

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Elimination simultanée de micropolluants
organiques et inorganiques issus de rejets
industriels par le procédé d'électrocoagulation –
électroflottation**

Présenté par :

-M^{lle} AMINE Isra

-M^{lle} ROUAT Mouna

Encadré par :

Mme : Allel.N

Mr : Aoudj.S

Année universitaire 2019/2020

Résumé

Certains rejets industriels contiennent des quantités importantes en colorants et en chrome hexavalent (Cr VI). Ces derniers doivent être éliminés avant leur décharge car ils sont très toxiques. Un procédé électrochimique de traitement a été proposé et qui consiste à la combinaison de deux techniques prometteuses, l'électrocoagulation et l'électroflottation. Cette méthode de traitement s'est avérée efficace par rapport aux méthodes classiques de traitement vu sa simplicité et son coût. De plus, la performance du matériau anodique est variable et tributaire de la nature du polluant à éliminer. Une synthèse bibliographique est faite, elle représente les travaux de plusieurs chercheurs sur les procédés électrochimiques EC/EF combinés ainsi que les divers résultats obtenus en terme d'efficacité de ce traitement sur les différents polluants à éliminer.

Mots clés : Electrocoagulation, électroflottation, matériau anodiques, colorants, Cr⁶⁺

Abstract

Some industrial releases contain significant amounts of dyes and hexavalent chromium (Cr VI). They must be treated before they are discharged because they are very toxic. An electrochemical treatment process was proposed. It consists of combining two promising techniques, electrocoagulation and electroflotation. This method proved to be effective in comparison with conventional methods of treatment because of its simplicity and cost. Moreover, the performance of the anodic material is variable and depends on the nature of the pollutant to be eliminated.

A bibliographical synthesis is made, it represents the work of several researchers on the combined EC/EF electrochemical processes as well as the various results obtained in terms of the effectiveness of this treatment on the different pollutants to be eliminated.

Key words : Electrocoagulation, electroflotation, anodic materials, dyes, Cr⁶⁺

ملخص

تحتوي الانبعاثات الصناعية على كميات كبيرة من الأصباغ والكروم سداسي التكافؤ (Cr (VI)) يجب التخلص منها قبل أن يتم تلفها لأنها سامة جدًا. للقيام بذلك، يقترح إجراء عملية معالجة كهروكيميائية تتألف من الجمع بين تقنيتين واعنتين، الكهرو تخثير و الكهرو تعويم (EC/EF) في وضع الدفعة باستخدام إلكترودات من الصلب والحديد والألومنيوم.

وقد أثبتت طريقة العلاج هذه فعاليتها بالمقارنة مع أساليب العلاج التقليدية بسبب بساطتها وتكلفتها. وعلاوة على ذلك، فإن أداء المواد المضادة للتلوث متغير ويعتمد على طبيعة الملوثات التي يتعين إزالتها.

وقد تم إعداد خلاصة ببيوغرافية، وهي تمثل عمل العديد من الباحثين في العمليات الكيميائية الكهربائية المشتركة بين الكهرو تخثير و الكهرو تعويم (EC/EF) ، وكذلك النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها من حيث فعالية هذا العلاج على مختلف الملوثات التي سيتم التخلص منها.

الكلمات المفتاحية : الكهرو تخثير , الكهرو تعويم , طبيعة المادة الانودية , الاصبغ , Cr^{6+}

Remerciement

Au terme de cette étude, nous remercions ALLAH pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lequel ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame ALLEL Nora pour nous avoir assuré l'encadrement et le temps qu'elle nous a consacré à la réalisation de ce mémoire, pour son soutien et ses précieux conseils, pour son appui et son intarissable flot d'idées, très bénéfique à notre travail.

Nous tenons à remercier Monsieur Docteur AOUDJ Salaheddine d'une part pour avoir accepté d'être notre co-promoteur et d'autre part, de sa rigueur scientifique, son esprit critique, et sa disponibilité nous ont été d'une aide inestimable. On le remercie vivement pour ses précieux conseils et encouragements.

Un grand merci à ceux qui ont consacré leurs vies pour notre éducation, et notre réussite, nos très chers parents, vous êtes la source de l'amour, la tendresse, le courage et l'espoir. On vous sera éternellement reconnaissant d'avoir su nous donner les moyens d'arriver jusqu'ici.

Merci à tous ceux qui comptent, familles et amis, pour leur soutien sans faille. Sans votre soutien, tout ceci n'aura jamais pu aboutir.

Nous adressons nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
---------------------------	---

CHAPITRE 1 : LES REJETS CONTENANT CR VI ET COLORANTS ET LEURS TRAITEMENTS

1.1 Introduction	3
1.2 Le chrome VI	3
1.2.1 Origine à l'état naturel	3
1.2.2 Origine anthropique	3
1.2.3 Propriétés	4
1.2.5 Effets de chrome	5
1.3 Les colorants	6
1.3.1 Origine des colorants	6
1.3.2 Impacts environnementaux	7
1.4 Méthodes de traitements des colorants et du Cr VI.....	7
1.4.1 Méthodes de traitement des colorants.....	7
1.4.2 Les procédés d'élimination du chrome VI.....	11

CHAPITRE 2 : METHODES ELECTROCHIMIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

2.1 Introduction.....	13
2.2 Coagulation-Floculation	13
2.3 Electrocoagulation.....	13
2.3.1 Origine et évolution d'électrocoagulation.....	13
2.3.2 Théorie de l'électrocoagulation (EC)	14
2.3.3 Principe du procédé d'électrocoagulation.....	15
2.3.4 Réactions aux électrodes.....	16
2.3.5 Principales lois régissant l'électrocoagulation	18
2.3.6 Paramètres influençant l'électrocoagulation	19
2.3.7 Les différents types de connexions électriques	21
2.3.8 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation	22
2.4. Electroflottation.....	24
2.4.1 Notion de la flottation	24
2.4.2 Mécanisme de la flottation.....	24
2.4.3 Différentes techniques de flottation.....	24
2.4.4 Principe de l'électroflottation.....	25

2.4.5 Facteurs influençant l'électroflottation.....	26
2.4.6 Avantages et inconvénients du procédé de l'électroflottation.....	28
2.5 Etudes faites sur l'électrocoagulation.....	29

CHAPITRE 3 : SYNTHESSES BIBLIOGRAPHIQUES

Synthèses bibliographiques.....	31
Conclusion générale	42
Références bibliographiques	45

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	16
Figure 2.2 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'Aluminium.....	18
Figure 2.3 : Les différentes connexions des électrodes.....	22
Figure 2.4 : Schéma du principe de l'électroflottation.....	25
Figure 3.1 : système de traitement combiné à l'électrocoagulation (EC) et à l'électroflottation (EF) en laboratoire.....	31
Figure 3.2 : Evolution de pourcentage d'élimination de la couleur et de la turbidité en fonction du temps de séjour	31
Figure 3.3 : Évolution du fluorure, des SDS, des concentrations d'ammoniac, de la turbidité et du pH par rapport au temps pendant le traitement combiné	32
Figure 3.4 : Installation expérimentale. Mode de décharge : installation d'électrocoagulation	34
Figure 3.5 : Installation expérimentale : (a) cellule d'électrocoagulation (1 : cellule d'électroflottation	35
Figure 3.6 : Effet du pH initial sur (a) l'élimination du Cr (VI) et (b) l'élimination du fluorure	36
Figure 3.7 : électrocoagulation electroflottation combinées	37
Figure 3.8 : Suppression du DCH en fonction de la concentration initiale de DCH (A) et de L'espace entre les électrodes (B).....	37
Figure 3.9 : L'évolution de l'élimination de la turbidité en fonction du pH	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :Divers propriétés physiques du chrome	4
Tableau 2 :Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de production.....	24
Tableau 3 : la synthèse bibliographique	39

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A : Ampère

BDD : diamant dopé au bore

Ce : concentration de l'électrolyte

CMP : polissage mécanique chimique

COT : carbone organique totale

DBO : Demande biologique en oxygène

DBO5 : demande biochimique en oxygène

DC : Densité de courant

DCH : hyclate de doxycycline

DCO : demande chimique en oxygène

DSA : anode dimensionnellement stable

EC : électrocoagulation

ED : Eléctrodesinfection

EF : electroflottation

EC/EF : électrocoagulation-électroflottation

EO : électro-oxydation

F : faraday

I EC : intensité de courant d'électrocoagulation

I EF : intensité de courant d'électroflottation

MOF : matières en suspensions

pH₀ : pH initial

POA : procédés d'oxydation avancé

S : seconde

SDS : dodécylsulfate de sodium

SS : acier inoxydable

t_{EC} : le temps d'électrocoagulation

t_{EF} : le temps d'électroflottation

µm : micromètre

INTRODUCTION

Ce dernier siècle, l'industrie reste responsable de la presque totalité des rejets toxiques dans le milieu naturel. Le problème est d'ailleurs mondial et beaucoup plus grave encore dans les pays pauvres. C'est pour cela qu'il existe des filières d'élimination spécialisées, auxquelles toute entreprise a l'obligation de confier ses déchets solides ou liquides, dangereux pour l'eau et l'environnement.

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que cela soit en textile et tannerie pour colorer tissus et cuirs, ou bien en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, ou encore en papeteries, traitement de surface, fabrication d'encres et de peintures...etc . La production de colorants industriels pose de gros problèmes au niveau des traitements d'effluents puisque leurs propriétés les rendent souvent difficiles à dégrader. De plus, les colorants ont des impacts importants sur l'environnement tels que la coloration des eaux usées et le manque d'oxygène pour les êtres vivants. C'est pour cela, on a plusieurs méthodes de traitements classiques : le traitement biologique (aérobie et anaérobie) et le traitement physico-chimique (adsorption, coagulation/floculation, précipitation chimique, filtration sur membrane, procédés d'oxydation avancés, échange d'ions...etc).

Par ailleurs, les métaux lourds qui sont des micropolluants constituent un préjudice considérable à l'environnement par leurs effets très toxiques. Le chrome est l'une des matières les plus stratégiques et critiques du monde. En effet, les composés du chrome sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles : le domaine de la galvanoplastie et la tannerie, les peintures, la conservation de bois et principalement dans les traitements de surface et l'inhibition de la corrosion [1,2]. Les effluents chargés en chrome de ces industries doivent être impérativement traités avant leur rejet dans l'environnement car ils sont très toxiques. Cependant, il existe des méthodes de traitement comme : la précipitation chimique, l'adsorption et le traitement biologique.

Les méthodes classiques de traitement citées précédemment sont limitées, par conséquent beaucoup de chercheurs se sont intéressés aux méthodes électrochimiques qui se sont avérées comme des techniques prometteuses vu les avantages qu'elles présentent en termes de simplicité, efficacité et coût [1]. L'électrocoagulation est une technique qui a été utilisé

efficacement pour le traitement de divers polluants contenus dans des effluents industriels variés tels que les métaux lourds, les composés minéraux, les composés organiques, les hydrocarbures, les huiles et les graisses [3]. Plusieurs études ont été faites pour l'élimination des colorants par électrocoagulation, K.Charoenlarp et W.Choyphan [4] ont étudié la décoloration des eaux usées par EC et les résultats obtenus ont permis d'atteindre un pourcentage d'élimination de 96,05% pour un temps de contact de 180min.

Plusieurs études ont été faites pour l'élimination de chrome VI par électrocoagulation, Olmez et al [5] ont étudié l'élimination de Cr VI par EC et les résultats obtenus ont permis d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un pH = 11 avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl 33,6 mM et un temps de contact de 70 min.

L'électroflottation est aussi une étape très importante. En effet, c'est le procédé qui assure la clarification pour la réutilisation des eaux usées, pour le lavage par exemple. En outre, l'EF a connu de nombreuses applications dans les différentes industries minérales, papetières, et dans le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et les matières fines en suspensions, et principalement dans l'élimination des solides, des macromolécules, des fibres, des ions et d'autres matières [6,7].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination de deux micropolluants organiques et inorganiques qui sont respectivement le colorant et le chrome VI par combinaison d'électrocoagulation et électroflottation, en fonction de différents paramètres opératoires : intensité de courant, pH et la concentration initiale de la solution, un accent sera mis sur l'effet de la nature des anodes dans le réacteur d'électrocoagulation.

Le manuscrit présenté ici comporte 3 chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique traitant des généralités concernant les rejets contenant le chrome VI et les colorants, leurs impacts sur la santé et l'environnement, ainsi que leurs méthodes classiques de traitement.
- Le deuxième chapitre sera une étude bibliographique sur les méthodes électrochimiques de traitement, à savoir l'électrocoagulation (EC) et électroflottation (EF).
- Le troisième chapitre sera une synthèse bibliographique sur EC/EF combinés.

CHAPITRE 1 : LES REJETS CONTENANT CR VI ET COLORANTS ET LEURS TRAITEMENTS

1.1 Introduction

Ce chapitre vise à présenter les rejets contenant le chrome hexavalent et les colorants, leurs origines, leurs impacts environnementaux, sur la santé et sur les êtres vivants ainsi que les différentes méthodes classiques de leurs traitements, à savoir le traitement biologique et le traitement physico-chimique .

1.2 Le chrome VI

1.2.1 Origine à l'état naturel

Le chrome, un élément métallique, ne se trouve pas à l'état natif. Le principal minerai de chrome est la chromite (FeCr_2O_4). Il est rangé au dixième rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre. La concentration du chrome se produit naturellement dans le sol minéral de la terre et s'étend d'environ 1 à 2000 mg de chrome/kg de sol aux Etats-Unis avec une moyenne de 200 mg/kg dans le monde entier. Le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La forme hexavalente est la plupart du temps introduite dans l'environnement par les activités anthropiques. Le chrome métallique ou chrome élémentaire, Cr(0) se produit rarement naturellement [8].

1.2.2 Origine anthropique

Les minerais de chrome ont trois domaines d'application : ·

- Industries métallurgiques :

Le ferrochrome est un alliage servant à la production d'aciers inoxydables et réfractaires. Il est utilisé en milieu corrodant, comme pour le matériel pétrochimique et en milieu à température élevée, comme les turbines et les fours et dans les articles de consommation (coutellerie et moulures décoratives). L'industrie de l'automobile est l'un des principaux utilisateurs d'alliages de chrome.

- Industrie des pierres réfractaires :

Les minerais de chromite servent à la fabrication de matériaux réfractaires, comme les briques et les mortiers, le ciment Portland et les verres.

- Industrie chimique :

Il est utilisé dans des ateliers de traitements de surfaces métalliques. Les agents anticorrosion (passivation chromique) ont pour principe l'ajout de composés de Cr(VI), sous forme de bichromate dans les eaux de circuit fermé (eaux de refroidissement, radiateur automobile). Aussi, le chrome est utilisé dans la composition de certains engrais phosphatés, dans les résidus de laboratoire, la préservation du bois, la photographie, la fabrication de pigments, industrie textile, électrodeposition et galvanoplastie [8].

1.2.3 Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau [9].

Tableau 1.1 : Divers propriétés physiques du chrome[9]

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13,1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1 875°C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹

1.2.4 Toxicité du chrome

Les formes trivalente (Cr (III)) et hexavalente (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente diverses conséquences sur la santé, sur la faune et la flore. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel. Les composés hexavalents du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [10].

1.2.5 Effets de chrome

A. Effets biologiques de Chrome

Il existe dans la nature un équilibre subtil entre les quantités d'oligo-éléments indispensables au fonctionnement des organismes vivants, et celles qui induisent une perturbation de leur fonctionnement. Tout organisme vivant a besoin pour se développer de quantités minimales de certains éléments (Fe, Mg, Ca, Co, Mn, Ni, Zn, Cr. . . .). Ceux-ci interviennent à tous les niveaux des réactions métaboliques, comme cofacteurs enzymatiques ou parties actives des réactions biochimiques (oxydoréduction, hydrolyse, hydratation, condensation . . .). Lorsqu'ils sont en excès, ces mêmes métaux exercent leurs effets toxiques essentiellement par inhibition catalytique ou par dénaturation enzymatique.

Les composés du Chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents. Les Chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles [11].

B. Effets de Chrome sur la santé

La cancérogénité des composés du Chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou en milieu de travail [12].

Une relation entre l'exposition au Chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre, ces propriétés cancérigènes, le Chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [12].

Le Chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol) peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entraîner la contamination de l'homme [13].

Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et de fécondité [13]. En 1987, dans un village de Chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décès élevé, dû à l'eau potable qui contenait des concentrations élevées en Chrome hexavalent. Des affections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et des saignements du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalés chez des travailleurs exposés à des concentrations de Chrome hexavalent de seulement 2 à 20 μ/m^3 [14].

C. Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au Chrome trivalent et hexavalent.

Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le Chrome hexavalent se révèle plus toxique quel que soit l'espèce considéré. Il traverse rapidement les bronchies et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes [14].

1.3 Les colorants

1.3.1 Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements... etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été

stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [15].

1.3.2 Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [16].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [16].

1.4 Méthodes de traitements des colorants et du Cr VI

1.4.1 Méthodes de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Dans les paragraphes suivants, seuls les

procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants [17].

A. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [18].

➤ Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [19]. Cependant, des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [20].

➤ Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas toujours accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [19].

B. Traitements physico-chimiques

➤ Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [21]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [22].

➤ Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [23]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [10].

➤ Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après Taylor et Jacobs[24], parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon Calabro et al [25], l'osmose inverse reste la plus répandue. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [26]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en

suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [10]. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [27].

➤ **Procédés d'oxydation avancés**

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C). D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène.

Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ [28]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique etc. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques [29].

I.4.2 Les procédés d'élimination du chrome VI

Il existe plusieurs procédés de traitement des effluents chargés en Cr (VI), parmi eux nous citons : la précipitation chimique, le traitement biologique, l'adsorption, l'échange d'ions, l'électrocoagulation, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires, etc.

➤ Précipitation chimique

La précipitation chimique est le procédé le plus communément utilisé pour réduire la teneur en métaux lourds des effluents. Bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du pH autour de la neutralité, le chrome(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en chrome(III) est donc nécessaire et est en général effectuée par addition du dioxyde de soufre gazeux (SO₂) à pH bas ou par ajout de bisulfite de sodium (NaHSO₃) ou métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅) [30].

➤ Traitement biologique

Plusieurs matériaux biologiques comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, les coquilles, la canne à sucre et divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités à adsorber le chrome [30].

➤ Adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer sur leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Le chitosane, a été également utilisé pour l'élimination du chrome(VI) à partir des eaux usées [31-32], il est montré que le chrome(VI) est adsorbé sur la surface du chitosane à 92,9% à un pH de 3 avec 13 g.L⁻¹ flocons chitosane à partir d'une solution de concentration initiale de 30mg.L⁻¹ en chrome (VI)[33].

Wu et al [34] ont décrit l'adsorption chrome VI à partir d'une solution aqueuse par le graphène modifié par le bromium de cetyltriméthylammonium. Ils ont examiné l'effet du pH et de la température. La capacité de fixation était de 21,57mg/g. Les paramètres thermodynamiques (l'énergie libre, l'enthalpie) sont aussi discutés et les résultats démontrent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

➤ **Echange d'ions**

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles échangeables avec d'autres ions provenant de la solution à traiter. Les résines cationiques sont les plus utilisées pour récupérer le Cr(III) et les résines anioniques pour récupérer le Cr(VI). Dans cette technique, le chrome est récupérable par régénération des résines [35].

CHAPITRE 2 : METHODES ELECTROCHIMIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

2.1 Introduction

Ce chapitre a comme objectif de présenter les méthodes électrochimiques de traitement des effluents à savoir l'électrocoagulation (EC) et l'électroflottation (EF), leurs principes, leurs réactions des électrodes, leurs paramètres influençant ces deux procédés, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

2.2 Coagulation-Floculation

Le procédé de coagulation-floculation est un traitement primaire qui permet de débarrasser les eaux usées des impuretés qu'elles contiennent. La coagulation-floculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer toute une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. La coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases [36].

2.3 Electrocoagulation

2.3.1 Origine et évolution d'électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis.

Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique [37].

En 1940, Moreno et al.[38] décrivait un « coagulateur électronique » qui consistait à faire dissoudre une anode en aluminium pour ensuite former avec les hydroxydes produits à la cathode, des hydroxydes d'aluminium qui flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspensions et purifient l'eau.

Un procédé similaire a été développé en Grande Bretagne pour traiter les eaux de rivière par des électrodes de fer [3]. L'EC a été utilisée pendant toutes ces années sans véritablement connaître un succès et sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée sur divers polluants. Il est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr et As ; les métaux tels que Mn, Cu, Zn, Ni, Al, Fe, Sn, Mg, Se, Mo, Ca et Pt ; également des anions tels que CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- et Cl^- ; les non métaux tels que le phosphore et des composés organiques[3]. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), du Carbone Organique Total(COT), des Matières En Suspension (MES), des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses ; beaucoup d'autres effluents industriels variés ont été épurés avec succès[40].

2.3.2 Théorie de l'électrocoagulation (EC)

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (solubles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eaux.

Trois étapes successives principales sont impliquées durant L'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode soluble.
- Déstabilisations des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode soluble.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode soluble.

Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.

- Formation du floc : le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux[37].

2.3.3 Principe du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La figure suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium [39]. Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [39].

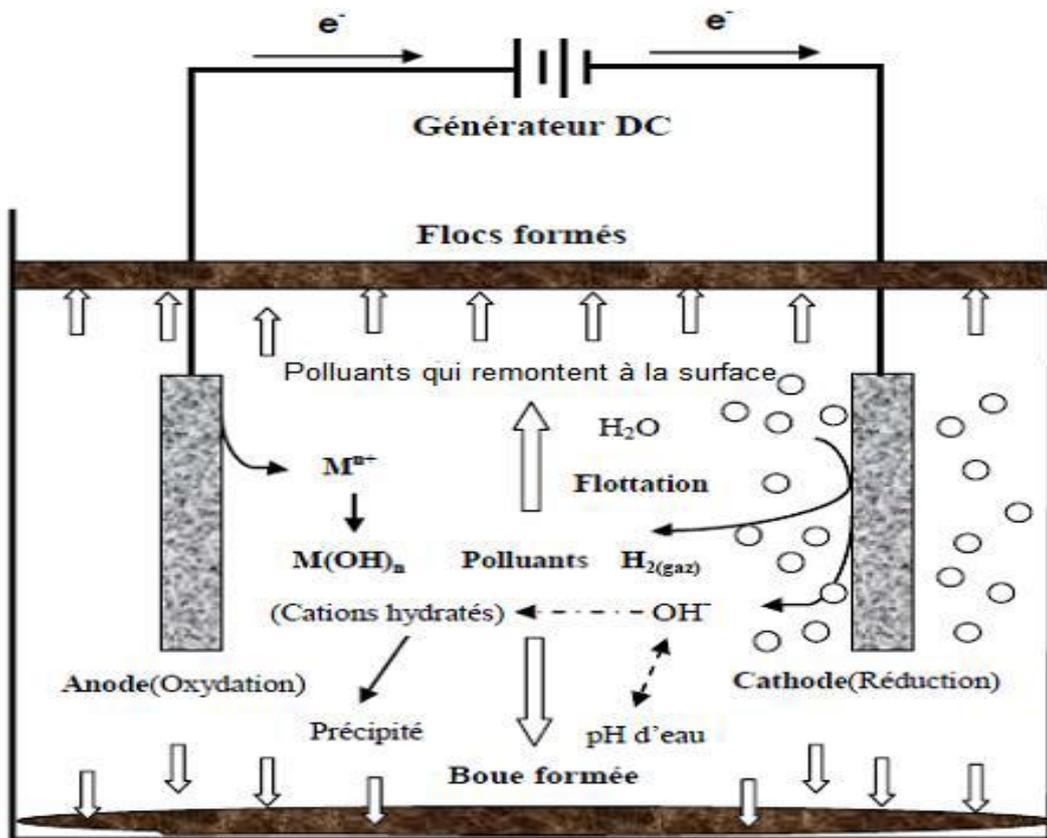


Figure 2.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation[41]

2.3.4 Réactions aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes [41]. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes :

A. Electrodes en Aluminium

➤ A l'anode

On a l'oxydation du métal qui va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



En général, c'est la seule réaction anodique considérée. Si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau.

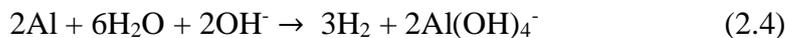


➤ **A la cathode**

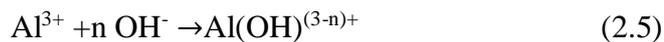
Si la solution est exempte d'espèces susceptibles de se réduire, la principale réaction est la réduction de l'eau qui provoque la formation du gaz hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées [40,42].



Si l'aluminium est le matériau cathodique considéré, la production d'ions OH^- sur la cathode provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH.



L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espace majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas d'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [42]. Ce sont ces espèces qui jouent le rôle de coagulant en neutralisant les charges négatives à la surface des colloïdales, et conduisent à la formation de précipité, puis de floc facilement éliminables [40].

On peut distinguer :

- Les monocomplexes : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les polycomplexes : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3
- Les polymères $n\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ [39].

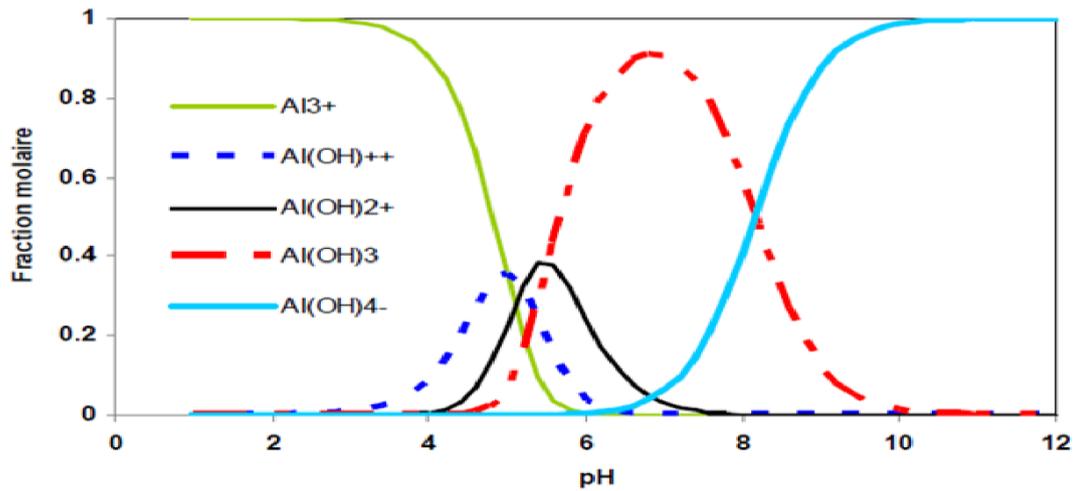


Figure 2.2 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'Aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) [41]

B. Electrodes en Fer

A l'anode

Le fer se dissout suivant la réaction suivante :



➤ A la cathode

Sous conditions acides, la réduction de l'eau est la suivante :



Sous conditions basiques, elle prend la forme suivante :



Ou :



2.3.5 Principales lois régissant l'électrocoagulation

A. Lois de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal.
- A la cathode, la réduction de l'eau, il est possible de déterminer la masse de métal dissoute pendant une durée d'électrolyse [1].

A un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (2.10)$$

Avec :

m : masse du métal dissous (g).

I : intensité de courant imposé (A).

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

t : la durée de l'électrolyse (s)

2.3.6 Paramètres influençant l'électrocoagulation

a- Le pH

Le pH initial de l'eau à traiter est considéré parmi les facteurs opérationnels qui peut avoir une grande influence sur la qualité du traitement, puisque celui-ci influence la stabilité des différentes espèces hydroxydes formées. L'effet du pH est profondément lié à la nature du polluant à éliminer ainsi que de l'électrode utilisée. Toutefois, Golder et al. [43] ont montré que les pH acides favorisent la réduction de Cr(VI) en Cr(III) par les ions ferreux générés par EC-Fe.

Selon Adhoum et al. [44] en étudiant l'élimination d'un mélange de métaux lourds constitué de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr(VI) issus d'unité de traitement de surface par électrocoagulation, en utilisant des électrodes en aluminium avec des concentrations initiales de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ chacune, et en faisant varier le pH initial de 2 à 10. Les auteurs ont remarqué que le taux d'élimination de cuivre et zinc à 0,8 A atteint 99.9% d'élimination après 15 min d'électrolyse, par contre le chrome atteint 83,3 % d'élimination quand le pH est maintenu entre 4 et 8. S'il dépasse 8, une chute dramatique dans le rendement est observée. Ceci est due selon les auteurs au

comportement amphotère de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui produit des cations solubles Al^{3+} , quand le pH initial est bas, et en présence d'anions monomériques $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$, quand le pH initial est élevé. Ces espèces solubles sont inutiles pour ce traitement.

b- La conductivité

La conductivité de l'électrolyte a aussi un impact sur le procédé d'EC. Si elle est trop faible, les résistances de l'eau au passage de courant sont fortes, la consommation énergétique est très importante et sa température peut alors fortement augmenter. Le problème de conductivité constitue un inconvénient majeur au fonctionnement d'un procédé d'électrocoagulation [45].

c- La densité de courant

La densité de courant est un paramètre important dans EC, car elle est le seul paramètre opératoire avec lequel on peut contrôler la quantité du métal libéré en solution. Dans ce système, l'espacement entre les électrodes est fixé, et le courant est continu. La densité du courant détermine directement le dosage du coagulant et le taux de génération de bulles et affecte fortement le transfert de masse entre les électrodes. En général, l'augmentation de la densité du courant entraîne une amélioration de l'efficacité du traitement [41]. Dans une étude d'élimination de chrome trivalent issu d'une tannerie par EC, Golder et al [43] a montré que le taux d'élimination du chrome trivalent augmente avec l'augmentation du courant, et pour une concentration initiale de 1000 mg. L^{-1} après 60 minutes d'électrocoagulation, 75.54, 99.94 et 99.98 % de Cr^{3+} a été transféré de la phase liquide à une boue, pour des densités de courants de 16.26, 32.52 et 48.78 mA/cm^2 , respectivement. La concentration maximale limite selon la norme Indienne pour Cr^{3+} (2.0 mg. L^{-1}) est obtenue après 40 et 60 minutes d'électrocoagulation avec des densités de courant de 48.78 et 32.52 mA/cm^2 . Selon l'auteur quand le courant est haut les bulles produites sont intenses et cela facilite le mélangeage et l'élimination, ainsi qu'une dissolution anodique importante est produite et permettant d'aboutir à des rendements élevés.

d- La présence des chlorures

Dans le procédé d'électrocoagulation, les chlorures sont souvent ajoutés pour améliorer la conductivité de la solution et pour la dépassivation des anodes. la présence des chlorures contribue à la lutte contre l'effet néfaste des sulfates et carbonates. Selon Shen et al.[46] la présence de ces derniers peut causer la formation de précipités à base de Ca^{2+} et Mg^{2+} sur les électrodes ce qui fait diminuer leur efficacité.

e- Nature des anodes

Le matériau constituant les anodes influence fortement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution. Les études confirment que la performance du matériau anodique est variable et tributaire de la nature du polluant à éliminer. Gao et al. [47] ont trouvé que l'EC est d'usage très courant dans le traitement de Cr(VI), ils ont trouvé que l'usage des électrodes en fer dans le procédé combiné électrocoagulation–électroflottation (EC-EF) est très efficace pour l'élimination du Cr(VI). Mouedhen et al. [48] ont trouvé que, contrairement au fer, les électrodes en aluminium sont insatisfaisantes dans l'élimination du Cr(VI)

Ivonne et al. [49] ont étudié l'élimination des polluants organiques des eaux usées industrielles très complexes par l'aluminium, le fer et les systèmes d'électrocoagulation aluminium + fer , sous des conditions optimales de pH 8 et 45.45 Am^{-2} de densité de courant, ils ont trouvé que le traitement optimal (aluminium + fer) réduit la demande chimique en oxygène (DCO) de 69%, demande biochimique en oxygène (DBO5) de 71% et la couleur de 83%. Ils ont conclu que le fer est plus efficace pour réduire la DCO et la pratique consiste à combiner Al-Fe pour obtenir une efficacité d'élimination de couleurs.

Reza et Hassan [50] ont étudié l'efficacité de EC dans le traitement des eaux usées des papeteries en utilisant différentes combinaisons d'électrodes en Al et en Fe. Ils ont trouvé que Al-Al a un rendement élevé dans l'élimination de la couleur et Fe-Fe est efficace dans l'élimination de la DCO et du phénol. Ils ont conclu qu'il vaut mieux utiliser des anodes hybrides Al-Fe ou Fe-Al.

2.3.7 Les différents types de connexions électriques

On distingue trois modes de connexion électrique : le mode monopolaire en série, le mode bipolaire en série et le mode monopolaire en parallèle. Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse [37].

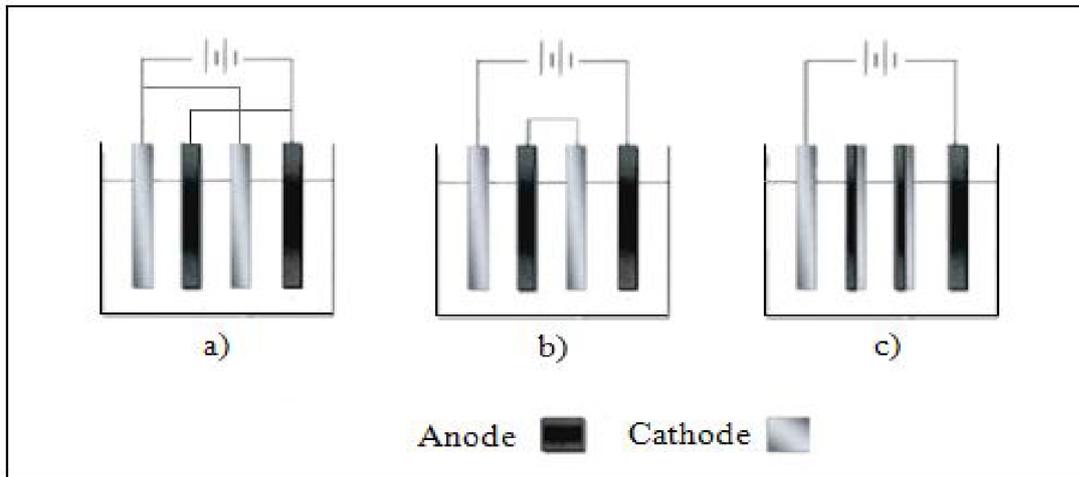


Figure 2.3 : Les différentes connexions des électrodes [37]

- a) Electrodes monopolaires placées en parallèle
- b) Electrodes monopolaires placées en série
- c) Electrodes bipolaires

2.3.8 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

➤ Avantages

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique FeCl_3 .

Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement. La salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval.
- Meilleure efficacité du procédé d'électrocoagulation pour des polluants colloïdaux très fins par rapport à d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.

- Des chercheurs ont obtenu des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- L'importance du champ électrique entre les électrodes, qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée. Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [37].

➤ **Inconvénients**

Les limitations majeures de l'électrocoagulation concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium.

Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode [37].

2.4. Electroflottation

2.4.1 Notion de la flottation

C'est un procédé de séparation solide/liquide ou liquide aqueux/liquide huileux qui consiste à rassembler en surface les matières dont la densité est inférieure, égale ou très légèrement supérieure à celle de l'eau. Dans cette méthode, on utilise de petites bulles de gaz générées au fond de la cuve du liquide à traiter [51].

2.4.2 Mécanisme de la flottation

L'élément clé de l'efficacité de la récupération des particules solides par le procédé de flottation est l'interaction entre les particules et les bulles de gaz dans l'eau [52]. Le phénomène de flottation commence par l'adhérence des particules colloïdales aux bulles de gaz, ensuite les agrégats formés sont entraînés à la surface de la cellule de flottation [52]. Cependant, les principes gouvernant ces interactions restent encore relativement mal connus. En général, la formation d'un agrégat (particule-bulle) stable constitue l'étape principale qui contrôle le taux de flottation. Ce processus se produit en plusieurs étapes :

- Rapprochement de la particule de la bulle de gaz, ensuite la capture de la particule par la bulle.
- Glissement de la particule le long de la surface du film liquide qui sépare la particule et la bulle.
- Formation de trois phases de contact entre la bulle, la particule et le fluide.
- Formation d'agrégats stables qui sont ensuite transportés à la surface par flottation [52].

2.4.3 Différentes techniques de flottation

Les systèmes de flottation diffèrent essentiellement par le moyen de production des bulles et de leurs dimensions qui conditionnent l'efficacité d'une clarification par flottation [52].

Tableau 2.1: Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de production [52]

Technique de flottation	Système de production des bulles	Diamètre des bulles (μm)
Electroflottation (EF)	Electrolyse des solutions diluées(bulles de H_2 et O_2)	20-40
Aéroflottation (AF)	Réduction en pression de l'air supersaturé à haute pression	10-100
Flottation par insufflation d'air	Aération de la pulpe par plaque poreuse.	1000
Flottation à air induit	Agitation mécanique et injection d'air.	700-1500

2.4.4 Principe de l'électroflottation

L'électroflottation est une technique de séparation solide-liquide, basée sur la production de bulles de gaz générées par l'électrolyse de l'eau. Pendant leur mouvement ascensionnel, les bulles formées au niveau de la cathode (bulles de H_2) et de l'anode (bulles d' O_2), entraînent aussi bien les floes que les fines particules de pollution, en suspension dans l'eau, vers le haut du réacteur. Cette montée des floes à la surface de l'eau forme une écume contenant de 9 à 12 % de solides, soutenue par les bulles de gaz, sous laquelle reste le liquide clair [52,36].

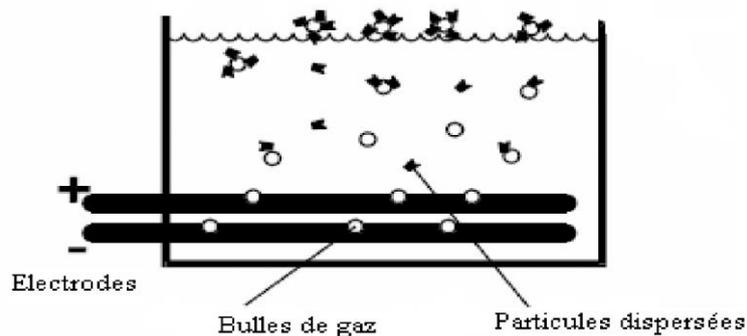


Figure 2.4: Schéma du principe de l'électroflottation [41]

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales. L'efficacité de la technique d'EF dépend du flux et de la dimension des micro-bulles qui sont produites pendant l'électrolyse de l'eau. Plusieurs paramètres gouvernent la génération électrolytique des bulles de gaz et leur dimension [52].

2.4.5 Facteurs influençant l'électroflottation

Les paramètres qui influent sur l'électroflottation sont la taille des bulles formées, matériaux d'électrode et la conductivité aussi bien que les conditions essentielles de fonctionnement telles que la densité de courant et le pH [53].

a- Le pH

La variation de la taille des bulles dépend aussi bien du pH que de la nature de l'électrode. Les bulles d'hydrogène sont plus fines aux pH neutres, alors que pour les bulles d'oxygène, la taille augmente avec le pH. Dans le cas de la récupération de sphalérite, Lerena et al.[54], en utilisant une solution tampon, ont montré que le pH optimal se situe entre 3 et 4. Dans cette gamme, les bulles d'hydrogène sont plus fines et de l'ordre 16 μm . L'augmentation ou la diminution du pH en dehors de cette gamme conduit à une augmentation de la taille des bulles d'hydrogène. A pH 6, la moyenne de la taille des bulles est de 27 μm , alors qu'elle est de 23 μm à pH 2.

b- Densité de courant

La densité de courant affecte l'efficacité de la récupération en agissant notamment sur la taille et le flux des bulles. Une baisse du diamètre des bulles de gaz a été constatée lors de l'augmentation de la densité de courant [41]. Dans une étude de séparation d'un mélange huile-eau par électroflottation, Hosny [55] a montré que le taux d'élimination de l'huile augmente avec l'augmentation du courant. Une valeur de courant optimale, de l'ordre de 1,2 A, a été enregistrée avec un maximum de récupération de 65,4%. Augmenter davantage le courant, jusqu'à 3,6A entraîne une baisse du taux d'élimination.

Ketkar et al [56] ont étudié l'EF des particules fines de minerai de quartz et ils ont remarqué une amélioration de la récupération avec l'augmentation de la densité de courant. Pour une taille

donnée de particule, cette amélioration peut être attribuée aux flux de gaz croissant et aux diamètres de bulles obtenues à des courants élevés.

c- Nature des électrodes et leur état de surface

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électroflottation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes joue un rôle essentiel sur l'efficacité du procédé. Parmi les anodes les plus courantes on trouve le graphite et l'oxyde de plomb qui sont disponibles et à faible coût, mais désavantagées à la fois par une surtension de dégagement d'oxygène élevée et une faible durée de service. En plus, pour les anodes en oxyde de plomb la libération inévitable dans la solution de Pb^{2+} , ion très toxique, constitue un inconvénient majeur. Par ailleurs, l'utilisation du platine ou encore des grilles plaquées platine comme matériau anodique est envisageable. Cependant, leur coût très élevé rend leur emploi à l'échelle industrielle très limité [36].

Les anodes DSA type Ti/RuO_2 (électrodes de titane recouvertes d'oxyde de ruthénium) ont l'avantage de présenter une surtension relativement basse de dégagement d'oxygène, et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à 45 μm . Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF. Ces dernières années, les anodes DSA type Ti/RuO_2 ont été remplacées par celles du type $Ti/IrOx$. Ceci a multiplié leur durée de service d'environ vingt fois.

L'état de surface et en particulier sa rugosité, affecte également la taille des bulles. Dans leur étude sur l'élimination des particules fines de quartz, Ketkar et al.[56] ont montré qu'une cathode plane polie en acier inoxydable donne des bulles d'hydrogène plus fines par rapport à celles obtenues par des cathodes en forme de toile[36].

d- Influence de la distance inter-électrode

Les valeurs de la distance inter-électrode ont été choisies pour des raisons pratiques, en effet des distances inférieures à 1 cm sont difficiles à réaliser à l'échelle industrielle et aussi pour éviter les courts circuits.

Plus la distance inter-électrode est grande plus le temps nécessaire pour atteindre la norme devient important. Avec l'augmentation de la distance inter-électrode, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes [36].

e- Influence de temps de séjour

Au niveau du temps de séjour, l'électroflottation en elle-même peut être courte, le temps de contact doit être compris entre 5 et 40 minutes afin que la séparation soit effective [36].

f- Influence de la salinité

Afin de diminuer la résistivité de l'effluent à traiter et ainsi diminuer la consommation énergétique pour une même production d'agent de coagulation, il peut être souhaitable d'ajouter un électrolyte type NaCl. La quantité de sel ajoutée varie selon les publications entre 5 et 30 g/L. Cependant, l'amélioration des résultats dépendant peu de la quantité ajoutée, un ajout de 5 g/L semble suffisant pour avoir un traitement de bonne qualité [36].

g- Influence de la température

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension inter-faciale, ce qui intensifie le processus de séparation [36].

2.4.6 Avantages et inconvénients du procédé de l'électroflottation

➤ Avantages

L'EF a trois avantages principaux qui la distinguent des autres techniques de flottation :

- Les bulles de gaz dispersées formées de l'électrolyse sont extrêmement fines et uniforme avec le diamètre moyen de bulle autour de 20 μ m, cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles de gaz .
- En variant la densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration des bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles de gaz et les particules.
- La sélection de la surface d'électrodes appropriée et le choix des conditions de la solution permet d'obtenir des résultats de séparation optimaux.

Les autres avantages inclus :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- La technique demande une automatisation poussée, donc économe en personnel.
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à haute température (jusqu'à 100°C) sans perte d'efficacité [57].

➤ Inconvénients

L'électroflottation présente certaines limitations, parmi lesquelles, on peut citer :

- Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.
- L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues est important.
- Carbonatation des cathodes, impose un détartrage périodique.
- Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petites installations, nécessite de les protéger [57].

2.5 Etudes faites sur l'électrocoagulation

L'EC a été largement appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses :

- ❖ **Chen L. Lai, Sheng H. Lin** [58] ont étudié l'électrocoagulation des eaux usées provenant de la fabrication de semi- conducteurs. Ils ont constaté que l'eau polluée par les rejets est caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg.l⁻¹ et une concentration en cuivre de l'ordre de 100mg.l⁻¹ . Les résultats obtenus ont permis d'atteindre 99% d'élimination de cuivre et de 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium
- ❖ **Parama Kalyani et al** [59] ont étudié l'élimination de la couleur et de la DCO dans les eaux usées issues des rejets papeterie par électrocoagulation en utilisant deux types d'électrodes (acier et aluminium). Ils sont arrivés à enregistrer des taux d'abattement de la couleur de 92% et 84% pour l'électrode d'acier et d'aluminium respectivement et des taux d'abattement de la DCO de 95% et 89% pour les mêmes électrodes respectivement.
- ❖ **Shafaei et al** [60] ont étudié l'élimination de manganèse à partir des solutions synthétiques par l'EC à électrodes d'aluminium en variant plusieurs paramètres (pH, densité de courant, temps d'électrolyse, conductivité et la concentration initiale de Mn²⁺). Ils ont constaté ensuite que la concentration du polluant diminue d'environ 99% de la concentration initiale à un pH optimal de 7, une densité de courant de 9.4 mA/cm² et une concentration initiale de Mn²⁺ de 25 mg.l⁻¹.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES

Etudes faites sur le procédé combiné EC/ EF

La combinaison EC/ EF a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses :

A.Dimoglo et al.[61] ont étudié l'électrocoagulation/électroflottation en tant que procédé combiné pour la purification et la réutilisation des eaux usées de la buanderie à l'aide des électrodes en aluminium en fonction des conditions suivantes : le temps de traitement, de la température, du pH et de la densité du courant. Le but de ces travaux est de purifier les eaux usées des buanderies industrielles et de les renvoyer au processus de lavage. L'efficacité du processus de nettoyage selon différentes valeurs des paramètres de fonctionnement du réacteur a été estimée comme : le pourcentage de couleur, de turbidité et d'élimination des agents tensioactifs des eaux usées. À la suite d'études en laboratoire, les valeurs optimales des paramètres de fonctionnement du réacteur à 90 % d'élimination de la contamination étaient les suivantes : Une densité de courant de $5,26 \text{ mA/cm}^2$, une température de 25°C , pH de 5,5 et temps de traitement de 5 minutes. La consommation d'énergie électrique dans ce cas s'élevait à $1,25 \text{ kWh/m}^3$.

L'étude de l'effet de la valeur du pH sur l'élimination des agents tensioactifs, de couleur et de turbidité, a montré qu'à de faibles valeurs de pH ($\text{pH} < 4$), le pourcentage d'enlèvement pour ces composants est inférieur à 75%. Pour atteindre l'élimination de 90% de tensioactif, la couleur et la turbidité des eaux usées selon des paramètres optimisés, la consommation d'électricité a été trouvée comme $1,25 \text{ kW h/m}^3$. Le temps de traitement de la solution est une caractéristique importante du processus d'électrocoagulation, car il est directement lié à la quantité de coagulant produite. L'augmentation du temps de traitement conduit à une augmentation du pourcentage d'enlèvement, et la valeur de 5 minutes est considérée comme optimale et plus économique du point de vue de la consommation d'énergie. L'augmentation de la densité de courant (DC) et du temps de traitement entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination des agents tensioactifs, de la couleur et de la turbidité. Pour le temps de traitement de la solution de 5 minutes, une valeur de DC de $5,26 \text{ mA/cm}^2$ est considérée comme optimale.

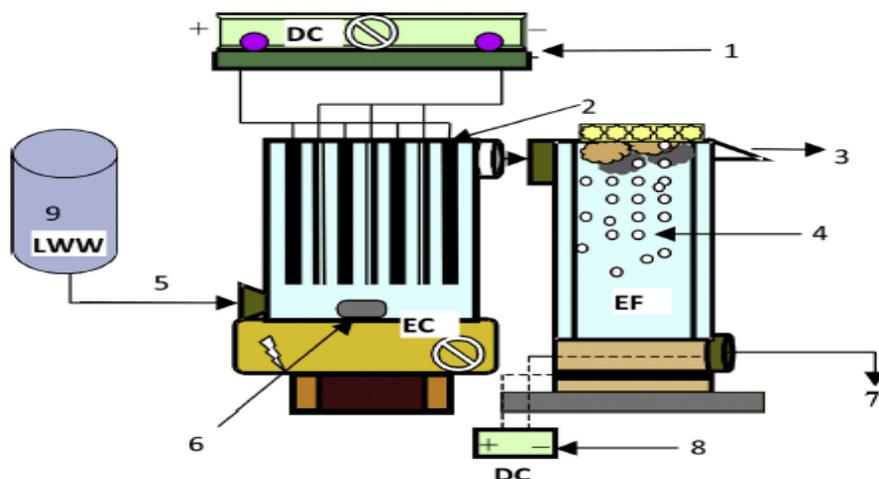


Figure 3.1 : système de traitement combiné à l'électrocoagulation (EC) et à l'électroflotation (EF) en laboratoire . 1-Alimentation DC s'applique à la cellule EC, 2-Cellule EC, 3- une boue flottée , 4-Cellule EF , 5-Entrée LWW , 6- barreau magnétique , 7-LWW purifiée , 8- Alimentation DC s'applique à la cellule EF , 9-Réservoir de boues d'alimentation[61].

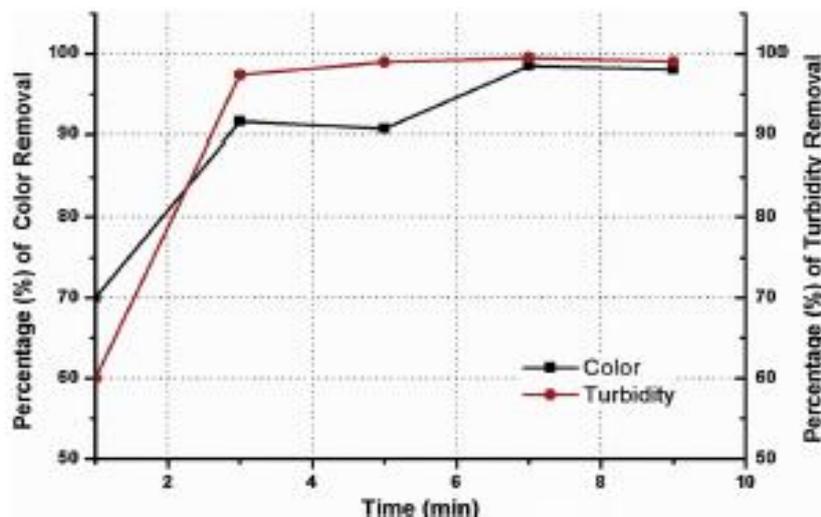


Figure 3.2 : Evolution de pourcentage d'élimination de la couleur et de la turbidité en fonction du temps de séjour[61].

Aoudj et al. [62] ont étudié l'élimination du fluorure, du SDS, de l'ammoniac et de la turbidité des eaux usées semi-conductrices par combinaison EC/EF avec une anode hybride composée de plaques de fer et d'aluminium comme anode soluble afin d'éviter une étape EC supplémentaire. Pour cela, ils ont étudié les effets du matériau anodique, le pH initial, le courant, la nature des anions, la concentration de chlorures et la concentration initiale de polluants en utilisant les conditions opératoires suivantes : $[F^-]_0 = 42 \text{ mg.L}^{-1}$; $[SDS]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[NH_4^+]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; turbidité initiale= $30 \pm 2 \text{ NTU}$; $pH_0 = 7$, $[NaCl] = 0.025 \text{ M}$, $I_{EC} = 500 \text{ mA}$, $t_{EC} = 90 \text{ min}$; $I_{EF} = 150 \text{ mA}$; $t_{EF} = 270 \text{ min}$.

Ils ont trouvé que : les concentrations finales peuvent atteindre respectivement 0,27, 6,23 et 0,22 mg L⁻¹ pour le SDS, le fluorure et l'ammoniac. Ces concentrations sont bien inférieures aux limites de rejet correspondantes. De même, la turbidité finale a été constatée à 4,35 NTU, ce qui est inférieur à 5NTU et l'eau traitée n'a pas besoin d'une filtration supplémentaire avant de se décharger. Les résultats obtenus par ces chercheurs ont montré que :

L'élimination du fluorure et de la turbidité est aussi importante que le rapport Al/Fe est élevé.

L'anode hybride 2Fe-2Al représente un bon compromis en termes de décontamination et de clarification. En effet, l'efficacité du traitement dépend considérablement du rapport Al/Fe dans l'anode EC.

Le pH initial a un effet crucial mais inverse de l'élimination du fluorure et du SDS.

L'augmentation du courant EC entraîne l'élimination du fluorure et des SDS, alors qu'il n'a aucun effet sur l'ammoniac et la turbidité.

Le Chlorure donne la meilleure efficacité d'élimination du fluorure, des SDS et de l'ammoniac

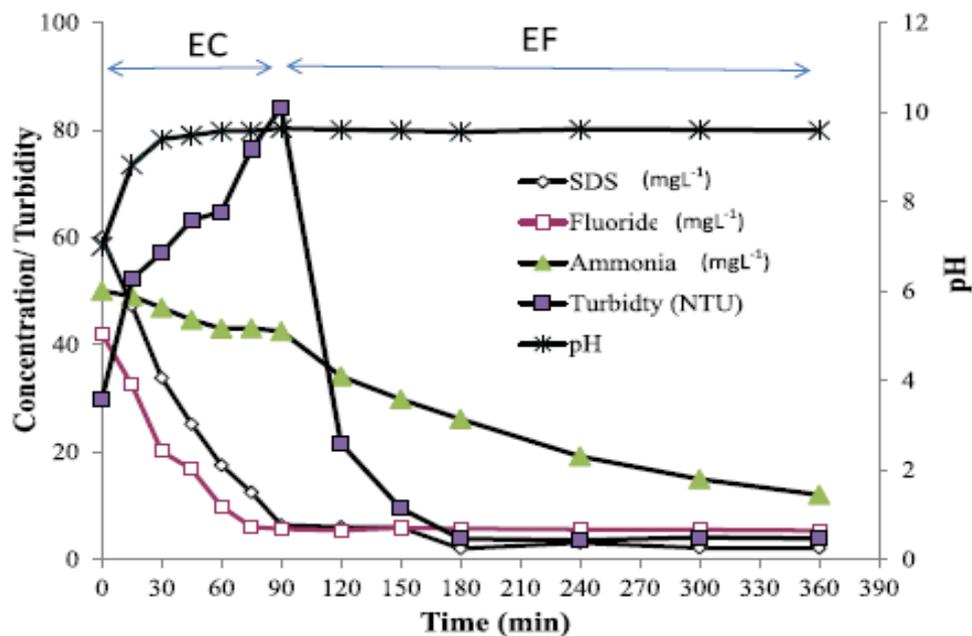


Figure 3.3 : Évolution du fluorure, des SDS, des concentrations d'ammoniac, de la turbidité et du pH par rapport au temps pendant le traitement combiné . [F⁻]₀ = 42 mg.L⁻¹; [SDS]₀ = 60 mg.L⁻¹; [NH₄⁺]₀ = 50 mg.L⁻¹; turbidité initiale= 30 ± 2 NTU; pH₀ =7, [NaCl]= 0.025 M, I_{EC} = 500 mA, t_{EC} = 90 min; I_{EF}=150mA; t_{EF} = 270 min ; anode, 2Al-2Fe[62]

C. Jiménez et al.[63] ont étudié l'efficacité d'un procédé d'électroflottation (EF) pour la séparation des solides formés lors de l'électrocoagulation précédente (EC) de différents types

d'eaux usées. En outre, l'influence de deux coagulants (aluminium et fer) au cours du processus d'électrocoagulation précédent, dans l'efficacité de l'étape de flottation. Ils ont utilisés trois différents types d'eaux usées synthétiques: le kaolin, comme modèle de pollution matière en suspension; le noir d'ériochrome T (EBT), comme modèle de pollution par les matières organiques solubles; et les émulsions d'huile dans l'eau, comme modèle de pollution par émulsion. De plus, un réacteur combiné électrocoagulation-électroflottation (EC-EF) a été conçu en utilisant les conditions opératoires suivantes : pH=4.5, densité de courant = 2.5 mA/cm² , T=25°C , temps de séjour = 25 min. Les résultats obtenus ont montré que :

Lors du traitement des eaux usées avec des polluants solides à haute densité pendant l'électrocoagulation processus (suspensions colloïdales telles que la suspension de kaolin testé), l'élimination des solides formés à l'aide d'un procédé d'électroflottation réduit l'efficacité du processus, car les solides sont mieux séparés de la dispersion coagulée par sédimentation.

Par rapport au fer, l'utilisation des électrodes en aluminium pendant l'électrocoagulation conduit à de meilleurs résultats dans la séparation des gouttelettes d'huile formées pendant le traitement émulsions huile dans l'eau en raison de la faible densité des floccs d'aluminium formés. Pendant le traitement de noir d'ériochrome, des efficacités similaires sont obtenues avec l'aluminium et de fer. Néanmoins, le temps nécessaire pour atteindre un retrait élevé des floccs est beaucoup plus faible lorsque l'aluminium est utilisé comme coagulant.

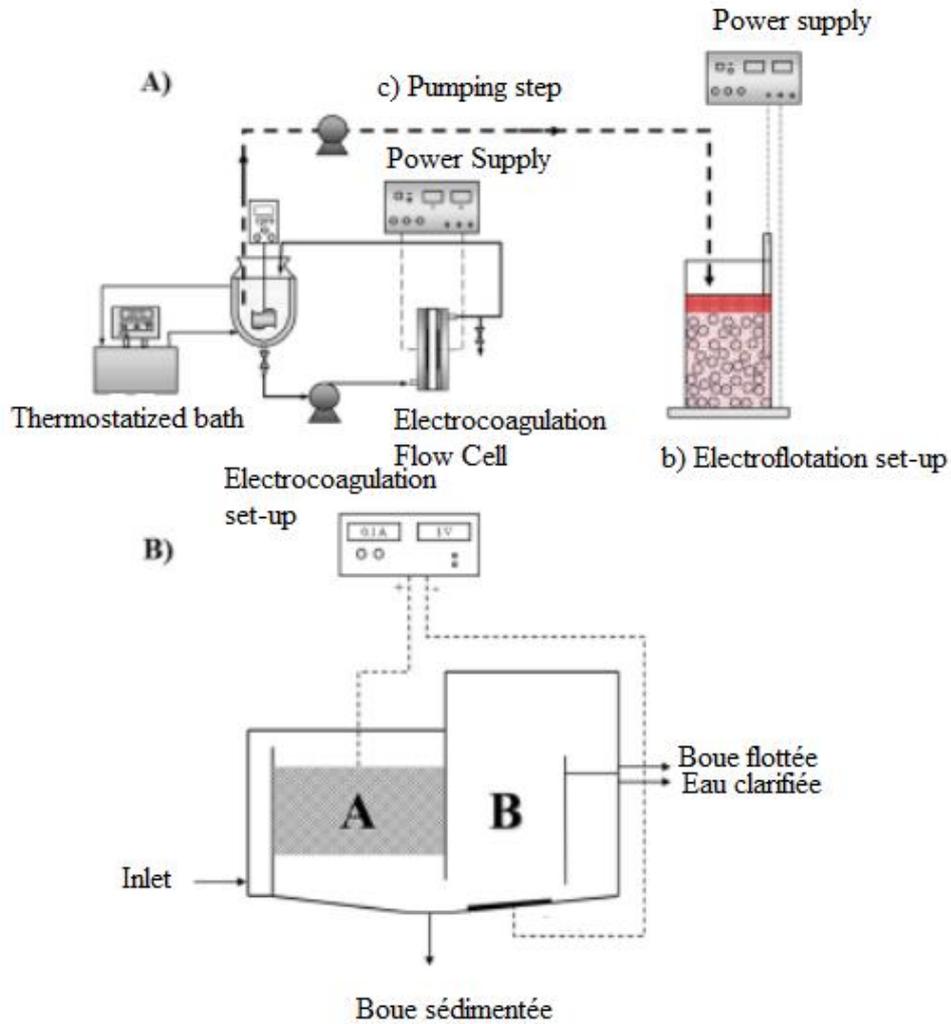


Figure 3.4 : Installation expérimentale. Mode de décharge : installation d'électrocoagulation (a), installation d'électroflotation (b) et étape de pompage après l'électrocoagulation (les eaux usées sont pompées à la configuration d'électroflotation pour enlever les flocons formés) (c). B Configuration expérimentale : zone anodique (A) et zone cathodique (B)[63].

S.Aoudj et al.[64] ont étudié l'élimination simultanée de chrome VI et fluorure des effluents semi-conducteurs acides prétraités par électrocoagulation/ électroflotation. dans leur travail, l'étape EC comprend la réduction intégrée du chrome VI avec coagulation du fluorure, alors que dans l'EF, on a la clarification de la solution. Pour cette étude, ils ont utilisé les conditions suivantes : $[F^-]_0 = 42 \text{ mg/L}$; $[Cr(VI)]_0 = 50 \text{ mg/L}$; Turbidité initiale = 25NTU; $pH_0 = 3$, $[NaCl] = 0.025 \text{ M}$, $I_{EC} = 500 \text{ mA}$, $t_{EC} = 90 \text{ min}$; $I_{EF} = 150 \text{ mA}$; $t_{EF} = 90 \text{ min}$.

La présence de coagulants a permis d'éliminer les solides en suspension présents dans la solution initiale. Les effets du pH initial, de l'intensité du courant, de la nature des anions, de la concentration de chlorure et de la concentration initiale sur l'efficacité du processus EC-EF

utilisant une anode hybride ont été étudiés. Dans des conditions optimales, les concentrations résiduelles de Cr(VI), de fluorure et de turbidité après l'EC-EF ont été trouvées selon les normes nationales du rejet.

L'étude des matériaux anodiques indique que l'efficacité du traitement dépend largement du rapport Al/Fe de l'anode EC. Cette dernière doit être optimisée en fonction de la composition de l'effluent.

L'élimination du fluorure et de la turbidité est élevée pour l'anode en aluminium. L'élimination de Cr (VI) est élevée pour l'anode en fer.

Fe–Al anode hybride effectue mieux que les anodes Fe ou Al classiques en termes d'élimination du Cr (VI), du fluorure et de la turbidité. Anode hybride 2Al–2Fe permet un compromis optimal de l'élimination des polluants.

Les résultats de l'étude des paramètres ont montré que :

La diminution du pH conduit à une augmentation du taux d'élimination du fluorure sauf pour le pH 2,5 où l'élimination est nuisible. La valeur pH=3 semble optimale pour les deux.

De plus ; l'augmentation de l'intensité du courant entraîne une cinétique plus rapide d'élimination du Cr VI et du fluorure.

L'élimination optimale du Cr(VI) et du fluorure a été obtenu avec du chlorure.

L'augmentation de la concentration de NaCl a accéléré l'élimination du Cr VI.

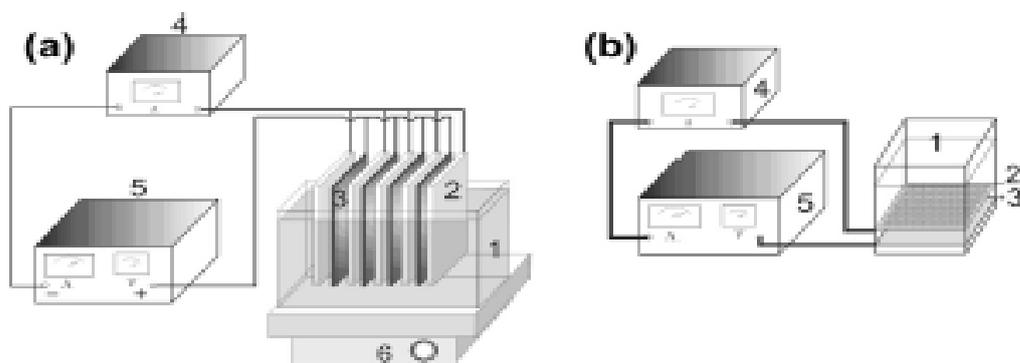


Figure 3.5: Installation expérimentale : (a) cellule d'électrocoagulation 1) : cellule électrolytique ; 2) cathode; 3) anode; 4) ampèremètre; 5) générateur CC et 6) agitateur) et (b) cellule d'électroflottation 1) cellule électrolytique ; 2) cathode ; 3) anode; 4) ampèremètre ; et 5) générateur CC[64].

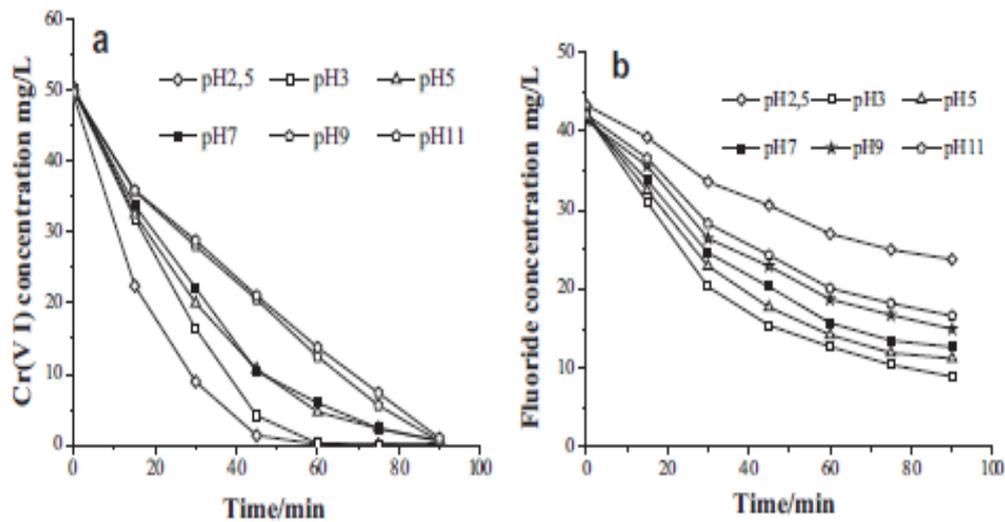


Figure 3.6: Effet du pH initial sur (a) l'élimination du Cr (VI) et (b) l'élimination du fluorure ; $[F^-] = 0,42 \text{ mg/L}$; $[Cr(VI)] = 0,50 \text{ mg/L}$; $[NaCl] = 0,025 \text{ M}$, $I_{EC} = 500 \text{ MA}$ [64] .

S. Zaidi et al .[65] ont étudié un traitement électrochimique impliquant une coagulation et une flottation couplées a été effectué pour l'élimination de l'hyclate de doxycycline (DCH) des effluents pharmaceutiques . Ces expériences ont été effectuées dans un réacteur électrochimique 1.5L contenant des électrodes en aluminium. Ils ont déterminé cette élimination par ce traitement en fonction du pH, du temps d'électrolyse, de l'intensité du courant, l'espace entre les électrodes, du débit et de la concentration de DCH . Ils ont constaté que le retrait du DCH par le processus EC/EF était excellent. Ils ont utilisé les paramètres opératoires suivants : un pH initial de 7 et une intensité de courant : $I = 5.39 \text{ mA.cm}^{-2}$; l'espace entre les électrodes : $d = 1 \text{ cm}$, le débit de DCH : $Q = 52 \text{ mL.min}^{-1}$, la concentration de DCH : $[DCH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$. L'élimination du DCH était inversement proportionnelle à l'espacement entre les électrodes et au débit de circulation en présence de l'électrolyte NaCl de soutien, $[NaCl] = 1 \text{ g.l}^{-1}$. Le retrait du DCH basé sur l'électro-régulation a été optimisé au pH de 7,03 , ce qui a facilité l'élimination de près de 90% en 80 min. Le pH final des solutions électrolytiques a été stabilisé de 7,52 à 7,91. L'élimination du DCH d'environ 96 % était réalisable en ce qui concerne la proportionnalité directe entre l'espacement des électrodes et le temps d'électrolyse. Le processus de traitement de l'EC peut être mieux choisi avec le soutien électrolyte de NaCl car il nécessite moins de consommation d'énergie.

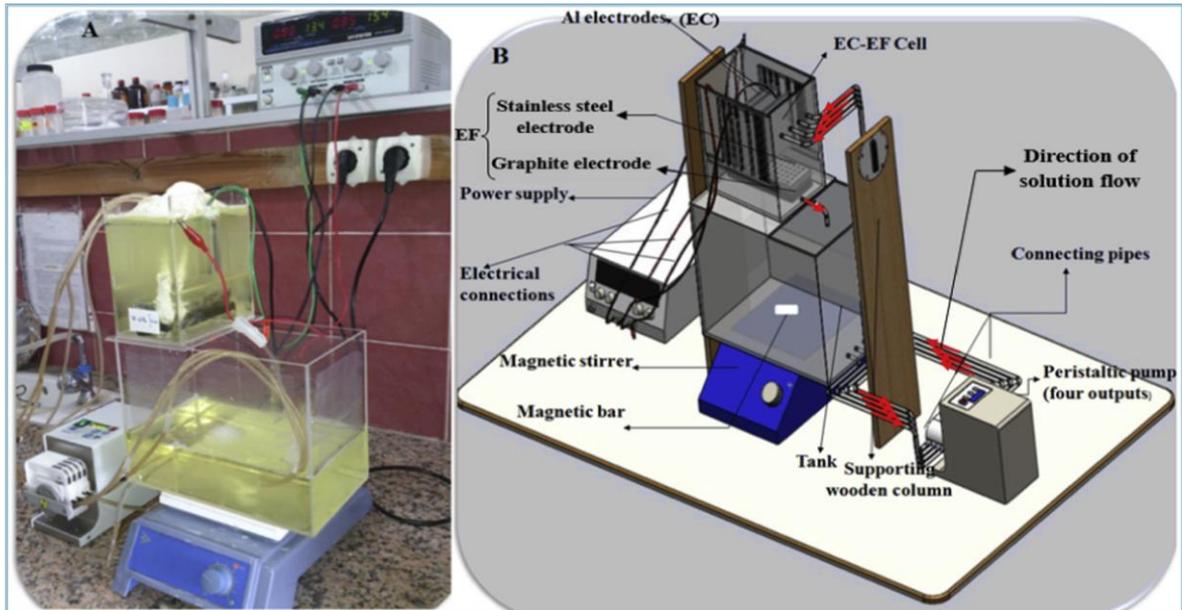


Figure 3.7: électrocoagulation électroflotation combinées[65].

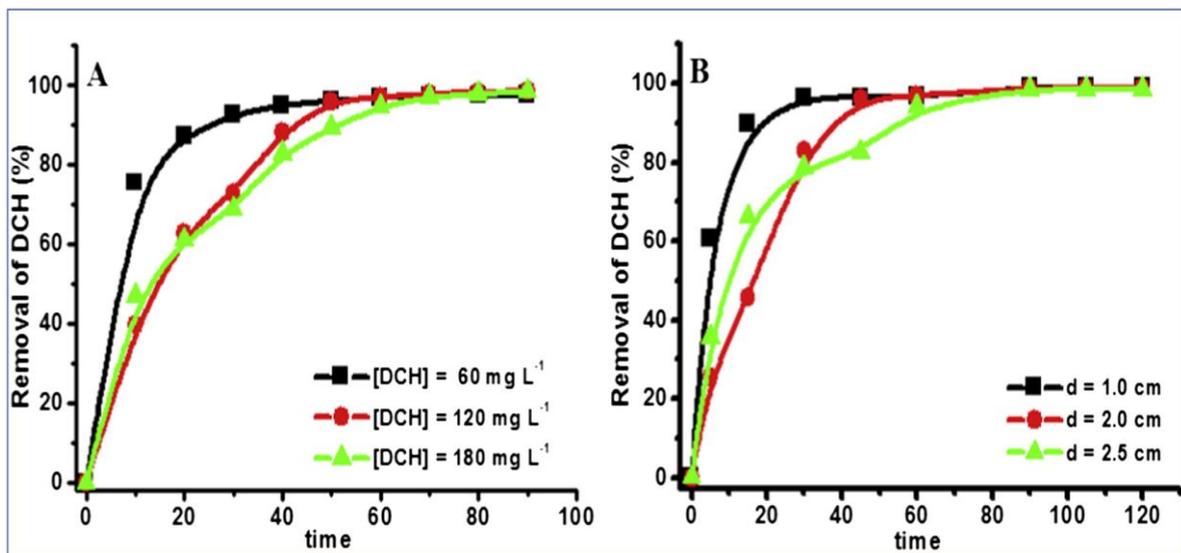


Figure 3.8: Suppression du DCH en fonction de la concentration initiale de DCH (A) et de d (B). Conditions : (A) $\text{pH} = 7$; $\text{CD} = 5.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Q = 52 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$, conductivité = $1.78 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; (B) $\text{pH} = 7$, $[\text{DCH}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CD} = 5.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Q = 52 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conductivité = $1.78 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [65].

Erhan Gengec.[66] a étudié le traitement des eaux usées des usines de carton hautement toxiques par une combinaison d'électrocoagulation et électrooxydation par des électrodes Al en utilisant les différents paramètres opératoires : densité de courant, temps de séjour, pH initial . Les résultats ont montré que l'EC dans des conditions de traitement optimales ($\text{DC} = 7,5$

mA.cm⁻² ; pH = 7,0 et t = 60 min) a une efficacité d'élimination limitée du carbone organique total (COT=17,1%) et de la demande chimique en oxygène (DCO=14,2%), au contraire de la turbidité (98,7%) en utilisant des électrodes en aluminium .

En raison de la faible efficacité d'élimination du COT et de la DCO, un traitement secondaire a été nécessaire et l'effluent électrocoagulé a été soumis à l'électrooxydation (EO) en utilisant une électrode au diamant dopé au bore (BDD) pour étudier l'effet de la densité de courant DC, le temps de séjour, ph initial et concentration de l'électrolyte (Ce). L'efficacité d'élimination du COT (83,7 %) et de la DCO (82,9 %) a été améliorée par l'EO dans les conditions optimales de traitement (CD) : 100 mA/cm², phi=7,2, Ce= 5,0 g/L Na₂SO₄ et t =180 min). En outre, un essai de toxicité a été effectué sur les eaux usées brutes et traitées dans les conditions optimales de fonctionnement. Cette étude a montré que la combinaison d'EC et d'EO présente un potentiel satisfaisant pour de véritables eaux usées industrielles à forte teneur en matières organiques, en solides en suspension et toxiques.

Enfin, les procédés EC et EO ont été utilisés pour traiter les usines de carton. Les conditions optimales du procédé ont été déterminées comme étant 7,5 mA/cm², 7.5 de pH et 60 min pour EC et 100 mA/cm², pH de 7,2, 5,0 g/L Na₂SO₄ et 180 min pour EO. La densité du courant et le temps de fonctionnement ont eu un effet important sur l'efficacité d'élimination des deux systèmes de traitement électrochimique. De plus, les deux procédés ont montré une efficacité d'élimination optimale à un pH neutre. Ainsi, dans les conditions optimales du procédé, l'ajout d'électrolyte pendant l'EO était nécessaire en raison de la diminution de la consommation électrique. Selon les résultats des essais de toxicité, l'électrode Al avec EC a un potentiel important de réduction de la toxicité aigüe dans les eaux usées.

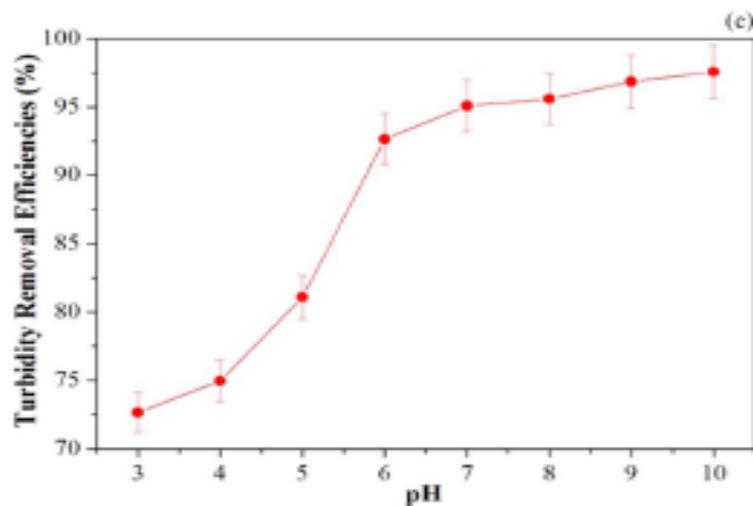


Figure 3.9 : L'évolution de l'élimination de la turbidité en fonction du pH[66].

Javier Llanos et al. [67] ont étudié l'effet des électrodes bipolaires de sur la récupération des eaux usées urbaines par un procédé intégré d'électrodésinfection/électrocoagulation (ED/EC). Le diamant dopé au bore (BDD) a été utilisé comme anode et l'acier inoxydable (SS) comme cathode. Une plaque de fer perforée a été introduite entre l'anode et la cathode pour fonctionner comme une électrode bipolaire.

La cellule combinée ED-EC permet de procéder à l'élimination simultanée du contenu microbien et de la turbidité des eaux usées urbaines. Les résultats montrent que des densités de courant supérieures ou égales à $6,70 \text{ A.m}^{-2}$ permettent une désinfection complète de l'effluent et l'élimination de plus de 90 % de sa turbidité initiale. Enfin, l'influence du matériau de l'électrode bipolaire (fer ou aluminium) a été évaluée. Les résultats indiquent que l'efficacité du processus d'électrodésinfection dépend principalement du matériau anodique et n'est pas influencée par le matériau de l'électrode bipolaire. En revanche, l'élimination de la turbidité est plus efficace lorsque le fer est utilisé comme électrode bipolaire, surtout à faible densité de courant, en raison de la formation d'une couche passive sur l'aluminium qui empêche la dissolution. Un des éléments clés de la cellule, qui affecte fortement l'élimination de la turbidité, est l'électrode bipolaire.

Tableau récapitulatif 3.1 : Les synthèses bibliographiques

Auteurs	Procédé utilisé	Types des effluents	Conditions de travail	Efficacité de traitement	Commentaire
A.Dimoglo et al [61].	EC/ EF Electrodes en AL	Les eaux usées de la buanderie	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Densité de courant $5,26 \text{ mA/cm}^2$ ❖ $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ❖ $\text{pH} = 5$ ❖ $t = 5 \text{ min}$ 	<ul style="list-style-type: none"> -entre 30 à 40 % pour le surfactant -entre 60 % et 70% pour la turbidité et la couleur, respectivement. 	L'augmentation de la densité de courant et du temps de traitement entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination des agents tensioactifs, de la couleur et de la turbidité.
S.Aoudj et al [62].	EC/ EF Electrode Fe/AL	fluorure, du SDS, de l'ammoniac	<ul style="list-style-type: none"> ❖ $[\text{F}^-]_0 = 42 \text{ mg.L}^{-1}$; ❖ $[\text{SDS}]_0 = 60 \text{ mg/L}$ ❖ $[\text{NH}_4^+]_0 = 50 \text{ mg/L}$ ❖ Turbidité initiale = 	<ul style="list-style-type: none"> Turbidité finale = 4.35 NTU $[\text{SDS}]_f = 0.27 \text{ mg.L}^{-1}$ 	l'efficacité du traitement dépend considérablement du rapport Al/Fe dans l'anode EC.

			<ul style="list-style-type: none"> 30 ± 2 NTU ; ❖ pH₀ = 7, ❖ [NaCl] = 0.025 M, ❖ I_{EC} = 500 mA, ❖ t_{EC} = 90 min; ❖ I_{EF} = 150 mA ❖ t_{EF} = 270 min 	[F ⁻] _f = 6.23 mg.L ⁻¹ [NH ⁴⁺] _f = 0.22 mg.L ⁻¹	
C. Jiménez et al [63].	EC/ EF Electrode Fe/AL	Le kaolin, Le noir d'ériochrome (EBT), émulsions d'huile	<ul style="list-style-type: none"> ❖ pH=4.5 ❖ DC= 2.5 mA/cm² ❖ T=25°C ❖ temps de séjour = 25 min. 	Efficace avec émulsions huile et EBT Inefficace avec le kaolin	Pour l'émulsion Huile et EBT, l'électrode en Al est efficace. Pour le kaolin, l'EF n'est pas efficace, donc la sédimentation est suggérée.
S.Aoudj et Al [64].	EC/ EF Electrode Fe/AL	chrome VI et fluorure	<ul style="list-style-type: none"> ❖ [F⁻]₀ = 42 mg/L ❖ [Cr(VI)]₀ = 50 mg/L ❖ Turbidité initiale = 25NTU ; ❖ PH₀ = 3, ❖ [NaCl] = 0.025 M, ❖ I_{EC} = 500 mA ❖ t_{EC} = 90 min ; ❖ I_{EF} = 150 mA ❖ t_{EF} = 90 min. 	Elimination de fluorure efficace avec Al Elimination de chrome hexavalent efficace avec Fe	Anode hybride 2Al-2Fe permet un compromis optimal de l'élimination des polluants.
S. Zaidi et Al [65].	EC/ EF électrodes en aluminium.	l'hyclate de doxycycline (DCH)	<ul style="list-style-type: none"> ❖ I=5.39 mA.cm⁻² ❖ [DCH]₀ = 100 mg L⁻¹ ❖ Q= 52 mLmin⁻¹ ❖ PH=7 ❖ d=1cm ❖ [NaCl] = 1g.l⁻¹ 	L'élimination de près de 90% en 80 min. PH final= 7,52 à 7,91. L'élimination du DCH	Le processus de traitement de l'EC peut être mieux choisi avec le soutien électrolyte de NaCl car il nécessite moins de consommation d'énergie.

				d'environ 96 %	
Erhan Gengec[66].	EC/EO Electrodes Al Eléctrodes BDD	Eaux usées de carton hautement toxiques	Pour EC : ❖ CD=7.5 mA.cm ⁻² ❖ pH=7 ❖ t=60 min Pour EO : ❖ CD=100mA. cm ⁻² ❖ pH=7.2 ❖ CNa ₂ SO ₄ =5 g/l ❖ t=180 min	Eliminati on de : Pour EC : COT=17. 1% DCO=14. 2% Turbidité =98.7% Pour EO : COT=83. 7% DCO=82. 9%	La densité du courant et le temps de fonctionnement ont un effet important sur l'efficacité d'élimination des deux systèmes de traitement électrochimique. Les deux procédés ont montré une efficacité d'élimination optimale à un pH neutre.
Javier al[67].	et EC/ED Electrodes BDD Electrodes acier inoxydable Electrode bipolaire de fer	Eaux usées urbaines	❖ I=6.7 A.m ⁻² ❖ pH=8.05	Elimination de : 90% Turbidité	l'efficacité du processus d'électrodésinfection dépend principalement du matériau anodique et n'est pas influencée par le matériau de l'électrode bipolaire.

CONCLUSION GENERALE

Les rejets industriels contenant les colorants et le chrome hexavalent posent un grand problème pour l'environnement et la santé car ils sont très toxiques et ont des charges polluantes très élevées. Ceci fait de leur traitement une nécessité.

Notre choix est porté sur les techniques électrolytiques vu leurs avantages intéressants. Plusieurs processus physiques et chimiques peuvent simultanément intervenir lors du traitement électrolytique (oxydation anodique, réduction cathodique), précipitation, flottation, etc) les quels contribuent à une meilleure efficacité comparativement aux techniques classiques.

Ce travail a comme objectif principal l'élimination des colorants et du chrome hexavalent par deux procédés électrochimiques combinés à savoir l'électrocoagulation et l'électroflottation réalisés en mode discontinu (batch) avec des électrodes en acier inox(cathode), fer et aluminum (anode) prenant en considération plusieurs paramètres opératoires.

Les travaux réalisés ont mis en évidence l'intérêt de la combinaison des procédés(EC/EF) qui conduisent à une réduction significative des polluants organiques et inorganiques. Les effets des paramètres influençant le procédé ont été évalués. Les conclusions qu'on peut tirer de ces travaux sont :

Le procédé adopté pour le traitement de ce genre d'effluents et dans des conditions bien étudiées est très efficace. D'ailleurs, des taux d'élimination de 90% a été atteint à un temps réduit dans la plupart des travaux. Ce qui représente l'un des avantages majeurs de ce traitement électrochimique.

Il a été montré que le pH et l'intensité de courant sont les facteurs déterminants dans ce processus. En effet, des intensités élevées engendrent un dégagement intense de bulles d'où l'augmentation de la probabilité de leur contact avec les flocs formés et leur entraînement ainsi à la surface de l'effluent, ce qui donne la clarification de la solution.

L'effet de la densité du courant entraine une réduction de temps nécessaire pour un meilleur traitement, cela est expliqué par une élimination des effluents plus importante à forte densité de courant avec un temps plus court.

De plus, les pH initiaux acides (3-4) sont nécessaires pour le traitement. L'évolution du pH au cours du traitement joue un rôle crucial dans la formation des floccs.

Puis, l'ajout des chlorures donne une meilleure efficacité à ce processus car ce dernier va nécessiter moins de consommation d'énergie.

Enfin, il est très intéressant de signaler que la performance du processus EC/EF est influencée par la nature des électrodes, particulièrement, la nature du matériau anodique. En effet, on peut déduire de la bibliographie que généralement l'utilisation d'une anode Fe donne une bonne élimination avec le chrome VI, par contre, l'utilisation d'une anode Al donne une bonne élimination avec le colorant. En plus, on peut postuler que la combinaison Fe/Al peut permettre un compromis optimal de l'élimination des polluants.

Afin d'améliorer les procédés proposés. Nous recommandons principalement dans le cadre des perspectives :

- Optimisation et modélisation des techniques EC/EF.
- Entreprendre les essais EC/EF en mode continu.
- Approfondir les connaissances concernant le comportement des électrodes d'aluminium et de fer en présence des différents anions par les courbes de Tafel et spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Possibilité d'élimination de CrVI et du colorant en présence d'autres espèces organiques et inorganiques par ce type de traitement électrochimique combiné est recommandée à l'échelle de laboratoire pour une éventuelle application à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques :

- [1] K.Merabia «Etude de l'efficacité d'élimination du chrome hexavalent par couplage électrocoagulation-électroflottation», mémoire de magister, USD Blida, 2012
- [2] Lakshmipathiraj,P, Raju, G.B, Basariya,M.R, Parvathya,S and Prabhakar,S
«Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction» Sep.Purif. Technol, 60(2008) 96-102
- [3] I.Zongo, « Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de la tannerie», Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2009
- [4] K.Charoenlarp ,W.Choyphan. «Reuse of dye wastewater through colour removal with electrocoagulation process». Asian Journal on Energy and Environment, (2009) 250-260
- [5] O.Tugba «The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials,(2009) 1371-1378
- [6] Muruganathan,M, Bhaskar, R.G, Prabhaka,S «Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation» Sep.Purif. Technol, 40 (2004) 69-75.
- [7] Alexanddroval L,Nedialkova, T and Nishkov,I «Electroflotation of metal ions in wastewater» Inter.J.Miner.Proce, 41(1994) 285-294
- [8] K.Cheballah , D.Ait Abdesslam «Elimination de chrome hexavalent par des procédés électrochimiques» Projet de fin d'études», 2010
- [9] Alloway B.J. «Heavy metals in soils». Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995)
- [10] K.Chebballah «Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques», thèse de doctorat, 2017
- [11] J. Barnhart «Occurrences, uses, and properties of chromium» Regln. Toxicol .Pharmacol, 26, 3-7, 199
- [12] M. Costa «.Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water» Toxicol, Appl, Pharmacol, 188, 1-5, 2003
- [13] D. Benedetto Dossier SAM. Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole des mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997

- [14] Gouvernement du Canada. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances D'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation: Le chrome et ses composés. Ed. Beauregard. Canada. 1994
- [15] Welham A., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, p140-143.
- [16] S.Bouafia, (2010). «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels», Thèse Université PARIS-EST, p75-101
- [17] Pokhel D., Viraraghavan T,(2004). «Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review», Science of the Total Environment, Vol 333, p37-58.
- [18] Zhenhu H. , Hui.C ., Feng J., Shoujun Y.,(2010). «Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root», Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.
- [19] N.Nait Merzoug. «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques». Mémoire de Magister. 2013-2014
- [20] Lin H F., Ravikrishna R., Valsaraj K T., (2002).Sep. Purif. Technol, Vol 28, P87-102.
- [21] Enriquez R., Pichat P., (2001). Langmuir Vol 17, p6132-6137
- [22] Errais E., (2011) «Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques». Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [23] Lambert S D., Graham N J D., Sollars C J., Fowler G D., (1997) «Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides», Water Sci. Technol, Vol 36, p173-180.
- [24] Taylor J S., Jacobs E P., (1996). «Water treatment membrane processes», New York, McGraw-Hill, Vol 9, p01-09.
- [25] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., (1990). «Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents». Energy and exergy analysis, Desalination, V 78, n° 2, p257-277.
- [26] Van Der Bruggen., Lejon B., Vandecasteele L., (2003). Reuse, «Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes», Environ. Sci. Techn, Vol n°17, p3733-3738.

- [27] Lucas Vaz JI., Boussaoud A., Aït Ichou Y., Petit-Ramel M., (1998). *Analisis*, Vol 26, p 83-87
- [28] Buxton G V., Grennstock C L., Helman W P., Ross A B., (1988) «Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution», *J. Phys. Chem*, Vol 17, p513-886.
- [29] Staehelin J., Hoigné J., (1982)« Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide», *Environ. Sci. Technol*, Vol 16, p676-681.
- [30] L. Mitiche, «Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome hexavalent à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers», (2002).
- [31] A. O. Camargo, B. C. Okeke, F. M. Bento, W. T. Frankenberger, *Biorem. J.*,8 (2004)23-30.
- [32] A. Ünsal, K. Elif, T. Sevilay, A. Zümriye, *Chem. Eng. Comm.*, 191 (2004) 1589-1605
- [33] S. Babel, Tonni Agustiono Kurniawan, *Journal of Hazardous Materials*, B97 (2003) 219-243.
- [34] Y. Wu, H. Luo, H. Wang, C. Wang, J. zhang, Z. Zhang, 2013, «Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethyl ammonium, bromide», *Journal of Colloid and Interface Science*,394,183–191
- [35] S. S. Baral, Surendra N. Das, Pradip Rath, Gautam R. Chaudhury, *Biochemical Engineering Journal*, 34 (2007) 69-75.
- [36] O.Benkerrou , A.Chaibainou, «Electroflottation-électrocoagulation assisté par la photocatalyse pour l'élimination d'un colorant textile cas du Bleu d'indanthrène RS», *Projet de fin d'études*, 2015
- [37] M.Bennajah, «Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift», *Thèse de doctorat*, 2007
- [38] H.A. Moreno C., D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson et C. Garcia, *Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes*, *ECS Transactions* 6 (2007)1-15.

- [39] W. Lemlikchi, «Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation», Thèse de doctorat, 2007
- [40] S.Zodi, «Etude de l'épuration d'effluents de composition complexe par Electrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière», thèse de doctorat, université de Lorraine, 2012
- [41] S.Aoudj « Développement d'un procédé électrolytique pour le traitement des eaux résiduelles de l'industrie des semi-conducteurs : mécanismes et modélisation » Thèse de doctorat , USD Blida, 2015
- [42] O.Annane, «Amélioration de la technique de fluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire ». Mémoire de Magister, UMMTO, (2011).
- [43] Golder, A. K., Chanda, A.K., Samanta, A. N. and Ray, S., «Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry », Separation and Purification Technology, V.76, n° 3, (January 2011) 345–350
- [44] Adhoum,N, Monser,L, Bellakhal,N, Belgaied,J.E « Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation » J. Hazard.Mater, B112 (2004) 207-213.
- [45] Feuillade.G , Gueraud.S , Brizard.Y , Lahitte.C.(2001) «électrocoagulation et la production d'eau potable : faisabilité, intérêts et performances » 4^{ème} congrès international GRUTEE 22-23 novembre 2001 (Limoges, France)
- [46] Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen G., «Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater» , Chemical Engineering Science V.58, n°3-6 (February 2003) 987–993
- [47] Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G. Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter», Separation and Purification Technology, V. 43, n°2 (May 2005) 117-123
- [48] Mouedhen.G., Feki.M., De Petris-Wery, M. Ayedi.H.F., ., «Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminium as electrode materials : Towards a better understanding of the involved phenomena », Journal of Hazardous Materials, V.168,n° 2-3(September 2009) 983-991

- [49] I.Linares ; C.Barrera «Influence of the anodic material on electrocoagulation performance», Chem. Eng.J. 148(2009) 97-105
- [50] R.Katal, H.Pahlavanzadeh «Influence of different combinations of aluminium and iron electrode on electrocoagulation efficiency : Application to the treatment of paper mill wastewater» Desalination 265 (2011) 199-205
- [51] G.Chen « Electrochemical technologies in wastewater treatment », Sep.Purif.Technol.,38(2003) 11-41
- [52] S.Aoudj « Etude de l'efficacité d'un couplage électroflottation-électrochloration dans le traitement des effluents industriels » Mémoire de magister, USD Blida, 2006
- [53] Holt ,P,K ; Barton ,G,W ; Wark , M ; Mitchell, C.A.(2002). « Electrocoagulation as a wastewater treatment ». The third Annual Australian Environmental Engineering Research Event. Castlemaine, Victoria.
- [54] Lerena.L, Ho,J.C.K and Piron,D.L « Effect of pH on electroflotation of sphalerite » Chem Eng Com, 155(1996) 217-228
- [55] Hosny,A.Y., « Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique »
- [56] D.R.Ketkar , R.Mallikarjunan, S.Venkatachalam « Electroflotation of quartz fines » , Int.J.Miner.Process ., 31(1991) 127-138
- [57] D.Salmi, K.Slimani « Application de Electroflottation-électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile cas du Bleu d'indanthrène RS», Projet de fin d'études, 2014
- [58] Chen L. Lai, Sheng H. Lin. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. Chemical Engineering Journal 95 (2003) 205-211.
- [59] Parama Kalyania K.S., Balasubramanian N., Srinivasakannan C. Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. Chemical Engineering Journal 151 (2009) 97-104
- [60] Shafaei A., Rezayee M., Arami M., Nikazar M. Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. Desalination 9959 (2010) 1-6
- [61] A. Dimoglo, P. Sevim-Elibola, Ö. Dinçb, K. Gökmena, H. Erdoğan «Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse», Journal of Water Process Engineering 31 (2019)

[52] S. Aoudj a, A. Khelifa , N. Drouiche , «Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation » *Chemosphere* 180 (2017) 379-387

[63] C. Jiménez , C. Sáez , P. Cañizares , M. A. Rodrigo1 «Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor» *Environ Sci Pollut Res*

[64] S.Aoudj , A. Khelifa , N. Drouiche , R. Belkada , D. Miroud « Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode» , *Chemical Engineering Journal* 267 (2015) 153–162

[65] S. Zaidi , T. Chaabane , V. Sivasankar , A. Darchen , R. Maachi ,M. Msagati, «Electrocoagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents» *Arabian Journal of Chemistry* (2015)

[66] Erhan Gengec «Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes» *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145 (2017) 184–192

[67] J. Llanos, S.Cotillas, P.C. Izares, A. Rodrigo « Effect of bipolar electrode material on the reclamation of urban wastewater by an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process» *water research* 53 (2014) 329-338.