. (2012) Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials* 235:257-264.
- Mollah MY et al. (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials* 114(1):199-210.
- Moraes PB et al. (2013) Electrochemical oxidation of wastewater containing aromatic amines using a flow electrolytic reactor. *International Journal of Environment and Pollution* 51(1-2):1-14.
- Moreno-Casillas HA et al. (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and purification Technology* 56(2):204-211.
- Mouedhen G et al. (2009) Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of hazardous materials* 168(2-3):983-991.
- Moussa DT et al. (2017) A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management* 186:24-41.
- Naji T (2017) *Développement d'un procédé électrolytique de désinfection et de traitement des eaux récréatives de piscines*. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Nam T et al. (2016) Electrooxidation–Ultrasonication Hybrid Process for Antibiotic Chlortetracycline Treatment. *Journal of Environmental Engineering* 142(5).
- Nidheesh PV et al. (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299(Supplement C):1-15.
- Nouri J et al. (2010) Application of electrocoagulation process in removal of zinc and copper from aqueous solutions by aluminum electrodes. *International Journal of Environmental Research* 4(2):201-208.
- Panizza M (2010) Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. *Electrochemistry for the Environment*, Springer. p 25-54.
- Panizza M et al. (2006) Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research* 40(6):1179-1184.
- Parsons S (2004) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing,
- Patrick D et al. (2007) Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Patents on Engineering* 1(3):257-272.
- Pel A (2001) Fatty acids: a versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry. *Oléagineux, Corps gras, Lipides* 8(2):145-151.
- Phutdhawong W et al. (2000) Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. *Analytical Sciences* 16(10):1083-1084.
- Picard T et al. (2000) *Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes*. 77-80 p

- Pretorius W et al. (1991) Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement. *Water S. A.* 17(2):133-138.
- Rabaaoui N et al. (2013) Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. *Journal of hazardous materials* 250-251:447-453.
- Radha KV et al. (2009) Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Bioresource Technology* 100(2):987-990.
- Radjenovic J et al. (2016) Sulfate-mediated electrooxidation of X-ray contrast media on boron-doped diamond anode. *Water Research* 94:128-135.
- Radjenovic J et al. (2015) Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environmental Science & Technology* 49(19):11292-11302.
- Rao NN et al. (2001) Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 76(11):1124-1131.
- Reemtsma T et al. (2010) Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. *Water Research* 44(2):596-604.
- Richardson SD (2012) Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry* 84(12):4747-4778.
- Rossi A et al. (2002) Ir-based oxide electrodes: oxygen evolution reaction from mixed solvents. *Journal of Applied Electrochemistry* 32(7):735-741.
- Royce L (2013) Elucidating mechanisms of toxicity and engineering *Escherichia coli* for tolerance of short chain fatty acids.
- Rychen P et al. (2010) Domestic and industrial water disinfection using boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry for the Environment*, Springer. p 143-161.
- Samer M (2015) Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes. *Wastewater Treatment Engineering*, Samer M (Édit.) InTech, Rijeka10.5772/61250. p Ch. 01.
- Samet Y et al. (2006) Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes. *Journal of hazardous materials* 138(3):614-619.
- Särkkä H et al. (2009) Electrochemical oxidation of sulphides in paper mill wastewater by using mixed oxide anodes. *Environmental Technology* 30(9):885-892.
- Sasson MB et al. (2009) Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *Journal of hazardous materials* 171(1):704-709.
- Schäfer C et al. (2002) Aldosterone signaling pathway across the nuclear envelope. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99(10):7154-7159.
- Şengil İA et al. (2006) Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 137(2):1197-1205.
- Sevimli MF (2005) Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science & Engineering* 27(1):37-43.

- Shalaby A et al. (2014) Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *American Journal of Environmental Engineering and Science* 1(5):90-98.
- Shen F et al. (2003) Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science* 58(3):987-993.
- Sık E et al. (2015) Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes: optimization of operating parameters. *Desalination and Water Treatment* 56(5):1177-1190.
- Sridhar R et al. (2011) Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. *Journal of Hazardous Materials* 186(2):1495-1502.
- Stephenson RJ et al. (1996) Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—II. Toxicity removal and metal salt recovery. *Water research* 30(4):793-798.
- Szpyrkowicz L et al. (2005) Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water research* 39(8):1601-1613.
- Tamas AP (2004) *Étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface*. (Université Laval Québec, Canada).
- Tenuta M et al. (2002) Volatile fatty acids in liquid swine manure can kill microsclerotia of *Verticillium dahliae*. *Phytopathology* 92(5):548-552.
- Tran N et al. (2012) Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. *Separation and Purification Technology* 95:16-25.
- Tsantaki E et al. (2012) Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. *Journal of hazardous materials* 207:91-96.
- Turner RE et al. (1994) Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. *Nature* 368(6472):619-621.
- Vasudevan S et al. (2011) Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of hazardous materials* 192(1):26-34.
- Velegraki T et al. (2010) Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal* 160(2):538-548.
- Vepsäläinen M (2012) *Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters*. VTT Technical Research Centre of Finland,
- Vijayaraghavan K et al. (2008) In situ hypochlorous acid generation for the treatment of brackish shrimp aquaculture wastewater. *Aquaculture Research* 39(5):449-456.
- Ville de Montréal CM (2008) Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux (Rule number 2008-47 on water treatment). (Québec,(PDF)).
- Vivek Narayanan N et al. (2009) Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials* 161(1):575-580.

- Voloshyn K (2014) *Problématique de la gestion des eaux usées industrielles au niveau municipal dans les régions de l'Estrie et de la Montérégie*. (éditeur non identifié).
- Weiss E (2006) *Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore: Application à la dépollution d'effluents aqueux*. (Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- Weiss S et al. (2005) Determination of benzotriazole corrosion inhibitors from aqueous environmental samples by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *Analytical chemistry* 77(22):7415-7420.
- Wwap (2017) (Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau). Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau. Les eaux usées – Une ressource inexploitée. Paris, UNESCO.).
- Xu LJ et al. (2002) Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation. *Poultry Science* 81(6):785-792.
- Yapo BO et al. (2009) Caractérisation par fractionnement gravimétrique de la matière organique contenue dans les eaux usées: application à l'étude de la biodégradabilité. *Journal de de la Société Ouest-Africaine de Chimie* 27:21-37.
- Yetilmezsoy K et al. (2009) Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study. *Journal of Hazardous Materials* 162(1):120-132.
- Zaviska F (2011) *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Zayas T et al. (2011) Removal of organic matter from paper mill effluent by electrochemical oxidation. *Journal of Water Resource and Protection* 3(01):32.
- Zhou M et al. (2007) Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology* 57(2):380-387.