

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER
Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
& de Génie des Procédés (BIOGEP)

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie de l'Environnement option Biotechnologie
Présenté par
Farouk BOUHEZILA

THEME

**TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES À L'AIDE
D'UN NOUVEAU TYPE DE REACTEURS
ELECTROCHIMIQUES**

Proposé et dirigé par :

M^r : Nabil MAMERI (Professeur, ENP).
M^r : Hakim LOUNICI (MC, ENP/UMMTO).

Jury

Pr. BENYOUCEF E.H.	Président
Pr. MAMERI N.	Rapporteur
Dr. LOUNICI H.	Rapporteur
Dr. AHMED ZAID T.	Examinatrice
Dr. ABDI N.	Examineur
Dr. FERNANE F.	Examineur

ANNEE 2006/2007

LISTE DES FIGURES

Figure (01) : Distribution spatiale des ions autour de la particule colloïdale	16
Figure (02) : Cellule électrochimique simple de cuivre et de zinc	23
Figure (03) : Représentation schématique d'une installation typique de traitement des eaux, et les procédés complexes qui peuvent être remplacés par l'électrocoagulation	24
Figure (04): Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'électrocoagulation (simple cellule d'électrocoagulation)	26
Figure (05) : Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs.....	28
Figure (06) : Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques.....	29
Figure (07) : Classification des études faites sur l'électrocoagulation	30
Figure (08) : Ecoulement du fluide : a – agitateur à débit axial ; b– agitateur à débit radial	32
Figure (09) : Les différents mobiles d'agitation	32
Figure (10) : Caractéristiques géométriques de l'hydromachine cuve-agitateur	33
Figure (11) : Représentation schématique du lit fluidisé.....	34
Figure (12) : Modes de la fluidisation triphasique	35
Figure (13) : Représentativité schématique du comportement général du lit	36
Figure (14) : Représentation schématique de la cellule d'électrocoagulation.....	38
Figure (15) : Représentation schématique du mobile d'agitation (Ruban hélicoïdal).....	39
Figure (16) : Représentation schématique du système de fluidisation.....	39
Figure (17) : Représentation schématique du réacteur parfaitement agité.....	41
Figure (18) : Représentation schématique du réacteur a lit fluidisé.....	42
Figure (19) : Représentation schématique des montages expérimentaux (batch).....	42
Figure (20) : Représentation schématique du montage expérimental pour l'essai en continu.....	43
Figure (21) : Effet de la vitesse de rotation sur la quantité des granules de fer mise en suspension.....	45
Figure (22) : Effet de la vitesse de rotation sur la quantité des granules d'aluminium mise en suspension.....	46
Figure (23) : Effet de la pression de l'air injecté sur la quantité des granules mise en suspension. □.....	47
Figure (24) : Structure de phtalocyanine du cuivre.....	47
Figure (25) : Spectre d'absorption du colorant (bleu turquoise).....	48
Figure (26) : Courbe d'étalonnage du colorant bleu turquoise.....	48
Figure (27) : Effet de la vitesse de rotation sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	49
Figure (28) : Effet de la vitesse de rotation sur l'électrocoagulation. (Après 10 minutes de traitement).....	49
Figure (29) : Effet de la pression d'injection de l'air sur la cinétique de l'électrocoagulation	52
Figure (30) : Effet de la pression d'injection de l'air sur l'électrocoagulation (Après 15 minutes de traitement).....	52
Figure (31) : Effet de l'aération sur la cinétique de l'électrocoagulation	53
Figure (32) : Effet de l'aération sur la cinétique de l'électrocoagulation	54
Figure (33) : Effet de la présence des particules d'aluminium sur la cinétique de l'électrocoagulation, cas du réacteur parfaitement agité.....	54
Figure (34) : Représentations graphiques des T50, T60, T75 et T85, cas du réacteur parfaitement agité.....	55

Figure (35) : Effet de la présence des particules d'aluminium sur la cinétique de l'électrocoagulation, cas du réacteur a lit fluidisé.....	56
Figure (36) : Représentations graphiques des T50, T60, T75 et T85, cas du réacteur a lit fluidisé.....	56
Figure (37) : Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation	57
Figure (38) : Hydrolyse de l'aluminium	58
Figure (39) : Effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	59
figure (40) : Lien entre la salinité et la conductivité d'une solution.....	60
Figure (41) : Effet de la salinité en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	61
Figure (42) : Effet de la salinité en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation (Après 10 minutes de traitement).....	61
Figure (43) : Effet des grandes concentrations en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	62
Figure (44) : Effet des grandes concentrations en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation (Après 10 minutes de traitement).....	63
Figure (45) : Effet de la salinité en KCl sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	63
Figure (46) : Effet de la salinité en Na ₂ SO ₄ sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	64
Figure (47) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 0.2 g/l).....	65
Figure (48) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 0.6 g/l).....	65
Figure (49) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 1 g/l).....	66
Figure (50) : Exemple de calculs de la densité de courant.....	67
Figure (51) : Effet de l'intensité de courant sur la cinétique de l'électrocoagulation.....	67
Figure (52) : Effet de la densité de courant sur la cinétique de l'électrocoagulation (représentation des T90).....	68
Figure (53) : Essai avec les paramètres optimales	69
Figure (54) : Essai en continu.....	70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (01): principaux réactif minéraux de coagulation	19
Tableau (02): principaux polymères organiques	21
Tableau (03) : Application à pleine échelle de l'électrocoagulation pour le traitement des rejets	25
Tableau (04) : Eléments communs de design de réacteurs électrochimiques.....	27
Tableau (05) : Les espèces moléculaires formées par l'hydrolyse de l'aluminium à différents pH.....	58
Tableau (06) : Conditions opératoires pour le traitement en continu.	69

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE : CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	3
CHAPITRE I : EAUX, POLLUTION ET TRAITEMENT	4
I-1- LES RESSOURCES EN EAUX : ORIGINES ET COMPOSITIONS	4
I-2- LA POLLUTION DES RESSOURCES EN EAUX	5
I-2-1- CLASSIFICATION DES POLLUTIONS :	5
I-2-1-1- <i>Pollution d'origine urbaine</i>	5
I-2-1-2- <i>Pollution d'origine industrielle</i>	6
I-2-1-3- <i>Pollution d'origine agricole</i> :.....	7
I-2-2- EVALUATION DE LA POLLUTION :	7
I-2-2-1- <i>Les paramètres physiques</i> :	8
I-2-2-2- <i>Les paramètres chimiques</i>	9
I-2-2-3- <i>les paramètres biologiques</i> :.....	11
I-3- LE TRAITEMENT DES EAUX :	12
I-3-1- LES PRINCIPES D'ELIMINATION DES DIFFERENT COMPOSES	12
I-3-1-1- <i>Les séparations physiques</i>	12
I-3-1-2- <i>Les transformations biologiques</i>	12
I-3-1-3- <i>Les corrections chimiques</i>	13
I-3-2- OPERATIONS UNITAIRES DE TRAITEMENT	13
I-3-2-1- <i>le traitement des matières en suspension</i>	13
I-3-2-2- <i>le traitement des colloïdes</i>	13
I-3-2-3- <i>le traitement de la pollution organique carbonée</i>	14
I-3-2-4- <i>Le traitement des micropolluants</i>	14
I-3-2-5- <i>Le traitement des microorganismes</i>	14
I-3-3- COMBINAISON D'OPERATIONS UNITAIRES « LES FILIERES DE TRAITEMENT » :	14
CHAPITRE II: LES COLLOÏDES ET LEUR DESTABILISATION :	15
II-1- LES COLLOÏDES :.....	15
II-1-1- LES COLLOÏDES EN SOLUTION	15
II-1-2- ETAT DE SURFACE DES COLLOÏDES.....	15
II-2- DESTABILISATION DES COLLOÏDES.....	17
II-2-1- <i>Déstabilisation des colloïdes par les électrolytes minéraux</i>	18
II-2-1-1- <i>Principe de la coagulation</i>	18
II-2-2- <i>Déstabilisation des colloïdes par les polymères organiques</i>	20
II-3- L'ELECTROCOAGULATION.....	22
II-3-1- ELEMENTS DE BASE D'ELECTROCHIMIE APPLIQUEE.....	22
II-3-1-1- <i>Courant et potentiel</i> :.....	22
II-3-1-2- <i>Thermodynamique et équilibre d'oxydoréduction</i> :	22
II-3-2- L'ELECTROCOAGULATION	24
II-3-2-1- <i>Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation</i>	26
II-3-2-2- <i>Eléments de conception de réacteurs électrochimiques</i>	27
II-3-2-2-1- <i>Mode d'opération et régime de mélange</i>	27

II-3-2-2-2- Séquence de réacteurs	28
II-3-2-2-3- Mode de séparation du produit	28
II-3-2-2-4- Mode de connexion d'électrodes	28
II-3-2-2-5- Ajustement de la composition de la solution à traiter	29
II-3-3- APERÇU ET CLASSIFICATION DES SYSTEMES DE REACTEURS ET DES ETUDES FAITES SUR D'ELECTROCOAGULATION :	29
CHAPITRE III: L'AGITATION ET LA FLUIDISATION :	31
III-1- L'AGITATION :	31
III-1-1- DEFINITION :	31
III-1-2- LES AGITATEURS :	31
III-2- LA FLUIDISATION	34
III-2-1- DEFINITION	34
III-2-2- PRINCIPE :	34
III-2-3- CLASSIFICATION :	35
III-2-4- LE COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE :	35
DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE	37
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES.	38
IV-1- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :	38
IV-1-1- LA CELLULE D'ELECTROCOAGULATION :	38
IV-1-2- LE MOBILE D'AGITATION :	39
IV-1-3- LE SYSTEME DE FLUIDISATION :	39
IV-1-4- MOTEUR D'AGITATION :	40
IV-1-5- LE COMPRESSEUR :	40
IV-1-6- LE GENERATEUR :	40
IV-1-7- LES PARTICULES METALLIQUE OU « ELECTRODES PARTICULAIRES » :	40
IV-1-8- LES REACTEURS CONÇUS :	41
IV-1-8-1- P0remier réacteur : « réacteur parfaitement agité »:	41
IV-1-8-2- Deuxième réacteur : « réacteur à lit fluidisé »:	41
IV-1-9- MONTAGE DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :	42
IV-1-9-1- En Batch :	42
IV-1-9-1- En Continu :	43
IV-2- EAUX USEES SYNTHETIQUES :	43
IV-3- PROTOCOLE EXPERIMENTAL :	43
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS	45
V-1- EFFET DE LA VITESSE DE ROTATION SUR LA QUANTITE DES GRANULES MISE EN SUSPENSION :	45
V-2- EFFET DE LA PRESSION D'INJECTION DE L' AIR SUR LA QUANTITE DES GRANULES MISE EN SUSPENSION :	46
V-3- ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU COLORANT BLEU TURQUOISE :	47
V-4- EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION SUR L'ELECTROCOAGULATION :	49
V-5- EFFET DE LA PRESSION D'INJECTION DE L' AIR SUR L'ELECTROCOAGULATION :	52
V-6- EFFET DE L'AERATION SUR L'ELECTROCOAGULATION :	53
V-7- EFFET DE LA PRESENCE DES PARTICULES D'ALUMINIUM « REACTEUR PARFAITEMENT AGITE » :	54

V-8- EFFET DE LA PRESENCE DES PARTICULES D'ALUMINIUM : CAS DU REACTEUR A LIT FLUIDISE	55
V-9- EFFET DU pH INITIAL SUR LA CINETIQUE D'ELECTROCOAGULATION :	57
V-10- EFFET DE LA TENEUR EN COLORANT :	59
V-11- EFFET DE LA SALINITE :	59
V-11-1- Salinité en NaCl :	60
V-11-2- Salinité en KCl :	63
V-11-3- Salinité en Na ₂ SO ₄ :	64
V-11-4- Comparaison :	64
V-12- EFFET DE LA DENSITE DE COURANT :	66
V-12-1- Calcule de la densité de courant :	66
V-13- ESSAI AVEC LES CONDITIONS OPTIMALES:	68
V-14- ESSAI EN CONTINU:	69
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	71

INTRODUCTION GENERALE

L'activité humaine génère une production de déchets divers et variés de plus en plus importante : déchets industriels, déchets ménagés, eaux usées urbaines... Afin de limiter l'impact sur l'environnement, il est indispensable de traiter ces déchets, en recycler une partie et, si possible, d'en recycler une partie pour le traitement d'une autre.

L'eau est un capital vital, qui ne cesse de se répercuter dans l'esprit de l'homme, et tente surtout aux jours de ce troisième millénaire à vénérer ce liquide précieux et réagir contre toutes sortes de contaminations qui souillent ses ressources.

La problématique du traitement de l'eau s'est toujours posée au fil du temps en faisant face d'une part, à des nuisances voire des pollutions de plus en plus diverses, et d'autre part à chercher à utiliser des procédés de plus en plus efficaces et à moindre coût. L'amélioration sans cesse de ces procédés vise à compléter et à perfectionner le traitement conventionnel par celui dit propre tel que les techniques physico-chimiques.

Pour cela, plusieurs études ont été entamées ces dernières années et ce dans le but de rechercher le procédé de traitement le plus économique et le plus efficace. Des améliorations progressives, en qualité et en quantité d'eaux utilisables dans de nombreux domaines, ont été apportées au fur et à mesure de la mise au point de procédés de traitement de plus en plus performants. Pour notre part, nous avons opté pour le traitement électrolytique en utilisant un nouveau électrolyseur.

Le traitement de l'eau par électrocoagulation est un procédé qui permet de générer des cations métalliques nécessaire à la formation d'ions complexes sur lesquels les polluants s'adsorbent. Le passage du courant électrique dans l'eau, rendue donc conductrice par addition du sel, permet la dissolution partielle et contrôlée des anodes consommables.

L'utilisation de l'électrocoagulation pour le traitement des eaux est proposée la première fois en 1889 (UK), son application est brevetée par Elmore en 1904, l'électrocoagulation par des électrodes en aluminium et en fer est brevetée en 1909 (US). En 1946 la première application de l'EC pour le traitement des eaux potables.

Le but de ce travail est la conception et réalisation d'un nouveau type de réacteur électrochimique pour le traitement des eaux usées basé sur la technique d'électrocoagulation des polluants à l'aide de micro-électrodes ou « électrodes particulières ».

L'hypothèse principale de cette étude est la suivante :

« La possibilité d'amélioration (accélération) de la cinétique d'électrocoagulation par la présence de particules métalliques dans le champ électrique »

De cette hypothèse principale découle l'hypothèse suivante

« La possibilité d'utilisation (valorisation) des déchets des menuiseries d'aluminium pour le traitement des eaux par électrocoagulation »

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact de divers paramètres de conception et d'opération sur l'efficacité du système.

Ce mémoire documente des résultats pertinents du projet à travers ses étapes de réalisation. Il comprend deux parties, la première partie présente une revue de la littérature dans les domaines du traitement de l'eau et des technologies d'électro-épuration. La deuxième partie présente : le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser le projet, les résultats du projet, l'analyse et interprétation de ceux-ci ainsi qu'une synthèse des phénomènes observés.

PREMIERE PARTIE : CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.

Cette partie contient trois chapitres :

Le premier chapitre « eaux, pollution et traitement » contient trois sections :

- Eaux ;
- Pollution des eaux;
- Traitement des eaux.

En suite, le chapitre II « les colloïdes et leur déstabilisation » : qui présente des généralités sur :

- Les colloïdes ;
- La coagulation ;
- L'électrocoagulation.

Et en fin le chapitre III « l'agitation et la fluidisation ».

CHAPITRE I : EAUX, POLLUTION ET TRAITEMENT.

I-1- Les ressources en eaux : origines et compositions

Sur l'ensemble de la planète, la quantité d'eau est estimée à 1400 millions de Km³ (environ 400 fois le volume de la méditerranée) une quantité d'eau qui n'a pas augmentée depuis son apparition sur la terre, il y a environ 3,4 milliards d'années.

Pour satisfaire les besoins des villes et des industries, on dispose d'eaux dont les origines peuvent être (Germain et *al.*, 1976):

- la pluie, collectée directement ;
- Les lacs, les étangs et les cours d'eau (eau de surface) ;
- Les forages et les sources (eaux souterraines) ;
- Les océans et les mers, qui représentent à eux seuls 97 % des ressources de la planète.

Toutes contiennent, en proportions variables :

- Des gaz dissous empruntés à l'atmosphère ou au milieu ambiant, essentiellement oxygène et anhydride carbonique ;
- Des composés minéraux dont la nature et les proportions sont en rapport avec la constitution géologique des terrains traversés (dans le cas des eaux de surfaces et des eaux souterraines) ou la situation géographique de la mer ou de l'océan. Les principaux composés dissous sont les carbonates, bicarbonates, sulfates, chlorures de calcium, magnésium et sodium. Accessoirement on trouve de la silice libre ou combinée, des fluorures, etc.

La plus part des eaux de surfaces contiennent en outre :

- Des substances organiques dissoutes provenant de la décomposition des matières végétales (eaux d'étangs) ou apportées par les égouts urbains ou industriels ;
- Des substances minérales dissoutes, provenant de l'activité humaine ;
- Des particules minérales ou organiques en suspension ;
- Des organismes vivant : bactéries, algues, champignons, etc.

Au cours des dernières années, on a constaté dans tous les pays du monde un accroissement important des teneurs en matières polluantes des cours d'eaux traversant des zones peuplées ou industrialisées (Germain et *al.*, 1976).

I-2- La pollution des ressources en eaux

La pollution est définie comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans le milieu aquatique, de substances ou d'énergie, provoquant des effets nuisibles tels que dommages aux ressources biologiques » (Gray et *al.*, 1992)

La plus part des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la description par les voies de l'analyse chimique classique est impossible pour des raisons de durée et de moyens à mettre en œuvre (Cieau, 2007)

Dans le cas le plus général la pollution dont l'effluent est le vecteur sera constitué :

- De matières dissoutes organiques ou minérales, biodégradables ou non, ionisées ou non, pouvant être toxique ou inhibiteur pour la flore et la faune du milieu récepteur ;
- De matières colloïdales ou émulsionnées (graisses, huiles solubles, etc.) ou même associée sous forme de films superficiels (hydrocarbures ou mousses) ;
- Une substance en suspension plus ou moins spontanément décantables, minérales ou organiques, certains pouvant être biodégradables ;
- D'une certaine enthalpie si l'on prend pour référence le milieu récepteur, dans le cas de la pollution thermique.

I-2-1- Classification des pollutions :

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur :

- L'origine de la pollution ;
- La nature des polluants ;
- La nature des nuisances créées : répercussion sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lacs, etc.

Nous retiendrons le premier mode de classification qui nous permettra de distinguer trois types de pollution pour les eaux de surface (Roques et *al.*, 1980)

I-2-1-1- Pollution d'origine urbaine.

Ces effluents ont eux-mêmes trois origines possibles :

a)- effluents de ruissellement : ce sont essentiellement les eaux de pluies et de lavage des chaussées.

b)- Eaux résiduelles d'origine domestique : ces eaux ont plusieurs composants correspondant aux diverses activités vitales.

- eaux de cuisines (débris, graisses, détergents, etc.)

- eaux de buanderies et salles de bain, eaux de lavage des locaux (détergents, hydrocarbures, etc.)

c)- Eaux résiduaire résultant d'activités artisanales ou industrielles : elles sont susceptibles d'apporter :

- des toxiques ou inhibiteurs de la microflore active en particulier des métaux lourds,
- des quantités importantes de détergents,
- des produits non ou faiblement biodégradables (hydrocarbures, sels minéraux, etc.)

I-2-1-2- Pollution d'origine industrielle

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eaux résiduaire très important. Leur composition est extrêmement variable puisqu'elles sont susceptibles de receler les résidus ou les pertes de tout ce qu'il est possible de fabriquer. On peut succinctement considérer trois grands groupes (Roques et *al.*, 1980):

a)- Eaux à caractère minéral dominant : ces rejets sont chargés en matières solides en suspension et en sels dissous. Elles sont fréquemment chaudes si elles sont mélangées avec des eaux de refroidissement ce qui contribue à l'appauvrissement en oxygène du milieu récepteur. On trouve dans ce groupe :

- Les eaux d'exhaure de mine ;
- Les eaux des usines chimiques minérales (pigments, etc.) ;
- Les eaux de lavage de gravières, carrières et toutes activités d'extraction de minéraux, etc.

b)- eaux à caractère organique dominant : c'est surtout le cas des résidus d'industries agroalimentaires,

- Abattoirs,
- Élevages industriels,
- Conserveries, etc.

Leur composition très variable associe le plus souvent :

- Des débris ;
- Des minéraux ;
- Des graisses, protéines, glucides ;
- des sels divers, etc.

c)- Eaux à caractéristique mixtes : ce sont des eaux qui contiennent un ou plusieurs constituants plus ou moins facilement biodégradables mais qui constituent des milieux carencés ou inhibés par d'autres constituants. Parmi elles citons les effluents des :

- Industries textiles ;
- Papeteries et industries du bois ;
- Raffineries et usines pétrochimiques ;
- Laveries industrielles ;
- industries mécaniques, etc.
- Les composés rencontrés sont :
- Les hydrocarbures dissous, émulsionnés ou en films superficiels ;
- Des émulsions d'huiles ;
- Des colorants ;
- Des phénols ;
- Des solides en suspension.

I-2-1-3- Pollution d'origine agricole :

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne deux (2) familles de composés (cieau, 2007) :

a)- Pollution par les pesticides : on regroupe sous cette appellation : les herbicides, fongicides, insecticides, etc.

b)- pollution par les fertilisants : l'utilisation des engrais conduit à l'augmentation des teneurs en nitrates et en phosphates dans les eaux courants et les eaux de nappe.

I-2-2- Evaluation de la pollution :

Habituellement, on ne recherchera pas à identifier systématiquement tous les composés présents à cause des prix et des délais (Okubo et *al.*, 1962)

Le potentiel de pollution sera plutôt apprécié par une série de mesures de caractère très global, cherchant à traduire, avec plus ou moins de fidélité, les nuisances susceptibles d'être induites dans le milieu récepteur, par le rejet de l'effluent. Ces mesures globales seront complétées par quelques déterminations plus spécifiques, concernant des composés très généralement présents, à l'origine de nuisances majeures (diverses formes de l'azote par exemple) ou des substances nocives dont le rejet peut être soupçonné à l'aval d'un établissement industriel, en fonction des produits reçus et des transformations qu'il leur fait subir.

I-2-2-1- Les paramètres physiques :

Les caractéristiques physiques des eaux résiduaires peuvent altérer le milieu récepteur dans lequel elles se déversent. Ces altérations sont diverses selon les paramètres physiques engagés. Parmi les principales, on peut citer (Bechac et *al.*, 1984) :

- *la turbidité* tenant à la présence plus ou moins importante de matières en suspension, d'origine minérale ou organique,
- *la couleur*, liée au diversement de composés chimiques solubles présentant une coloration marquée (effluent de teinturerie par exemple),
- *la tension superficielle* associée à des produits tensioactifs (détergents essentiellement),
- *La température* : l'exemple typique est celui du déversement des eaux de refroidissement.

a)- La charge pondérale de l'eau

Les matières en suspension contenues dans les eaux constituent un paramètre important, qui marque généralement bien le degré de pollution. Ces matières sédimentent rapidement et sont la source d'envasements temporaires ou permanents susceptibles de modifier les profils hydrauliques. D'autre part, la connaissance de ce paramètre renseigne sur les possibilités épuratoires de certains ouvrages de traitement, décanteurs par exemple, et intervient dans l'évaluation de la production des boues en excès (Perdrial et *al.*, 2000).

Suivant les besoins, on sera amené à considérer :

- Les matières en suspension « MES » : ce sont les matières qui ne sont ni solubilisées, ni à l'état colloïdal,
- Les matières volatiles en suspension « MVS » : elles représentent la fraction organique des matières en suspension,
- Les matières minérales en suspension : elles représentent le résidu des matières en suspension après calcination à 525 ± 25 ° C,
- Les matières sèches totales ou extrait sec : obtenues par évaporation directe,
- Les matières décantables Les matières décantables représentent la fraction des matières en suspension qui sédimentent pendant un temps donné (généralement 2h).

b)- Substances colorantes

Pour mémoire, on signalera que le déversement des seules eaux résiduaires urbaines n'est pas susceptible de modifier durablement la coloration des milieux récepteurs. Seuls quelques cas particuliers d'effluents industriels (teinturerie par exemple) peuvent provoquer une altération persistante. La mise en évidence et le dosage des substances colorantes font appel à des techniques d'analyse spectrophotométrique.

c)- Les agents tensioactifs

Sous ce terme on regroupe principalement les détergents utilisés pour des besoins industriels ou domestiques. Leur recherche et leur dosage peuvent être nécessaires pour expliquer les causes de certains désagréments observés sur les milieux récepteurs ou dans les stations d'épuration (mousses, par exemple) (Ahmed et *al.*, 2007).

d)- La température

La température reste un paramètre dont la détermination est souvent négligée ; il existe cependant des cas où son contrôle est indispensable. Le fonctionnement de certains ouvrages de la chaîne de traitement (dégraisseurs) nécessite que l'effluent présente une température inférieure à 30° C. Si cette condition est pratiquement toujours vérifiée pour ce qui concerne les effluents domestiques, il peut être intéressant, dans le cas d'effluents industriels particuliers, de ménager des temps de stockage suffisamment longs pour abaisser la température à des valeurs compatibles avec une bonne élimination des matières grasses (Heath et *al.*, 1995)

I-2-2-2- Les paramètres chimiques

Par ordre d'importance croissant, on peut les classer de la façon suivante (Bechac et *al.*, 1984):

- Les demandes d'oxygène,
- Les nutriments, principalement l'azote et le phosphore, facteurs d'eutrophisation,
- Les constituants chimiques divers, (pesticides, métaux lourds, etc.).

a)- Les demandes en oxygène

Lors de leur libération dans les milieux récepteurs, les matières contenues dans les eaux résiduaires sont susceptibles d'être transformées selon différents processus. Tant que le milieu récepteur contient de l'oxygène dissous, ces processus suivent une voie consommatrice d'oxygène, que celui-ci soit utilisé pour l'oxydation chimique de composés réducteurs ou qu'il satisfait la demande biologique lors de la métabolisation en aérobiose de matières organiques (Degrémont, 1989).

On sait déjà que, lorsque l'oxygène est absent, se produisent des réactions de métabolisation par voie anaérobie qui, en règle générale, s'accompagnent de nuisances marquées le plus souvent par dégagements de mauvaises odeurs.

Les transformations en aérobiose s'effectuent habituellement plus rapidement et surtout avec moins de nuisances.

Pour mettre en balance, d'une part les niveaux d'oxygène dissous présents dans les milieux récepteurs et d'autre part les consommations d'oxygène que les rejets peuvent représenter, on comprend l'intérêt qu'il y a à connaître cette demande d'oxygène. Cependant, la multiplicité des techniques proposées pour la caractériser et l'intention qui guide l'utilisation des résultats obtenus à l'aide de ces techniques, ont conduit à une véritable inflation de « demandes d'oxygène ».

Demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Le principe consiste à mesurer l'oxygène emprunté à un oxydant pour porter les composants de l'eau à leur valence « normale ». La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) fait l'objet de la norme AFNOR T90-101 (Labanowsky, 2004 ; Degrémont, 1989).

La demande biochimique en oxygène (DBO) :

Dans un effluent complexe, les phénomènes d'oxydation chimique et la dégradation des matières organiques par voie aérobie se superposent, d'où le nom de demande biochimique en oxygène qui marque le caractère mixte d'une telle demande. Si dans les eaux usées, les phénomènes d'origine microbiologique prédominent, il n'en est pas toujours de même pour les eaux industrielles (Bechac et *al.*, 1984).

Le carbone organique total (C.O.T.)

Bien que le carbone organique total ne compte pas au rang des demandes d'oxygène, on peut le placer à proximité de celles-ci car il correspond aussi à une approche de la matière organique, dont le carbone est le constituant essentiel.

Le principe le plus courant de la mesure du C.O.T. repose sur la combustion des matières organiques carbonées d'un effluent après passage au four à 950° sous un courant d'oxygène. Cette combustion libère du gaz carbonique qui est dosé par un analyseur infra-rouge après condensation de la vapeur d'eau (Labanowsky, 2004).

b)- Les nutriments

On a coutume de rassembler sous ce vocable les éléments chimiques tels que l'azote et le phosphore, responsables de l'eutrophisation des milieux aquatiques. La connaissance des quantités de nutriments contenues dans les eaux usées est donc indispensable pour contrôler leur rejet dans les milieux récepteurs.

D'autre part, l'azote et le phosphore sont des constituants essentiels de la matière vivante et leur présence est indispensable pour assurer le traitement par voie biologique des effluents urbains et industriels (Bechac et *al.*, 1984 ; Labanowsky, 2004).

c)- Autres déterminations :

Dans certains cas, il s'avère nécessaire de poursuivre l'analyse chimique des eaux par des recherches particulières qui s'adressent essentiellement aux dosages ci-après :

- Matières grasses ;
- Pesticides (eaux de ruissellement ou de lessivage des sols) ;
- Métaux lourds ;
- Hydrocarbures.

Ces déterminations, surtout les dernières, sont coûteuses.

I-2-2-3- les paramètres biologiques :

Les eaux usées évacuent les matières fécales et les urines des populations. Elles sont chargées en germes commensaux de l'homme et en germes pathogènes en provenance de porteurs sains ou de malades. Les effluents hospitaliers en provenance des pavillons de contagieux ou du matériel souillé peuvent venir grossier la charge des effluents. A ces effluents, il convient d'ajouter également les déversements de nombreuses industries agroalimentaires (abattoirs, tanneries, ..., élevage agricole, etc.) (Couillard, 1990).

Les micro-organismes pathogènes présents dans les eaux usées peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- Les bactéries pathogènes, essentiellement des entérobactéries : salmonelles, shigelle, colibacilles, auxquelles il faut ajouter les leptospires, les mycobactéries.
- Les virus, représentés par : les entérovirus, les réovirus et les adénovirus (affections respiratoires), les rotavirus (diarrhées) et le virus de l'hépatite A.
- Les parasites : œufs des vers (taenia, ascaris, etc.), kystes d'amibes, etc.
- Les champignons.

La mise en évidence des agents pathogènes est difficile en raison de la faiblesse de leur nombre dans les eaux, des techniques de recherche et de dénombrement souvent complexes, longues et fastidieuses.

I-3- Le traitement des eaux :

I-3-1- Les principes d'élimination des différents composés

Les eaux usées, on vient de le voir, sont habituellement un milieu complexe chargé de matières présentes sous différentes formes (Roques, 1980):

- Physiques : en suspension, en solution ou colloïdales ;
- Chimiques : minérales, organiques ;
- Biologiques.

Pour les éliminer, les techniques de dépollution ou d'épuration des eaux usées ont recours à des processus simples dans leur principe. Ils reposent sur des séparations physiques, des transformations biologiques, des corrections chimiques, la caractéristique commune à l'ensemble de ces principes est qu'ils sont créateurs de sous-produits forme de « boues » qu'il conviendra soit d'éliminer, soit de valoriser (Bougrier, 2005).

I-3-1-1- Les séparations physiques

Ce que l'on a eu l'habitude de désigner sous le terme de prétraitements physique repose sur le principe de la séparation des éléments solides de la phase liquide. Cette séparation, selon la taille, la densité des éléments solides, est réalisée par des dispositifs simples de « criblage » ou en utilisant un processus de décantation physique, sédimentation ou flottation (Germain et *al.*, 1976 ; Roques, 1980).

I-3-1-2- Les transformations biologiques

Lorsque les éléments sont présents sous forme soluble ou lorsque leur taille ne leur permet pas d'être piégés par les prétraitements physiques, on utilise le plus souvent un traitement biologique. Il permet de faire passer des éléments présents sous forme soluble ou colloïdale en éléments floculables et de constituer des agrégats que l'on peut de nouveau séparer de la phase liquide (Bechac et *al.*, 1984).

I-3-1-3- Les corrections chimiques

Elles sont utilisées pour la transformation de certains éléments en particules séparables de la phase liquide ou également pour l'élimination de microorganismes (désinfection) (Roques, 1980, Bechac et *al.*, 1984)

I-3-2- Opérations unitaires de traitement

Elles s'adressent aux (Degrémont, 1989) :

- Matières en suspension
- Colloïdes
- Carbone organique
- Micropolluants
- Microorganismes.

I-3-2-1- le traitement des matières en suspension

Il fait appel à des opérations de « criblage » ou de décantation. Le criblage, par le moyen de grilles ou de tamis, permet de retenir les matières les plus volumineuses que l'on ne souhaite pas admettre sur l'installation de traitement en raison de problèmes d'encombrement. Le criblage intéresse des matières dont la taille peut varier de quelques millimètres à quelques centimètres et au-dessus. Pour les tailles qui vont de 20 μ à 2 ou 3 mm on peut avoir recours à des tamis (Couillard, 1990).

La décantation opère une séparation, par sédimentation ou flottation, des phases liquides et solides.

I-3-2-2- le traitement des colloïdes

Les particules ont une taille (10^{-8} à 10^{-2} mm) telle que leur surface spécifique est très importante et rend les phénomènes de surface prépondérants par rapport aux forces de pesanteur : les possibilités de décantation sont alors considérablement limitées.

Le traitement de ces matières par voie physique suppose une modification de la structure des colloïdes par une neutralisation de leur charge électrique, c'est la coagulation et, par pontage entre colloïdes coagulés, c'est la floculation ou par l'application d'un champ électrique qui permet la production *in situ* d'ions métalliques, c'est l'électrocoagulation.

I-3-2-3- le traitement de la pollution organique carbonée

Il relève de systèmes biologiques. Ceux-ci reposent sur l'aptitude de nombreuses espèces bactériennes à dégrader la matière organique inerte pour assurer leurs besoins métaboliques. L'appauvrissement du substrat qui en résulte se traduit par un abaissement de concentrations en matières organiques exprimées par la DBO₅ ou la DCO et par une transformation en nouvelles bactéries floculables et séparables par décantation.

Le traitement de la pollution carbonée est généralement réalisé par des systèmes biologiques aérobies (Bechac et *al.*, 1984).

I-3-2-4- Le traitement des micropolluants

Affiner les traitements d'eaux usées jusqu'à des taux de matières organiques significativement faibles est jusqu'à présent demeuré exceptionnel. Pour y parvenir toutefois il faut recourir à un traitement complémentaire qui s'appuiera (Gourlay, 2004):

- Sur une filtration sur sable pour éliminer la pollution particulaire résiduelle,
- Sur une filtration biologique avec dissolution d'oxygène préalable ou dans la masse filtrante pour éliminer la pollution organique biodégradable dissoute,
- Sur une filtration sur charbons actifs pour éliminer les composés plus difficilement biodégradables.

I-3-2-5- Le traitement des microorganismes

Les techniques de décontamination d'eaux usées reposent actuellement soit sur une technique « douce », le lagunage naturel soit sur des techniques « dures » de désinfection chimique par les halogènes (Bechac et *al.*, 1984 ; Couillard, 1990).

I-3-3- Combinaison d'opérations unitaires « les filières de traitement » :

Selon les objectifs fixés pour la protection des milieux récepteurs et les caractéristiques des flux polluants à traiter un important arsenal d'opérations unitaires de traitement est disponible. La combinaison de ces opérations unitaires des plus simples aux plus complexes constitue ce que l'on a coutume d'appeler une filière de traitement (Degrémont, 1989).

CHAPITRE II: LES COLLOÏDES ET LEUR DESTABILISATION :

II-1- Les colloïdes :

La décantation primaire permet au mieux d'éliminer les éléments organiques ou minéraux les plus denses des eaux résiduaires. En règle générale le taux de capture de ces particules est étroitement dépendant de la vitesse de chute des matières en suspension et des caractéristiques hydrauliques des ouvrages de décantation (Guyot, 2003 ; Texer, 2003).

La fraction colloïdale, constituée de particules de petites dimensions (10^{-8} à 10^{-2} mm) qui demeurent en équilibre dans l'eau en constituant des gels colloïdaux, ne sera pratiquement pas intéressée. Ces systèmes colloïdaux, d'une grande stabilité, caractérisés par une surface spécifique importante, puisque celle-ci est inversement proportionnelle au carré du diamètre des éléments, induisent des phénomènes de surfaces qui prennent le pas sur les forces de pesanteurs. Seuls les artifices chimiques, électrochimiques ou thermiques regroupés sous le vocable de traitement physico-chimique permettront de déstabiliser ces particules (Guyot, 2003 ; Holderer, 2002).

II-1-1- Les colloïdes en solution

On distingue deux catégories de colloïdes en fonction de leur affinité vis-à-vis de l'eau :

Les colloïdes hydrophiles : ce sont des particules entourées par une enveloppe de molécules d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, etc... totalement ou partiellement ionisés. C'est le cas des protéines, des détergents synthétiques, des savons ... Ces colloïdes sont caractérisés par leur grande stabilité.

Les colloïdes hydrophobes : ce sont des particules qui n'ont aucune affinité pour l'eau et dont la stabilité est due à la charge électrique qui engendre une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération.

Entre ces deux catégories de colloïdes, on peut trouver tous les comportements intermédiaires possibles (Bechac et *al.*, 1984).

II-1-2- Etat de surface des colloïdes

Une des caractéristiques des particules colloïdales est de posséder une charge électrique de surface. Cette charge électrique superficielle est le plus souvent négative et est due à l'ionisation partielle d'un ou plusieurs groupements constituant les matières colloïdales. Il s'établit un équilibre physico-chimique entre les ions de surface et ceux

contenus dans le liquide interstitiel. Dans certains cas, la charge superficielle résulte de l'adsorption préférentielle de certains ions.

La charge électrique superficielle détermine un potentiel Ψ de la phase solide. Son contact avec une solution électrolytique va engendrer des déplacements d'ions sous l'effet du champ de surface électrostatique. Les ions chargés de même signe que la paroi de la particule seront repoussés par celle-ci, les autres étant attirés. Autour de la particule va s'établir une distribution spatiale des ions dont l'équilibre résulte de l'action conjuguée des forces électrostatiques et des forces d'agitation thermique (**figure (01)**).

Cette distribution a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de développer autant de théories (Holderer, 2002).

Actuellement, il est admis qu'au voisinage immédiat de la surface du solide, et en se déplaçant vers le liquide qui le baigne, on rencontre successivement :

- Un plan dans lequel se trouvent les centres des anions adsorbés. Ce plan est parfois appelé plan intérieur d'Helmutz et est constitué principalement d'ions déshydratés,
- Un plan sur lequel se trouvent localisés des cations maintenus au contact du plan intérieur par des forces électrostatiques. Ces ions sont généralement hydratés et sont donc plus éloignés de la paroi du solide.

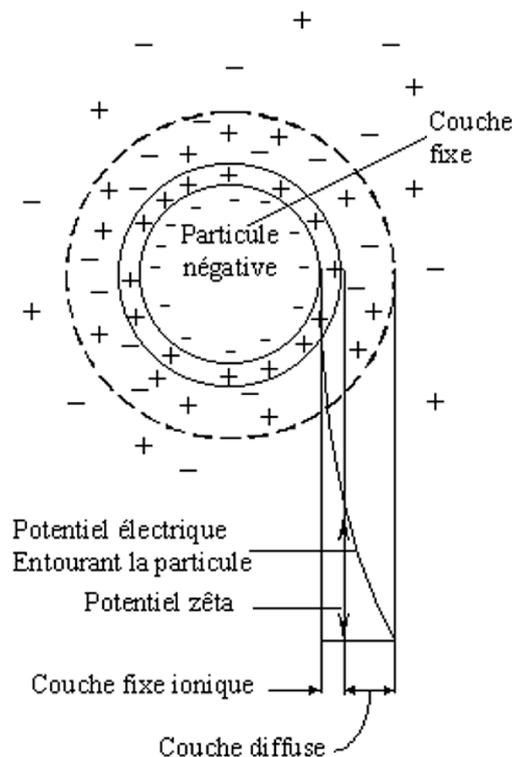


Figure (01) : Distribution spatiale des ions autour de la particule colloïdale (Bechac et al., 1984).

Ces deux plans constituent la couche fixe de Stern. La structure et l'épaisseur de cette couche dépendent étroitement de l'état d'hydratation des différents ions adsorbés. Entre cette couche fixe et la phase liquide, il s'établit des transferts d'ions régis par les résultantes de forces contraires d'attraction et d'agitation thermique. Cette zone de transfert constitue une aréole appelée couche diffuse (ou couche de Gouy). Dans cette couche diffuse on rencontre des anions et des cations : la densité de la charge globale diminuant avec la distance par rapport à l'interface. Gouy pu montrer que la décroissance du potentiel suivait une loi exponentielle (Bechac et *al.*, 1984).

Le modèle de la double couche ionique de Stern et Gouy permet d'établir une bonne description de la distribution des différents potentiels qui entourent la particule chargée. Parmi ceux-ci le plus important est sans conteste le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta qui représente la d.d.p. entre la surface qui sépare les couches fixes et diffuses du sein du liquide. Il se distingue du potentiel superficiel Ψ ou potentiel de Nernst qui est le potentiel de la surface du solide.

On peut assimiler la double couche à un condensateur dont les plateaux sont séparés par une distance égale à l'épaisseur de la couche diffuse et portés à un potentiel égale au potentiel zêta qui détermine l'importance des forces répulsives interparticulaires et demeure d'un grand intérêt dans l'étude de la déstabilisation des colloïdes.

II-2- Déstabilisation des colloïdes

Le principe fondamental de la déstabilisation des colloïdes réside dans la faculté de réduire, voire d'annuler, le potentiel Zêta des particules (Aizel, 2004).

Dans les eaux résiduaires urbaines, le potentiel Zêta est compris entre -15 et -50 mV. Il dépend de l'état de fraîcheur des effluents.

Le principe de la mesure du potentiel Zêta repose sur la mesure de la vitesse de déplacement d'une particule soumise à une d.d.p. déterminée.

Des particules colloïdales en solution sont soumises à différents champs de forces (Bechac et *al.*, 1984) :

- *forces électrostatiques* de répulsion, résultant de l'existence du potentiel Zêta de chaque particule,
- *Forces d'attraction de Van der Walls*, qui sont d'autant plus importantes que les deux particules sont rapprochées. Ces forces ne peuvent l'emporter sur les forces électrostatiques car les particules ne peuvent se rapprocher suffisamment en raison des forces de répulsion.

La résultante de ces deux systèmes de forces permet de définir une énergie d'interaction entre ces deux colloïdes. Pour vaincre cette énergie d'interaction, il existe deux possibilités :

- Par diminution du potentiel Zêta, en ajoutant des réactifs minéraux contenant des cations multivalents qui seront adsorbés au niveau de la surface colloïdale. On assiste alors à une neutralisation de charges électriques, appelée généralement *coagulation*. Le potentiel Zêta diminue jusqu'à s'annuler.
- Par l'utilisation, comme réactifs de floculation, de hauts polymères organiques, plus communément appelés polyélectrolytes, qui permet, selon leur nature, rassembler les colloïdes non seulement par réduction des charges électriques, mais également par effet de pontage entre colloïdes. Ces réactifs macromoléculaires agissent à la manière d'un filet dans lequel sont emprisonnées les particules. C'est en général à cette forme de déstabilisation qu'on réserve le terme *floculation*, le terme de *coagulation* étant employé essentiellement pour caractériser une déstabilisation colloïdale par réduction de charge.

II-2-1- Déstabilisation des colloïdes par les électrolytes minéraux

La charge électrique de l'élément déstabilisant joue le rôle principal dans la coagulation des suspensions. Plus la valence de l'élément utilisé est élevée, plus basse est la concentration critique de coagulation. Cette règle et le fruit des études expérimentales sont fréquemment cités pour justifier l'emploi de **l'aluminium** ou du **fer** trivalent comme produit de coagulation dans les procédés de traitements physico-chimique.

Dans certains cas particuliers, et dans un souci de recyclage de sous-produits industriels, le fer, sous forme ferreux, peut également être employé, mais à efficacité comparable, à des doses plus importantes.

La chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ constitue également un produit intéressant en matière de traitement physico-chimique des eaux dont l'utilisation reste cependant, à de rares exceptions près, limitée au rôle d'adjuvant de coagulation (rectification du pH par exemple – inhibiteur d'odeurs – etc.) (Bechac et *al.*, 1984).

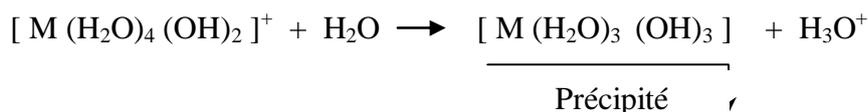
II-2-1-1- Principe de la coagulation

En solution, les sels de fer et d'aluminium s'hydrolysent et se comportent comme des acides. La réaction d'hydrolyse peut s'écrire :



M = cation métallique

Les molécules d'eaux associées aux cations métalliques sont capables de transférer un proton à la solution. Cette première hydrolyse peut également être suivie d'une seconde ; la base conjuguée de la réaction précédente devient alors un acide :



Globalement, l'adjonction des sels métalliques est une opération acidifiante pour le milieu : la formation des différents produits d'hydrolyse étant directement fonction du pH de la solution (Labanowsky, 2004).

Le développement des techniques d'analyses et de recherches (spectrophotométrie, potentiométrie) ont permis également de mettre en évidence des formes polymérisées de l'ion métallique pouvant doubler son pouvoir de coagulation d'un pouvoir de floculation.

La fixation de ces produits d'hydrolyse ou de polymérisation sur les radicaux ionisés de la particule colloïdale s'accompagne d'une réduction de leur charge moyenne de surface (réduction du potentiel Zêta) par une altération de leur solubilité.

II-2-1-2- Principaux réactifs minéraux de coagulation

Le tableau ci-dessous rend compte des principales caractéristiques des coagulants les plus utilisés en matière de traitement des eaux résiduaires urbaines.

Tableau (01): principaux réactifs minéraux de coagulation (Bechac et al., 1984).

Produits	Formule chimique	Forme commerciale	pH optimal de floculation	Dose requise en mg/l
Chlorure ferrique	Fe Cl ₃ 6H ₂ O	Solution orangée à 40% en poids	7,5 – 8	150 – 250
Sulfate ferreux Chlorosulfate ferrique	Fe SO ₄ 7H ₂ O Fe Cl SO ₄	Cristallisé	9 – 10	
Chaux	Ca (OH) ₂	Poudre blanche peu soluble		
Chlorure d'aluminium	Al Cl ₃ 6H ₂ O	Poudre cristallisée	6,5 – 7,5	250 – 300
Sulfate d'alumine	Al ₂ SO ₄ 18H ₂ O			
Polychlorure d'Al. Basique	Al _n (OH) _m Cl _{3n}		10,5 – 11,5	600 – 800

II-2-2- Déstabilisation des colloïdes par les polymères organiques

Les polymères organiques ou polyélectrolytes employés dans le traitement physico-chimique des eaux sont des macromolécules de synthèse obtenues par polymérisation de monomères de base et porteuses de groupements chimiques, ionisés ou non, qui déterminent quatre grandes classes de produits (Bolto et Gregoryet, 2007 ; Bohme et Scheler, 2007):

- les polyélectrolytes cationiques dont la charge positive résulte de la présence séquentielle dans la macromolécule de groupement ammonium, imine ou amine quaternaire,
- les polyélectrolytes anioniques, chargés positivement parmi lesquels les copolymères acrylamide-acrylate et les polyélectrolytes sulfonés dont les groupements ionisés de base sont respectivement l'acide carboxylique (COO^-) et le groupement sulfonique (SO_3^-), restent les plus utilisés,
- les polymères organiques non ionisés qui sont des polyacrylamides ou des oxydes de polyéthylène,
- les polyampholites capables de développer en solution des groupements anioniques ou cationiques,

La floculation des eaux résiduaires avec les polymères et les polyélectrolytes met en jeu plusieurs phénomènes :

- la neutralisation des charges des particules colloïdales,
- l'adsorption,
- La réticulation.

La neutralisation des charges peut être uniquement obtenue par l'emploi de polyélectrolytes cationiques porteurs de groupements électropositifs. La floculation a lieu au voisinage d'un potentiel Zêta nul ou légèrement négatif. Ce paramètre est facilement contrôlable au moyen d'un Zêta-mètre. Un ajout supplémentaire de réactif a pour effet d'inverser la charge électrique des particules et de rompre ainsi la floculation. Employés seuls comme coagulant les polyélectrolytes cationiques s'utilisent à des doses variant de 15 à 20 mg/l de produit pur.

La floculation avec les polymères non ioniques ou anioniques ne peut s'expliquer que par des mécanismes d'adsorption et de réticulation. Lorsque les macromolécules sont dispersées dans la solution, celles-ci sont susceptibles de s'adsorber sur certains sites privilégiés des particules. Cette adsorption est due soit à la formation de liaison ionique

entre les cations de la double couche ionique et les groupements de la macromolécule, soit à la formation de liaisons hydrogène à faible énergie de liaison, mais dont la multiplicité provoque la constitution d'une structure rigide, soit encore à la formation de dipôles (forces de Van der Waal). Bien que les énergies de liaison mises en jeu soient très faibles, l'équilibre obtenu est très stable en raison du nombre important de ces liaisons (Bechac et *al.*, 1984).

De par la longueur des macromolécules, celles-ci sont susceptibles de s'adsorber sur plusieurs particules colloïdales et favoriser ainsi ce qu'on appelle les phénomènes de pontage ou de réticulation. La neutralisation de ces groupements ionisés amène en plus une rétraction de la macromolécule, ce qui contribue à accroître la densité du floc formé. Le tableau ci-dessous résume les modes d'actions et les doses nécessaires au traitement des eaux des différents types de polyélectrolytes.

Tableau (02): principaux polymères organiques (Bechac et *al.*, 1984).

Type de produits	Mode d'action	Utilisation et doses	Coagulants associés
Polyélectrolyte cationique	-neutralisation de charges	Coagulant : 15 à 20 mg/l	—
	-adsorption -réticulation	Adjuvant : 0,5 à 3 mg/l	Fe Cl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ³ , Ca (OH) ₂
Polyélectrolyte anionique	-adsorption -réticulation	Adjuvant essentiellement : 0,5 à 2 mg/l	Fe Cl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ³ , Ca (OH) ₂ polyélectrolyte cationique
Polyélectrolyte non ionique	-adsorption -réticulation	Adjuvant essentiellement : 0,5 à 2 mg/l	Fe Cl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ³ , Ca (OH) ₂ polyélectrolyte cationique

II-3- L'électrocoagulation

Cette section présentera d'abord un rappel de notions de base en électrochimie appliquée, ensuite la discussion portera sur les mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation ainsi que sur les principaux éléments de conception et d'optimisation de réacteurs d'électrocoagulation.

II-3-1- Eléments de base d'électrochimie appliquée

II-3-1-1- Courant et potentiel :

Un courant électrique est défini comme un flux de charges traversant un plan divisé par le temps :

$$I = d Q / d t$$

Où la charge Q , le temps t et le courant I son en unités de coulombs (C), de secondes (s) et d'ampères (A). la charge d'un électron est de 1.6022×10^{-19} C et, ainsi, la charge d'une mole d'électrons, ou d'autre part une mole d'ions monovalents, est équivalente à :

$$F = N_A e_0 = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C/mole}$$

Où F , N_A et e_0 sont respectivement la constante de Farady, le nombre d'Avogadro et la charge d'un électron.

Un autre paramètre important dans cette discussion est la densité de courant i , qui est le courant traversant un plan de superficie A (en m^2) :

$$i = I / A$$

II-3-1-2- Thermodynamique et équilibre d'oxydoréduction :

Dans une cellule électrochimique simple, deux électrodes placées dans un conducteur ionique sont reliées électriquement entre elles. Tel qu'illustré à la **figure (2)(a)**, lorsque la cellule est opérée en mode galvanique, comme une pile qui se décharge, des réactions chimiques d'oxydation se produisent spontanément à l'anode. Les électrons ainsi libérés se déplacent dans le circuit jusqu'à la cathode, où ils participent à des réactions chimiques de réduction. Un courant de contre-ions au sein du médium assure l'électroneutralité des solutions, si non une polarisation des deux demi-cellules menant au potentiel d'oxydoréduction opposé au potentiel initial se développerait rapidement, ce qui freinerait la réaction.

Tel qu'illustré à la **figure (2) (b)**, lorsque la même cellule est opérée en mode électrolytique, comme une pile qu'on recharge, une source de potentiel externe sert à créer une différence de potentiel opposée au minimum à ce qu'elle ne serait normalement dans la cellule, ce qui force les réactions d'oxydoréduction inverses. Ce potentiel minimum auquel on doit polariser les électrodes afin d'amorcer les réactions dépend entre autre des potentiels de réduction des espèces chimiques, E^0 .

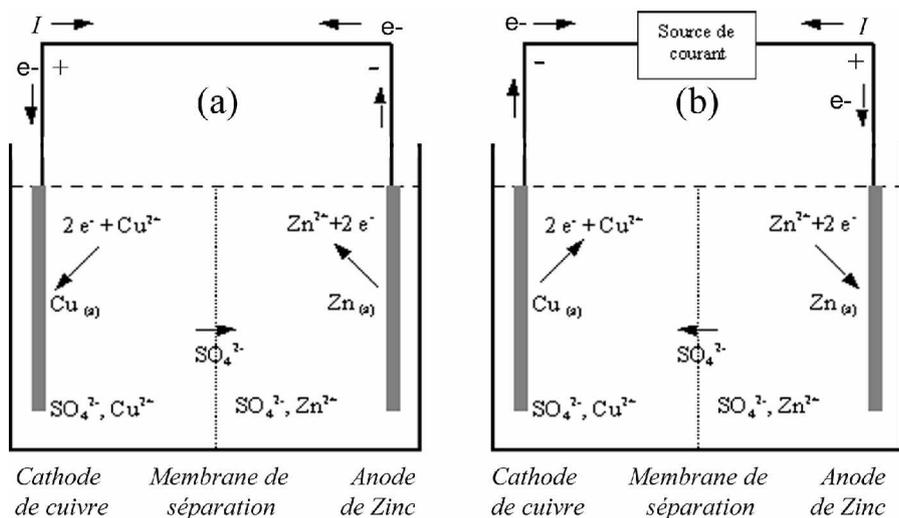


Figure (2) : Cellule électrochimique simple de cuivre et de zinc

(a) Mode galvanique, (b) Mode électrolytique (Mireille, 2006).

Pour le couple illustré à cette figure, les réactions sont :



Puisque la première réaction se produit à un potentiel plus négatif que la deuxième, les électrons se déplacent alors spontanément vers la réaction de placage (déposition) du cuivre.

Cet exemple permet d'illustrer la signification chimique du courant électrique dans une cellule électrochimique : plus le courant électrique est grand, plus le taux de réactions électrochimiques est grand. Ceci est démontré lorsque la loi de Farady, exprimée par l'équation ci-dessous, est combinée à la relation du courant électrique :

$$\begin{aligned} I &= dQ / dt \\ Q &= n F N \\ \text{Donc } I &= dQ / dt = nF (dN / dt) \end{aligned}$$

Où n et N sont la stœchiométrie des électrons et le nombre de moles impliquées dans la réaction. Par conséquent, le courant électrique dans une cellule électrochimique a une dimension moles de produit par unité de temps.

II-3-2- l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode électrochimique de traitement des eaux, elle consiste en la production *in situ* d'ions métalliques pour la coagulation-floculation par la dissolution anodique des électrodes métalliques, généralement de fer ou d'aluminium. La quantité d'ions métalliques injectés est contrôlée par le courant électrique (Guohua, 2003 ; Holt et *al.*, 2005).

Les avantages opérationnels de l'EC par rapport à la coagulation chimique sont l'élimination du transport et de la manutention de coagulants chimiques, la facilité d'automatisation des systèmes et la compacité des installations. En termes de procédé, l'électrocoagulation diminue la pollution saline et la consommation d'alcalinité engendrée par les coagulants chimiques, ses plages d'opération de pH sont plus élevées, ce qui peut favoriser des réactions de précipitation parfois bénéfiques, et, comme les autres procédés électrochimiques, son design et son opération peuvent être variés et peaufinés en fonction de l'application ciblée (Mireille, 2006).

En plus, l'électrocoagulation peut remplacer un certain nombre de procédés dans une installation de traitement des eaux (Mollah et *al.*, 2004).

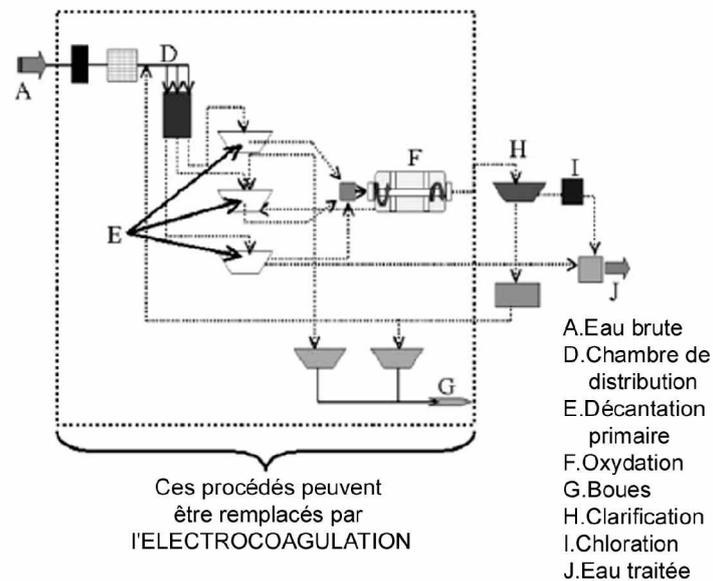


Figure (03) : Représentation schématique d'une installation typique de traitement des eaux, et les procédés complexes qui peuvent être remplacés par l'électrocoagulation (Mollah et *al.*, 2004).

L'utilisation de l'électrocoagulation pour le traitement des eaux est proposée la première fois en 1889 (UK), son application est brevetée par Elmore en 1904, l'électrocoagulation par des électrodes en aluminium et en fer est brevetée en 1909 (US).

En 1946 la première application de l'EC pour le traitement des eaux potables (Guohua, 2003).

Depuis une trentaine d'années, le procédé aurait généralement été employé à plus petit échelle principalement en industrie, et à moindre degré dans les domaines agroalimentaire et municipal. Ces applications sont présentées au **tableau (03)**.

Tableau (03) : Application à pleine échelle de l'électrocoagulation pour le traitement des rejets (Mireille, 2004).

Domaine	Industries	Objectifs
Industriel	<ul style="list-style-type: none"> • Centrales thermiques • Industries de transformation • Mines • Transformation des métaux • Fabrication de teintures 	<ul style="list-style-type: none"> • Métaux • Huiles et hydrocarbures • Détergents et autres composés organiques • MES • DCO
Transport	<ul style="list-style-type: none"> • Transport naval • Transport routier • Entreposage 	<ul style="list-style-type: none"> • Huiles et hydrocarbures • DCO • MES
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • Transformation de nourriture • Restauration 	<ul style="list-style-type: none"> • MES • DCO • Huiles et graisses
	<ul style="list-style-type: none"> • porcheries 	<ul style="list-style-type: none"> • phosphore • MES • DCO
Municipal	<ul style="list-style-type: none"> • Eau potable 	<ul style="list-style-type: none"> • Enlèvement de fluorures • Couleur • Turbidité • Désinfection
	<ul style="list-style-type: none"> • Eaux usées 	<ul style="list-style-type: none"> • MES • DCO • Phosphore
	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviats de sites d'enfouissement ou de sites contaminés 	<ul style="list-style-type: none"> • DCO • Métaux solubilisés

II-3-2-1- Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation consiste en des réactions chimiques et physico-chimiques qui sont occasionnées par un courant électrique. Elle se déroule en trois étapes successives (Mollah et *al.*, 2004) :

- Formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de l'électrode consommable
- Déstabilisation des colloïdes
- Agrégation des particules déstabilisées

Le mécanisme de déstabilisation des colloïdes est le suivant :

- Compression de la double couche diffuse
- Neutralisation des charges des espèces ioniques présentes dans l'eau
- Formation du floc.

Un simple réacteur d'électrocoagulation contient une cathode et une anode (**figure (04)**).

A l'anode, on a une oxydation

- $M_{(s)} \text{ ----- } M_{(aq)}^{n+} + n e^{-}$
- $2H_2O_{(l)} \text{ ----- } 4H^{+}_{(aq)} + O_{2(g)} + 4 e^{-}$

A la cathode, on a une réduction

- $M_{(aq)}^{n+} + n e^{-} \text{ ----- } M_{(s)}$
- $2H_2O_{(l)} + 2 e^{-} \text{ ----- } H_{2(g)} + 2OH^{-}$

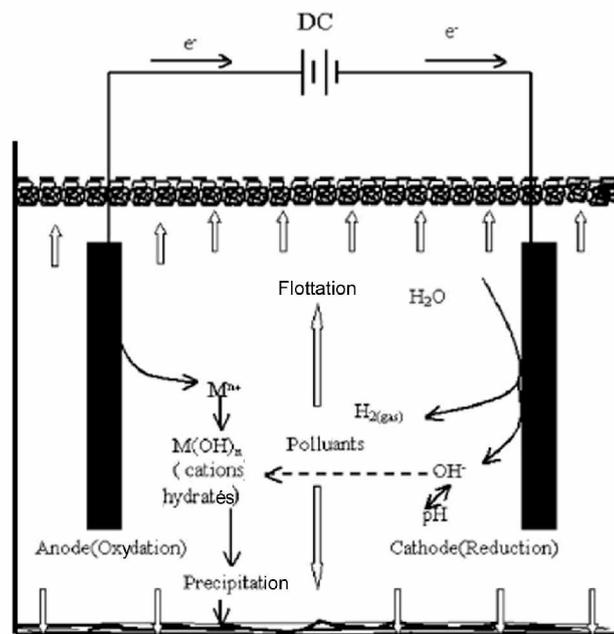


Figure (04): Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'électrocoagulation (simple cellule d'électrocoagulation) (Mollah et *al.*, 2004).

II-3-2-2- Eléments de conception de réacteurs électrochimiques

Le design de réacteurs électrochimiques varie énormément selon les objectifs et les contraintes du procédé. Des critères chimiques, économiques, technologiques, environnementaux, d'ingénierie et de sécurité sont à considérer lors du travail de conception.

La forme, le mode d'opération (cuvée, piston, continu), le régime hydraulique (turbulent, laminaire), le nombre d'électrodes, le type de connexion électrique (monopolaire simple, monopolaires à plusieurs électrodes, bipolaires, etc..) et la structure des électrodes sont les variables de conception typiques dans une cellule électrochimique. De plus, le design sera orienté selon les réactions que l'on veut favoriser (Mollah et *al.*, 2004 ; Mireille, 2006).

Des choix de design commun sont présentés au **tableau (04)**

Tableau (04) : Eléments communs de design de réacteurs électrochimiques (Mireille, 2006).

Eléments de design	Choix possibles	
Mode d'opération	Cuvée	Continu
Séquences de réacteurs	Multiples séquences et combinaisons possibles	
Mode de séparation du produit	Multiples stratégies, selon le produit obtenu	
Géométrie d'électrodes	Deux dimensions	Trois dimensions
Mouvement d'électrodes	Statique	Dynamique
Mode de connexion d'électrodes	Monopolaire	Bipolaire
Distance inter-électrodes	Modérée	Capillaire
Composition des solutions à traiter	Pas d'ajout	Ajouts
<ul style="list-style-type: none"> • ajustement de la composition • endroit de l'ajustement 	Interne	Externe
Fermeture du réacteur	Ouverte	Scellée

II-3-2-2-1- Mode d'opération et régime de mélange

Les configurations les plus communes sont schématisées à la **figure (05)**.

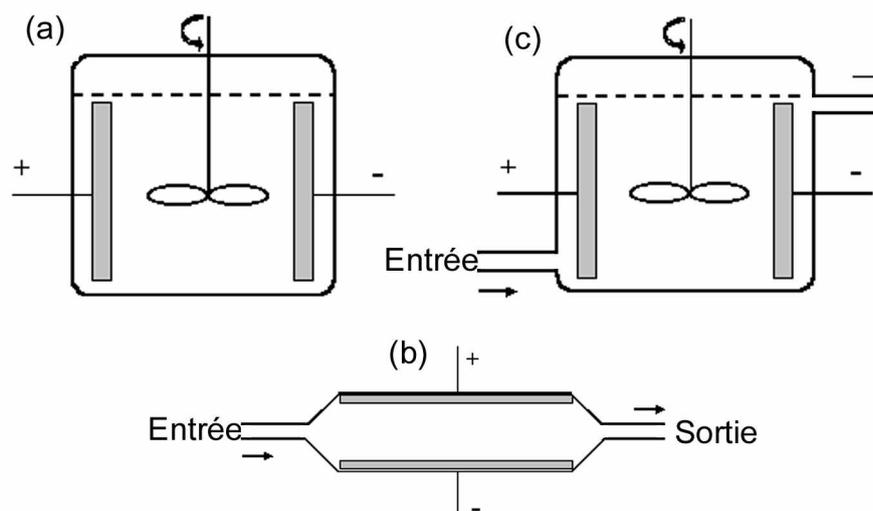


Figure (05) : Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs électrochimiques. (a) cuvette, (b) piston, (c) continu avec agitation (Mireille, 2006).

II-3-2-2-2- Séquence de réacteurs

Si plusieurs réacteurs sont utilisés, on pourra les combiner en parallèle ou en série. On pourra par ailleurs y inclure une recirculation des solutions traitées après séparation du produit ou même une recirculation d'une portion de produit afin qu'il serve de noyau de réaction pour les solutions non traitées.

II-3-2-2-3- Mode de séparation du produit

Si le procédé engendre un produit à séparer, différentes stratégies ou combinaisons de stratégies pourront être employées selon la nature du produit ainsi que selon les critères de pureté et d'efficacité d'extraction. Quelques exemples de techniques sont la décantation, la flottation, la centrifugation, la précipitation chimique, la séparation par magnétisme ou par densité, etc. (Mireille, 2006).

II-3-2-2-4- Mode de connexion d'électrodes

Les configurations monopolaires, bipolaires ou combinées peuvent être sélectionnées, telles que schématisées à la **figure (06)**. Dans un réacteur monopolaire, les cellules sont connectées en parallèle et ont ainsi la même chute de tension à travers chaque paire d'électrodes. A l'opposé, dans un réacteur bipolaire les cellules extérieures sont les seules à être connectées de telle sorte que les autres électrodes acquièrent une double polarité, chaque face étant opposée électriquement à l'électrode adjacente. Cette configuration offre l'avantage de nécessiter moins de puissance électrique et moins de

connexions physiques. Finalement, des configurations combinées peuvent également être utilisées (Mireille, 2006).

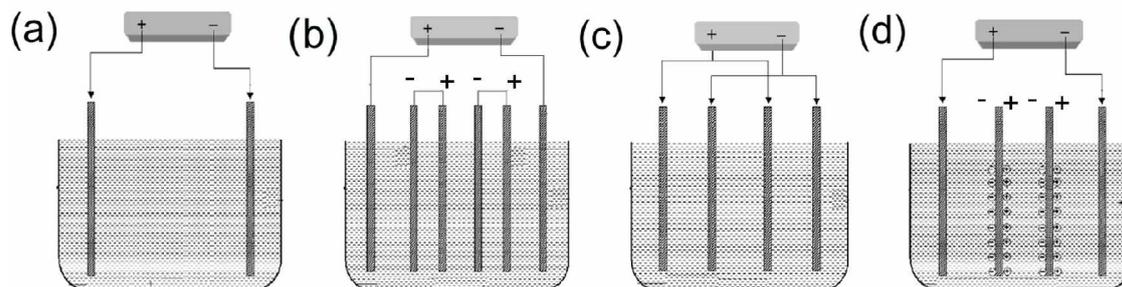


Figure (06) : Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques. (a) monopolaire simple, (b) mixte : électrodes internes en série mais non reliées aux électrodes externes, (c) monopolaires à plusieurs électrodes, (d) bipolaire (Mollah et al., 2004).

II-3-2-2-5- Ajustement de la composition de la solution à traiter

Selon les avantages technico-économiques obtenus, c'est-à-dire la diminution de la tension électrique nécessaire et l'optimisation des réactions chimiques on pourra choisir d'ajouter des produits pour augmenter la conductivité, ajuster le pH, etc. Selon le temps de réaction nécessaire, ceux-ci seront ajoutés avant, pendant ou après le passage dans le réacteur (Mireille, 2006).

II-3-3- Aperçu et classification des systèmes de réacteurs et des études faites sur d'électrocoagulation :

Les travaux effectués sur les systèmes d'électrocoagulation peuvent être classés comme suit :

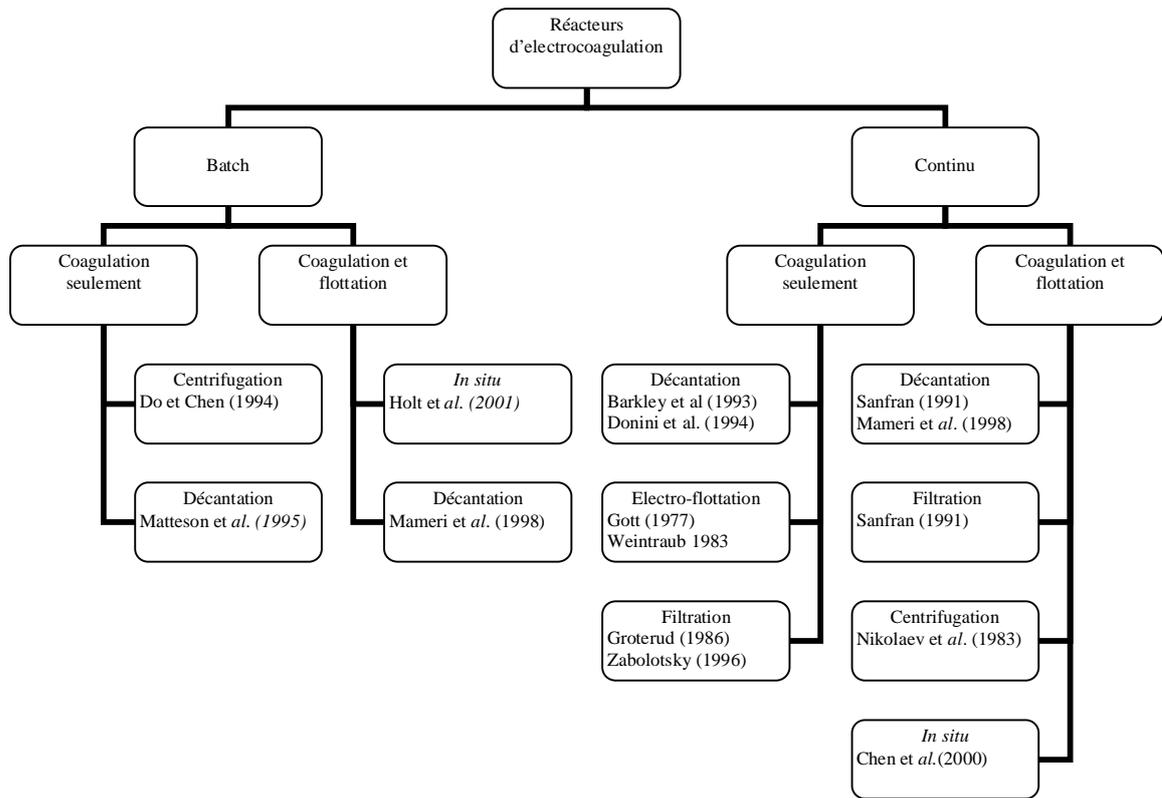


Figure (07) : Classification des études faites sur l'electrocoagulation.

CHAPITRE III: L'AGITATION ET LA FLUIDISATION :

III-1- L'agitation :

III-1-1- Définition :

L'agitation est l'opération qui crée ou accélère le contact entre deux ou plusieurs phases. Elle a pour but de mélanger à une phase support une ou plusieurs phases d'apport (Scriban, 1998).

- Une phase solide constituée par des particules. L'opération de mélange consiste à réaliser une suspension qui doit être la plus homogène possible ;
- Une phase gazeuse constituée du gaz d'oxygénation pour les procédés aérobies. L'opération de mélange, dans ce cas, est une émulsion ;
- Une phase liquide constituée par les réactifs et l'alimentation que l'on ajoute au cours du fonctionnement. L'opération à réaliser est un mélange.

Cette agitation peut être assurée par :

- L'injection du gaz comprimé à un débit, une pression et suivant un mode d'introduction étudié ;
- L'introduction d'une énergie mécanique dans le réacteur au moyen d'une pièce mobile;
- Le couplage des deux moyens d'agitation préciser.

III-1-2- Les agitateurs :

Généralement l'agitation est provoquée par une pièce, dite mobile d'agitation, entraînée dans un mouvement de rotation, par un arbre lui-même relié à une source d'énergie mécanique. Il a pour fonction de mettre en mouvement un fluide constitué de plusieurs phases, placé dans un récipient.

Il y a deux types :

- 1- Les mobiles d'agitation à débit radial, générateurs d'actions de turbulence ou de cisaillement. Le fluide sort de la pièce d'agitation de façon tangentielle, horizontalement.
- 2- Mobiles d'agitation à débit axial : induisant des actions de pompage. Le fluide dans ce cas sort verticalement de la pièce d'agitation, et la circulation dans la cuve se fait globalement de haut en bas au centre, au-dessus de la pièce d'agitation, et de bas en haut à la périphérie.

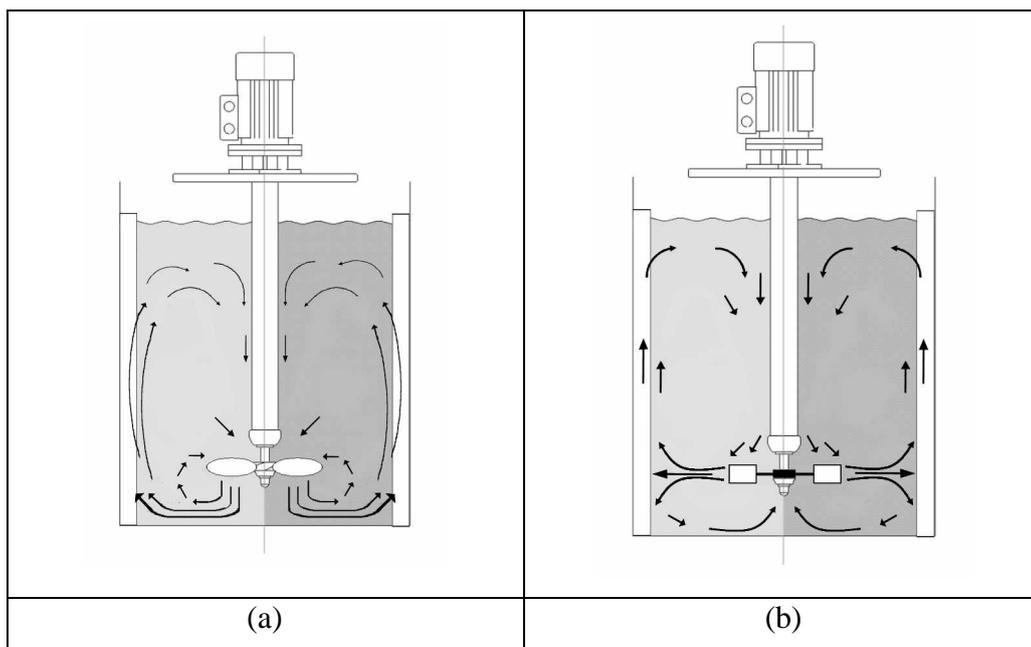


Figure (08) : Ecoulement du fluide : a – agitateur à débit axial ; b– agitateur à débit radial (Scriban, 1998).

Les principaux mobiles d'agitation sont schématisés dans la figure suivante :

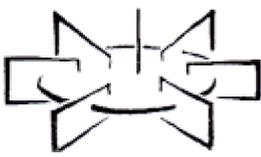
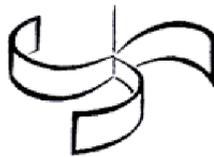
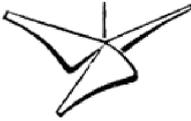
Mobiles d'agitation à débit radial			
Agitateur à ancre	Turbine RUSHTON	Turbine à pales incurvées	Paddle
			
Mobiles d'agitation à débit axial			
Hélice marine	Hélice double flux	Hélice à grandes pales minces	Agitateur à ruban hélicoïdal
			
Mobiles d'agitation à débit radial et axial			
Turbine à pales inclinées			

Figure (09) : les différents mobiles d'agitation (Scriban, 1998).

La géométrie de la cuve joue bien sur un rôle important dans l'opération d'agitation. Par exemple dans le cas d'un réacteur équipé d'une turbine à pales droites, la **figure (10)** définit les caractéristiques géométriques de l'hydromachine (cuve-agitateur) (Scriban, 1998).

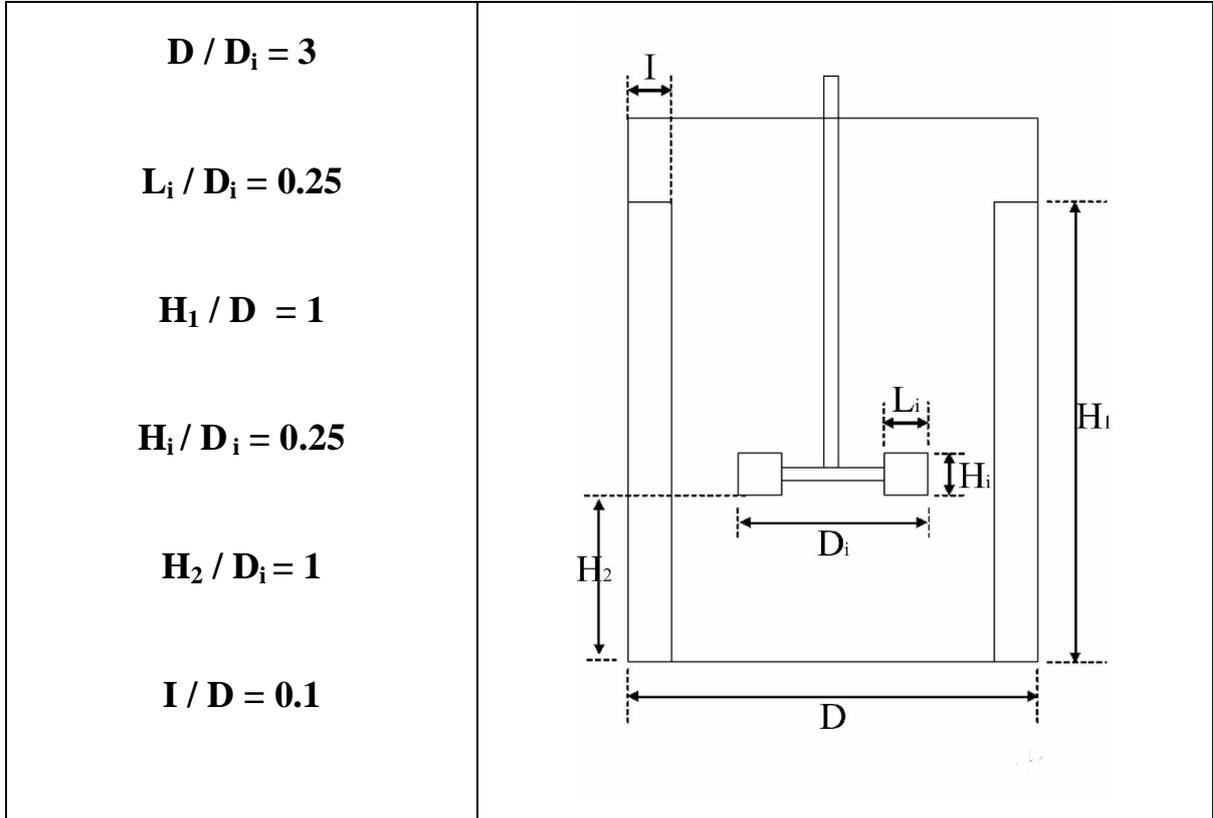


Figure (10) : caractéristiques géométriques de l'hydromachine cuve-agitateur (Scriban, 1998).

III-2- La fluidisation

III-2-1- Définition

La fluidisation est un procédé utilisé en génie chimique permettant de maintenir des particules solides en suspension dans un fluide sans qu'il y ait de déplacement d'ensemble (David, 2002 ; Hamlil, 2005).

Cet état rend possible la mise en contact entre la phase solide et le fluide environnant. Les lits fluidisés présentent comme avantage de pouvoir fonctionner en système ouvert ou fermé. De plus, la température est constante au sein du réacteur. Pour cela ils sont largement utilisés comme méthodes de contact spécialement dans les procédés qui impliquent d'importants changements de température et une régénération fréquente des solides.

III-2-2- Principe :

Considérons un lit de fines particules, reposant sur une grille, dans une colonne cylindrique, traversée par un courant fluide, qui circule du bas vers le haut, lentement. Les frottements entraînent une perte de charge qui augmente avec la vitesse du fluide, mais le lit reste fixe. Si l'on augmente progressivement la vitesse du fluide, on voit le lit se dilater, puis les particules se mettent à circuler en mouvement Brownien (Hamlil, 2005).

Le courant fluide peut être liquide ou gazeux (la fluidisation est diphasique) ou formé d'une émulsion gaz-liquide (la fluidisation est triphasique).

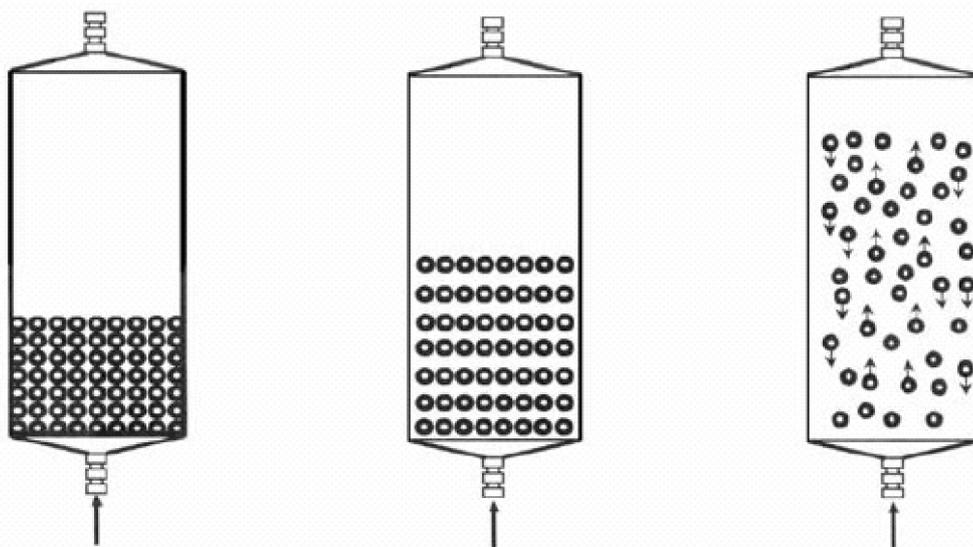


Figure (11) : Représentation schématique du lit fluidisé. Evolution de la hauteur du lit de billes (démarrage (gauche) ; expansion (milieu) ; stabilisation (droite)) (David, 2002).

III-2-3- Classification :

La fluidisation triphasique gaz-liquide-solide peut être classifiée principalement dans deux modes d’opération (David, 2002 ; Hamlil, 2005) :

- 1- La fluidisation triphasique à co-courant ;
- 2- La fluidisation triphasique à contre-courant.

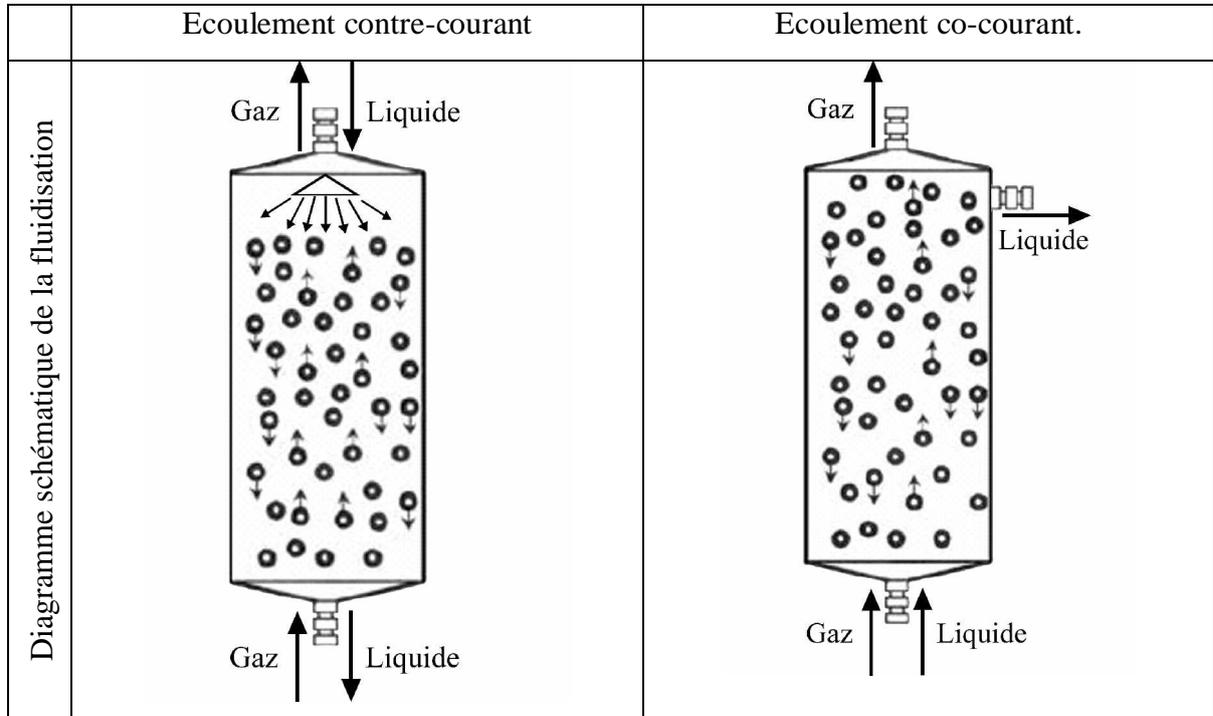


Figure (12) : Modes de la fluidisation triphasique (Hamlil, 2005).

III-2-4- Le comportement hydrodynamique :

Le comportement hydrodynamique est un sujet complexe qui discute le comportement général ou global du lit, les mécanismes des bulles et de traînées de bulles et les modèles d’écoulement (Hamlil, 2005).

- La description du comportement général du lit renferme les observations et les relations empiriques pour la vitesse minimale de fluidisation, la perte de charge, les rétentions des phases, la porosité du lit, les régimes d’écoulement et l’entraînement des solides.
- La compréhension fondamentale des mécanismes de la bulle et de la traînée de bulle fournit la base pour le développement des modèles d’écoulement en prenant en compte les rétentions individuelles des phases dans le lit et la vitesse terminale de chute de la particule dans le milieu gaz-liquide.

Mais dans notre cas on se limite par une représentation schématique du comportement général du lit.

Comportement général du lit :

Le comportement hydrodynamique des lits fluidisés triphasiques reflète les interactions complexes entre les phases individuelles. L'interaction la plus importante survient entre les bulles de gaz qui s'élèvent et le milieu liquide-solide qui l'entoure (David, 2002).

Trois régions distinctes au-dessus du distributeur gaz-liquide sont identifiées en se basant sur le phénomène physique prédominant :

- La région du distributeur : se réfère à la région immédiate au-dessus du distributeur gaz-liquide. Elle renferme la région de la formation initiale de la bulle jusqu'à l'établissement de la forme final de la bulle. Le comportement hydrodynamique dans cette région dépend du type du distributeur gaz-liquide.
- La région du lit fluidisé : elle renferme la portion principale du lit fluidisé. Le comportement dans cette région dépend des conditions opératoires.
- La région de désengagement : elle contient principalement les particules entraînées à partir de la région du lit fluidisé.

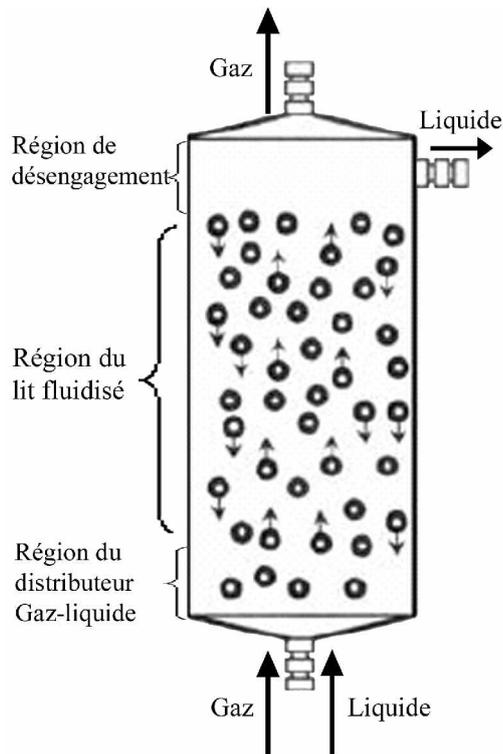


Figure (13) : Représentativité schématique du comportement général du lit (Hamlil, 2005).

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie contient deux chapitres :

Le premier chapitre contient trois sections :

- La première et la deuxième section décrivent respectivement les dispositifs expérimentaux et les eaux usées synthétiques qui ont été employés au cours du projet.
- La troisième section donne un aperçu du programme expérimental en présentant les séries d'essais d'électrocoagulation et de tests complémentaires en laboratoire qui ont été réalisés.

En suite, le chapitre résultats et discussions qui présente les résultats expérimentaux et la discussion de ceux-ci, selon l'ordre des objectifs du projet (évaluer l'impact de divers paramètres de conception et d'opération sur l'efficacité du système).

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES.

IV-1- Dispositifs expérimentaux :

IV-1-1- La cellule d'électrocoagulation :

La cellule d'électrocoagulation est, tel que schématisé à la **figure (14)**, constituée de :

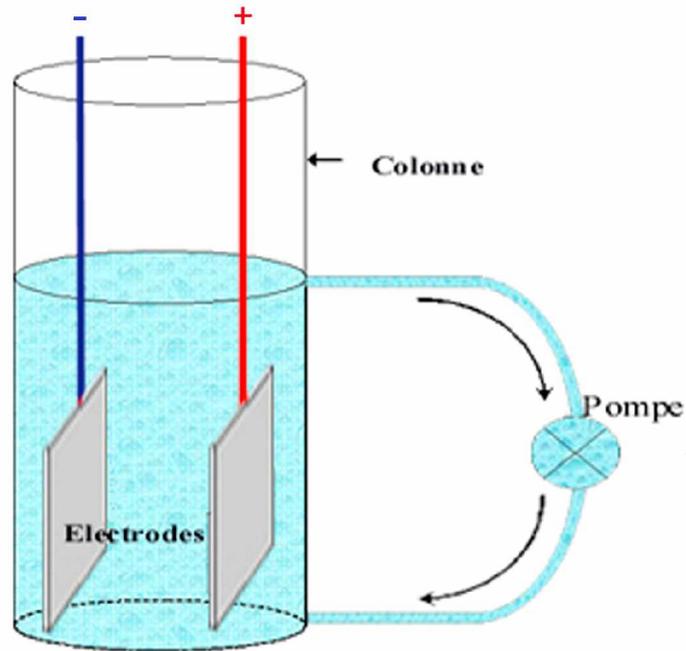


Figure (14) : Représentation schématique de la cellule d'électrocoagulation.

- Une pompe servant à recirculer le liquide à traiter.
- Une enceinte de forme cylindrique constituée par une colonne en plexiglas de 300 mm de hauteur et une base de forme arrondie de 100 mm de diamètre avec un volume utile d'un litre.
- Deux plaques en aluminium (électrodes) chacune à une longueur de 80 mm, une largeur de 70 mm et une épaisseur de 0,5 mm. Ces électrodes sont installées parallèlement dans la colonne, séparées par une distance de 50 mm et connectées séparément à deux fils électriques.

A part les électrodes, tous les matériaux venant en contact avec le liquide à traiter sont de nature isolante, la paroi de la cellule, le corps de la pompe, les tuyaux d'acheminement et les joints.

IV-1-2- Le mobile d'agitation :

Le mobile d'agitation, schématisé par la **figure (15)**, est fabriqué manuellement au niveau du laboratoire. C'est un agitateur à ruban hélicoïdal (mobile d'agitation à débit axial) qui permet de mettre en suspension, avec moins de turbulences, les particules métalliques. Il est constitué d'une tige en plexiglas de 10 mm de diamètre et deux plaques rondes en plastique de 50 mm de diamètre.

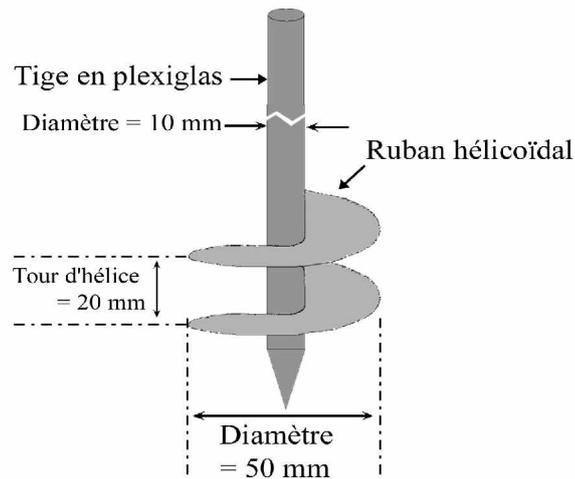


Figure (15) : Représentation schématique du mobile d'agitation (Ruban hélicoïdal).

IV-1-3- Le système de fluidisation :

Ce système, schématisé par la **figure (16)**, est conçu au niveau du laboratoire par un tuyau en plastique de 5 mm de diamètre. Il contient environ 500 trous de 0.1 mm de diamètre, enroulé en spirale et fermé de l'une des deux extrémités. Il permet une meilleure diffusion de l'air comprimé sur une plus grande surface pour une meilleure fluidisation des particules métalliques.

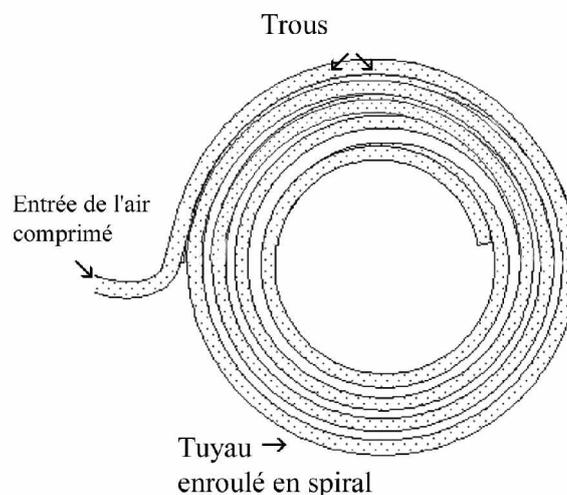


Figure (16) : Représentation schématique du système de fluidisation.

IV-1-4- Moteur d'agitation :

Pour mettre en mouvement un fluide constitué de plusieurs phases, l'agitation est provoquée par une pièce (mobile d'agitation) entraînée dans un mouvement de rotation par un arbre lui-même relié à une source d'énergie mécanique.

Cette énergie mécanique est fournie par un moteur pouvant donner une vitesse de rotation de 40 à 1400 rpm.

IV-1-5- Le compresseur :

En laboratoire, l'air comprimé nécessaire pour la fluidisation, est fourni par un compresseur pouvant produire une pression de 12 bars. Ce compresseur est relié au système de fluidisation par une canalisation de 5 millimètres de diamètre.

IV-1-6- Le générateur :

Le champ électrique entre les électrodes est généré par un appareil pouvant produire un courant continu de deux ampères. L'appareil est relié aux électrodes par des fils en cuivre munis de pinces crocodiles.

IV-1-7- Les particules métalliques ou « électrodes particulières » :

L'utilisation de particules métalliques comme électrodes particulières a pour objectifs d'augmenter le rendement de l'électrocoagulation.

Deux types de particules peuvent être utilisés comme micro-électrodes, des particules de fer ou d'aluminium.

Au début, nous avons choisi des granules de fer (0.2-0.4 mm).

Mais, les observations des premiers essais nous ont permis de constater qu'il est très difficile de maintenir en suspension ces particules de fer avec une faible agitation à cause de leur densité élevée.

Et en tenant compte des observations suivantes :

- Ces granules de fer traversent en chute libre une colonne d'eau de 400 mm de hauteur pendant 3.61 secondes.
- Des particules en aluminium (1-2 mm) mettent 6.06 secondes pour chuter la même distance.

Ceci nous conduit à opter pour les particules d'aluminium pour la réalisation de notre travail.

Ces particules d'aluminium proviennent des déchets des menuiseries d'aluminium après tamisage. Un traitement par la soude (NaOH, 1N) est nécessaire pour les rendre utiles à nos essais.

IV-1-8- Les réacteurs conçus :

Pour réaliser nos expériences, nous avons conçu deux réacteurs d'électrocoagulation qui diffèrent l'un de l'autre par le système de mise en suspension des particules métalliques (agitation ou fluidisation).

IV-1-8-1- Premier réacteur : « réacteur parfaitement agité »:

Le réacteur parfaitement agité conçu est schématisé par la **figure (17)**. Dans ce réacteur la mise en suspension des micro-électrodes est provoquée par l'agitateur à ruban hélicoïdal entraîné dans un mouvement de rotation par un moteur à vitesse variable.

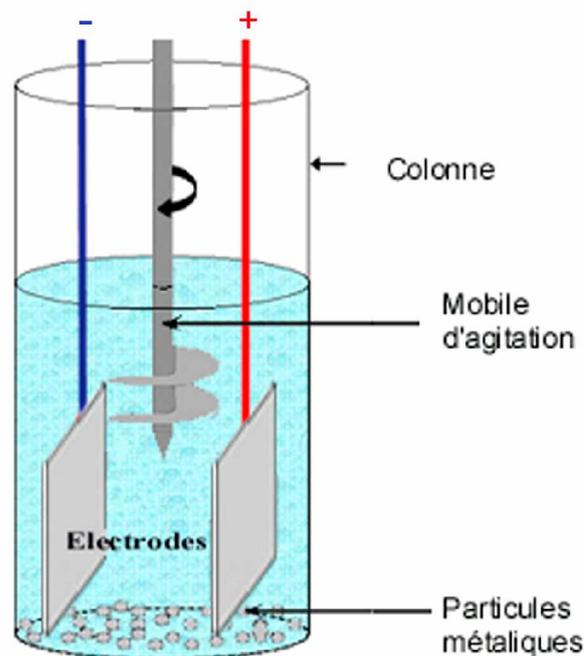


Figure (17) : Représentation schématique du réacteur parfaitement agité.

IV-1-8-2- Deuxième réacteur : « réacteur à lit fluidisé »:

Le réacteur à lit fluidisé que nous avons conçu est schématisé par la **figure (18)**. Dans ce réacteur, la mise en suspension des électrodes particulières est provoquée par l'air comprimé injecté dans le milieu réactionnel à travers le système de fluidisation.

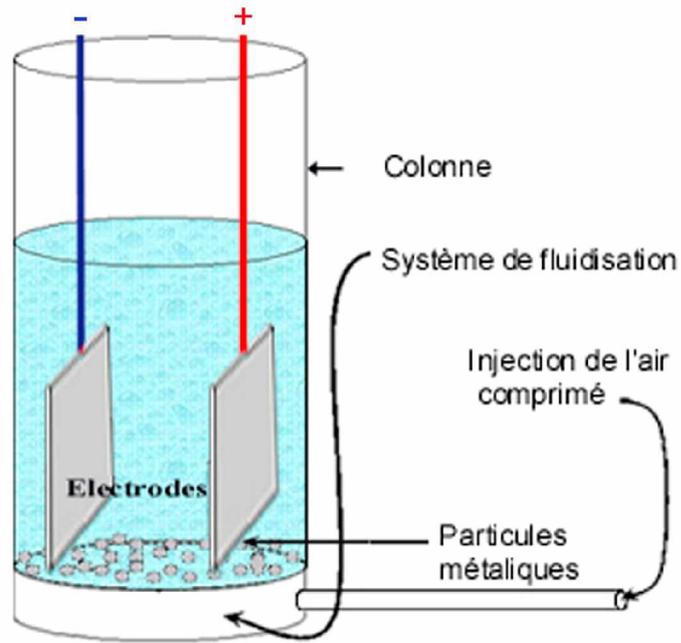


Figure (18) : Représentation schématique du réacteur a lit fluidisé.

IV-1-9- Montage des dispositifs expérimentaux :

IV-1-9-1- En Batch :

Les deux montages sont schématisés dans la figure (19)

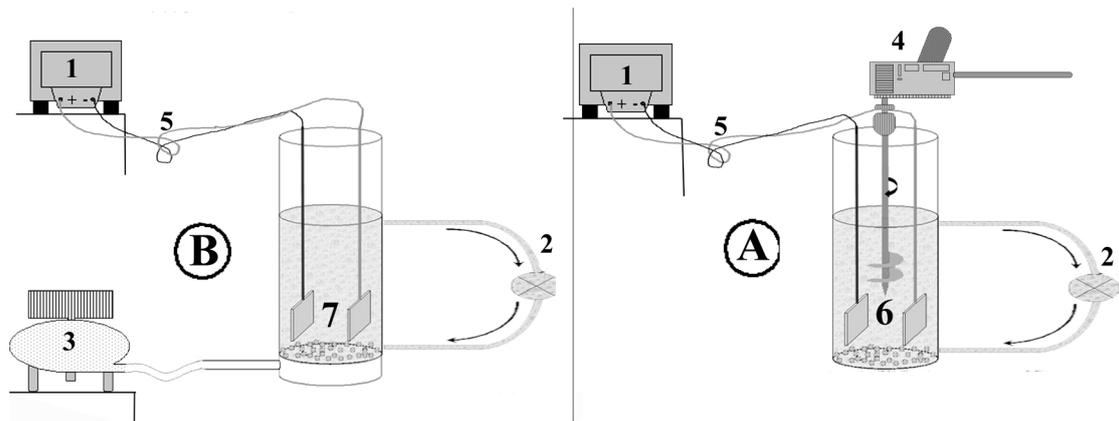


Figure (19) : Représentation schématique des montages expérimentaux (batch).

- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 : Générateur | 6 : Réacteur parfaitement agité. |
| 2 : Pompe de recirculation. | 7 : Réacteur a lit fluidisé. |
| 3 : Compresseur. | A : Installation expérimentale avec réacteur parfaitement agité. |
| 4 : Moteur d'agitation. | B : Installation expérimentale avec réacteur a lit fluidisé. |
| 5 : Fils électriques. | |

IV-1-9-1- En Continu :

Le montage est schématisé dans la **figure (20)**

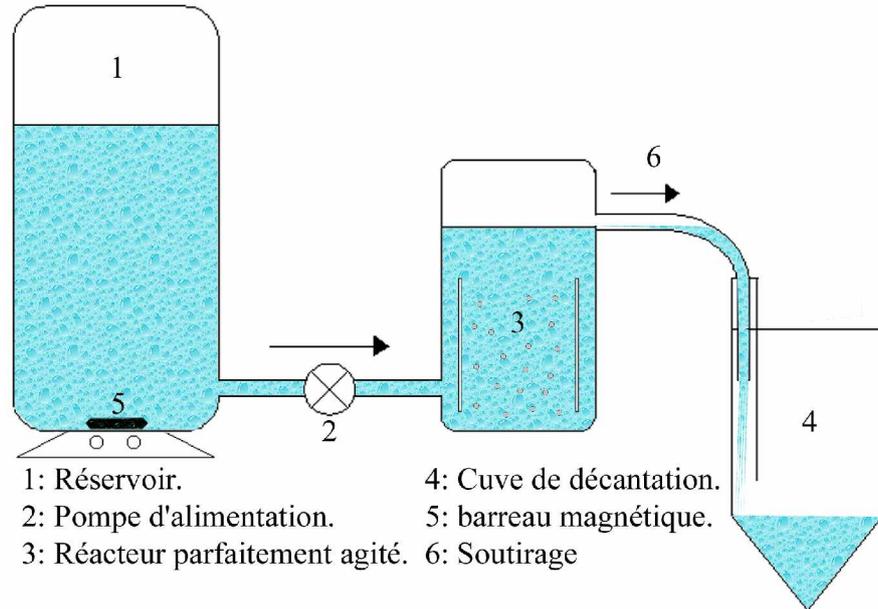


Figure (20) : Représentation schématique du montage expérimental pour l'essai en continu.

IV-2- Eaux usées synthétiques :

Sauf exception, les solutions servant aux essais ont été préparées à partir de l'eau du robinet équilibrée à la température ambiante. Selon l'essai, différentes quantités de polluant et de chlorure de sodium (NaCl) ont été dissoutes dans l'eau. Le pH de l'eau a été ajusté avant le début de l'essai à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique.

Pour des raisons purement pratiques, nous avons choisi comme polluant une substance témoin dont la concentration est facilement suivie par des mesures spectrophotométriques, le bleu turquoise un colorant très utilisé en industries textiles.

IV-3- Protocole expérimental :

La première étape, après le montage des dispositifs expérimentaux, a pour but principal la visualisation de l'effet de la vitesse de rotation ainsi que la pression de l'air injecté sur la quantité des granules mise en suspension.

La deuxième étape consiste à déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant, et de tracer sa courbe d'étalonnage.

La troisième étape consiste à effectuer les essais d'électrocoagulation et les tests complémentaires pour évaluer l'importance de divers paramètres de conception et d'opération sur l'efficacité du système.

Remarque : tous les essais sont faits en triplicata.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1- Effet de la vitesse de rotation sur la quantité des granules mise en suspension :

L'objet de ces essais, est de visualiser l'influence de la vitesse de rotation sur la quantité des particules mise en suspension. Pour ce faire, le réacteur parfaitement agité a été rempli par un litre d'eau du robinet, une quantité de particules a été ajoutée (25 g), et différentes vitesses de rotation ont été appliquées. Deux types de particules ont été utilisés :

- granules de fer (0.2-0.4 mm)
- déchets d'aluminium (1-2 mm)

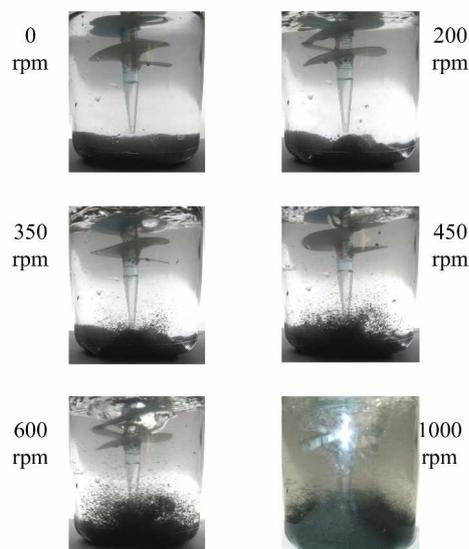


Figure (21) : Effet de la vitesse de rotation sur la quantité des granules de fer mise en suspension.

La comparaison des **figures (21,22)** permet de constater que : pour une même vitesse de rotation la quantité de granules d'aluminium mise en suspension est nettement supérieure à celle de granules de fer. Ceci nous conduit à opter pour les particules d'aluminium pour la réalisation de notre travail.

A la lecture de la **figure (22)**, il apparaît pertinent de séparer l'analyse des résultats selon (3) trois conditions :

- Faible vitesse de rotation (0 à 200 rpm);
- Vitesses de rotation moyennes (250 à 350 rpm);
- Grandes vitesses de rotation (supérieur à 450 rpm).

Dans la première situation (0 à 200 rpm) la quantité des particules mise en suspension est très faible, par contre dans la deuxième et la troisième situation cette

quantité est très importante, ce qui explique l'importance de la vitesse de rotation pour la mise en suspension. Mais, pour des grandes vitesses de rotation, plus cette vitesse est élevée plus la force centrifuge, qui met les particules en rotation à l'intérieur du réacteur, augmente, et la hauteur de la suspension diminue

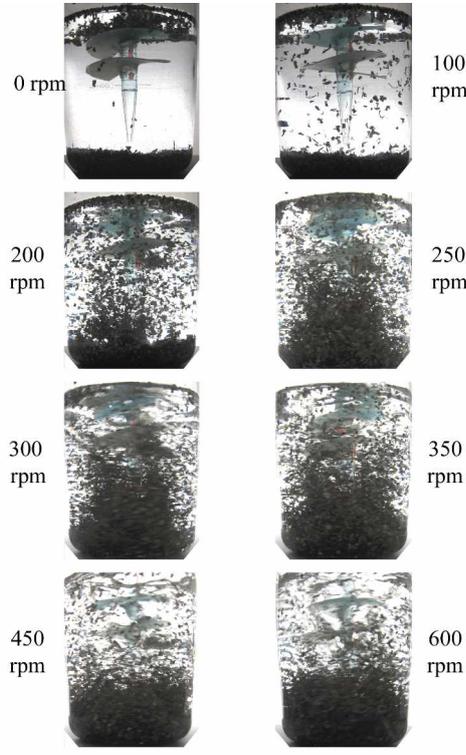


Figure (22) : Effet de la vitesse de rotation sur la quantité des granules d'aluminium mise en suspension.

V-2- Effet de la pression d'injection de l'air sur la quantité des granules mise en suspension :

Pour visualiser l'influence de la pression d'injection de l'air sur la quantité des particules mise en suspension, le réacteur à lit fluidisé a été rempli par un litre d'eau du robinet, une quantité de particules (25 g) a été ajoutée (fer « 0.2-0.4 mm » ou Aluminium « 1-2 mm »), et l'air de fluidisation a été injecté avec différentes pressions. Dans chaque essai, une photo a été prise.

Les images présentées à la **figure (23)** indiquent qu'à très faible pression d'injection, le lit reste fixe, et si l'on augmente progressivement la pression, on voit le lit se dilater et les particules se mettent en suspension en quantités croissantes.

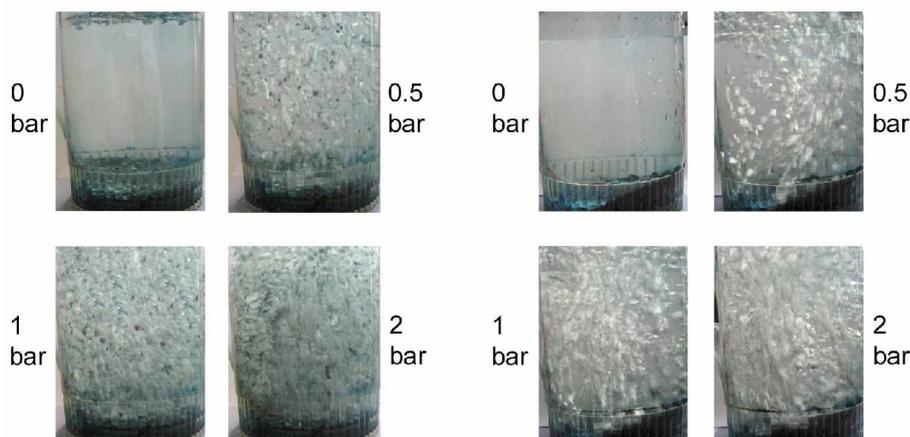


Figure (23) : Effet de la pression de l'air injecté sur la quantité des granules mise en suspension. à gauche : granules d'aluminium, à droite : granules de fer

V-3- Etude spectrophotométrique du colorant bleu turquoise :

Le bleu turquoise est un colorant industriel de synthèse (poudre très soluble) destinés à la teinture chimique. Il a un groupement caractéristique qui est le monochlorothiazine, et un groupement essentiel, le phtalocyanine de cuivre, détectable par spectroscopie UV-Visible dont le principe repose sur la loi de Beer-Lambert.

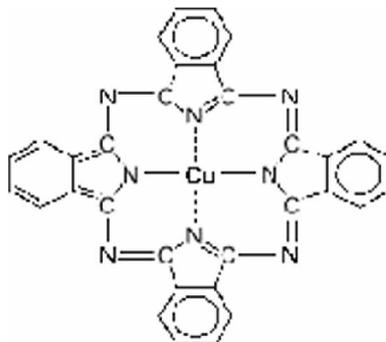


Figure (24) : Structure de phtalocyanine du cuivre.

Les mesures ont été faites sur des solutions de colorant préparées par dilution à partir de la solution mère de colorant à 0.5 g/l dans l'eau.

Pour déterminer la longueur d'onde maximale, nous avons travaillé avec une teneur en colorant de 250 mg/l.

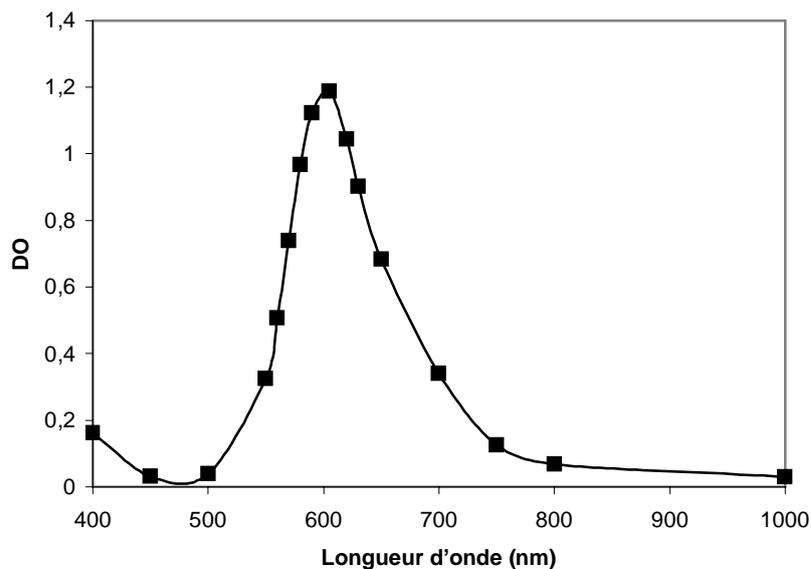


Figure (25) : Spectre d'absorption du colorant (bleu turquoise).

D'après la **figure (25)**, représentant le spectre d'absorption du colorant, on distingue un pic caractéristique à 605 nm qui correspond à la DO maximale.

Sur la base du maximum d'absorption du colorant, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage. La courbe obtenue est représentée ci-après (**Figure (26)**).

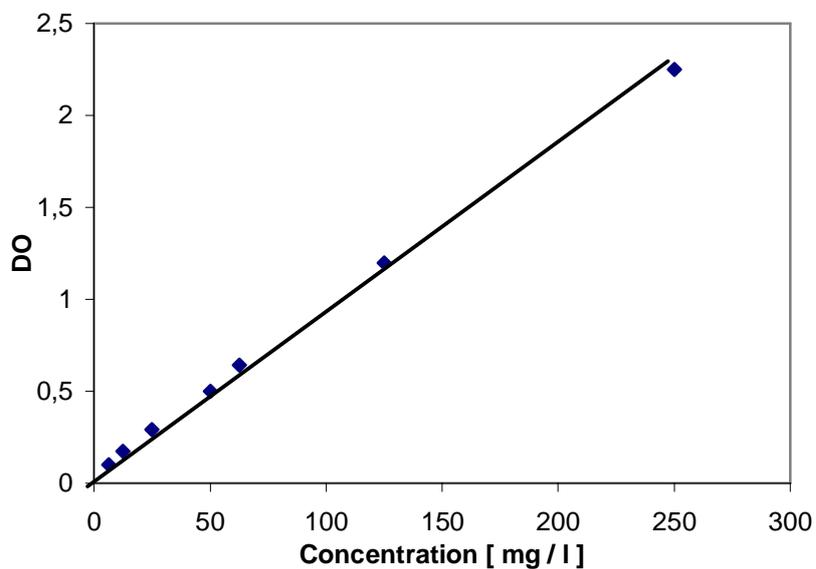


Figure (26) : Courbe d'étalonnage du colorant bleu turquoise.

V-4- Effet de la vitesse d'agitation sur l'électrocoagulation :

Pour établir l'effet de la vitesse de rotation sur la cinétique d'élimination du colorant, nous avons effectué une série d'essais avec différentes vitesses de rotation à savoir : 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 450 rpm et 600 rpm.

Le pourcentage résiduel du colorant est présenté en fonction du temps, pour les différentes vitesses, à la **figure (27)**, et les pourcentages d'abattement, après 10 min de traitement, sont présentés en fonction des vitesses de rotation à la **figure (28)**.

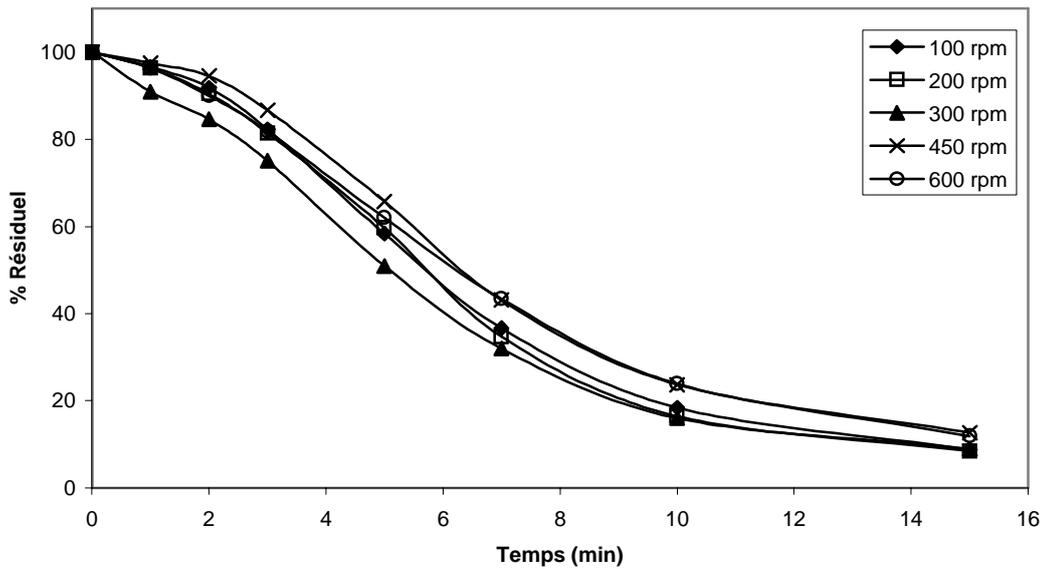


Figure (27) : Effet de la vitesse de rotation sur la cinétique de l'électrocoagulation. ($I=0.4$ A, $C_0=250$ mg/l, $S=1$ g/l NaCl, pH neutre, Absence de particules d'aluminium).

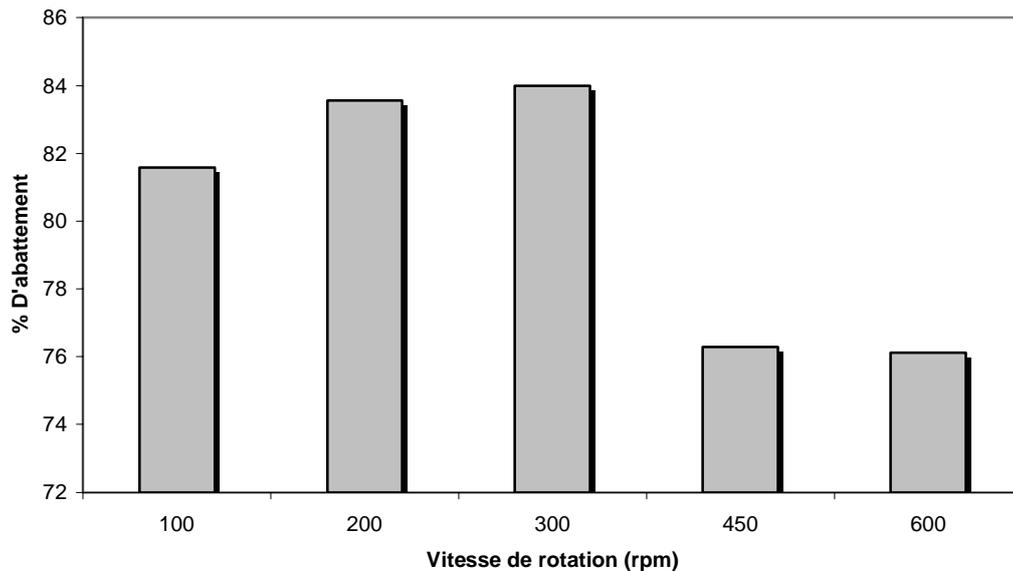


Figure (28) : Effet de la vitesse de rotation sur l'électrocoagulation. (Après 10 minutes de traitement).

Tel que relevé sur les **figures (27-28)**, deux types d'effets sur l'élimination du colorant sont constatés avec l'agitation de la solution :

- A faible vitesse de rotation (comparaison entre 100 et 300 rpm) on remarque une amélioration de la cinétique d'élimination (effet positif) du moins dans les premières dizaines de minutes.
- Pour des vitesses plus élevées (comparaison entre 300 et 600 rpm) nous constatons une cinétique moins rapide (effet négatif).

La déstabilisation des colloïdes par les coagulants nécessite le contact entre les deux, ce contact est assuré par une bonne homogénéisation du mélange réactionnel, ce qui explique l'effet positif de l'agitation. De plus, étant donné qu'un des mécanismes de la coagulation floculation fonctionne par le piégeage des solides afin de les isoler de la phase liquide, la promotion du cisaillement des floes formés pourrait entraver ce processus d'enlèvement, c'est l'effet négatif de l'agitation (Mireille, 2006).

Réactions aux électrodes :

La compréhension des mécanismes mis en jeu en coagulation et en électrocoagulation a toujours suscité un grand intérêt dans l'objectif de mieux améliorer ces deux procédés. De ce fait, de nombreux travaux relatent les réactions chimiques les régissant.

Dans le procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit in situ par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage d'un courant. Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en aluminium soumises un courant continu sont les suivantes (Labanowsky, 2004) :

A l'**anode**, le métal est oxydé suivant la réaction : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^{-}$

Catonné (1996) précise que, 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**, la principale réaction répertoriée dans la bibliographie conduit à la réduction de l'eau :



La production d'ions OH^{-} sur la face cathodique provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH (Picard, 2000 ; Picard et al, 2000). :



L'ensemble des ions Al^{3+} générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement :



En réalité, comme en coagulation, diverses espèces monomériques comme Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^- , et polymériques comme $\text{Al}_2(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, sont formées puis se transforment finalement en $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ selon de complexes cinétiques de précipitation (Jianq, 2002).

Réactivité des particules polluantes :

Les procédés de coagulation et d'électrocoagulation sont régis par des mécanismes propres qui, outre la façon de libérer l'aluminium, induisent des réactions différentes avec les particules polluantes. Néanmoins tous deux utilisent les propriétés des coagulants métalliques pour agréger les particules polluantes afin de mieux l'éliminer.

En solution, la stabilité d'un composé étant déterminée par ses propriétés physico-chimiques mais aussi électrostatiques, les nombreuses répulsions électrostatiques entre composés organiques de même charge conduisent à un système très stable. En effet, les colloïdes se maintiennent éloignés les uns des autres par la répulsion de leur double couche (couche liée et couche diffuse) (Holt, 2002). Le rôle d'un coagulant est de déstabiliser la suspension en réduisant ces forces de répulsion afin de permettre aux particules de s'agréger.

En raison des phénomènes de répulsion, les colloïdes forment généralement des suspensions très stables. Les phénomènes de coagulation agissent alors de manière à neutraliser leurs charges afin de favoriser leur agglomération et permettre leur décantation.

Les mécanismes conduisant à cette déstabilisation des colloïdes ont été largement étudiés (Amirtharajah, 1988) et peuvent être récapitulés comme suit (Rebhun, 1993) :

- Diminution de la charge des colloïdes par l'ajout du coagulant qui permet de comprimer leur double couche.
- Neutralisation de la charge restante par les monomères d'aluminium de manière à réduire la répulsion électrostatique inter-particules et favoriser les forces d'attraction.
- Adsorption des colloïdes neutralisés sur les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al(OH)}_{3(s)}$) qui conduit à la formation de « floccs ».

Une étape de floculation correspondant à l'agrégation des floccs, est généralement intégrée à la fin de la coagulation afin de former des floccs plus importants, d'une meilleure décantabilité (Hopkins, 2003) et susceptibles de piéger les colloïdes restants.

V-5- Effet de la pression d'injection de l'air sur l'électrocoagulation :

Afin d'établir l'influence de la pression d'injection de l'air sur la cinétique d'enlèvement du colorant, nous avons répété le même essai avec différentes pressions : 0.5 bar, 1 bar, 1.5 bar et 2 bar. Les résultats obtenus sont présentés par les **figures (29,30)**.

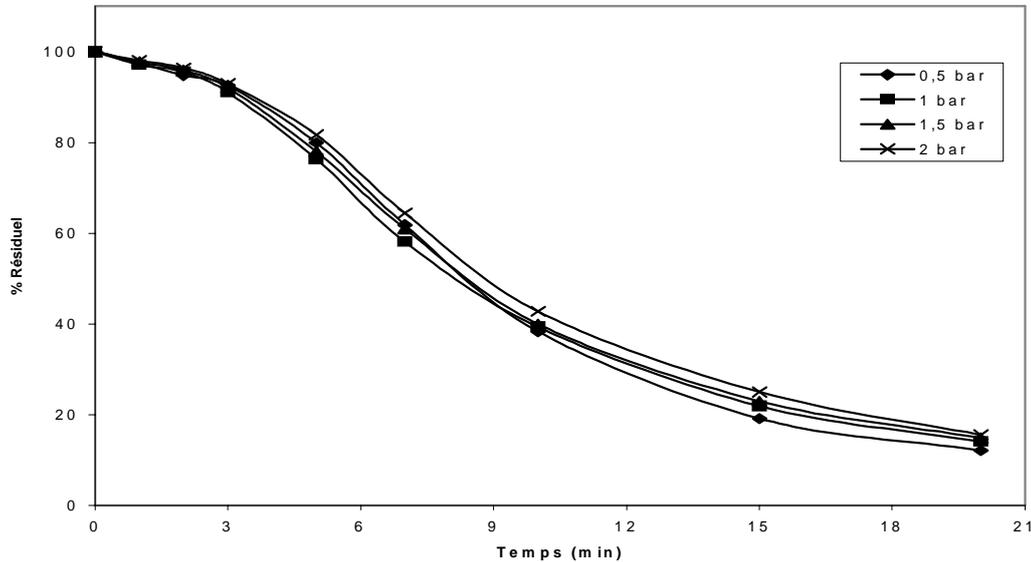


Figure (29) : Effet de la pression d'injection de l'air sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4 A$, $C_0=250 mg/l$, $S=1 g/l NaCl$, pH neutre, Absence de particules d'aluminium, Pression 0.5-1-2 bar).

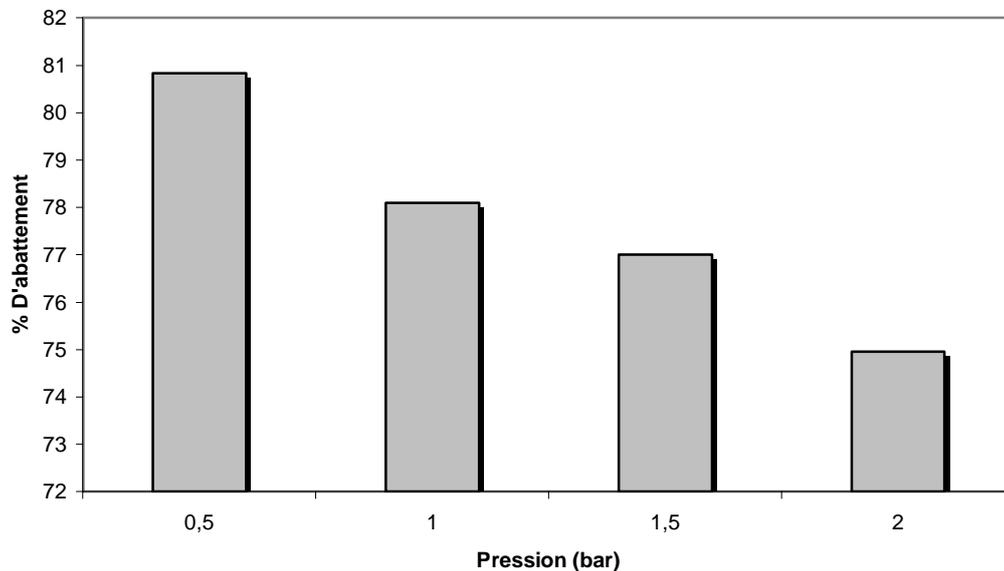


Figure (30) : Effet de la pression d'injection de l'air sur l'électrocoagulation ($I= 0.4 A$, $C_0=250 mg/l$, $S=1 g/l NaCl$, pH neutre, Absence de particules d'aluminium, Après 15 minutes de traitement).

Pour ce qui est de la situation où la mise en suspension des particules métalliques est assurée par l'injection de l'air, la **figure (30)** permet de constater que la cinétique d'abattement est également affectée.

Par conséquent, des conditions hydrauliques peu turbulentes seraient à retenir parmi l'élément de conception et d'opération du réacteur.

V-6- Effet de l'aération sur l'électrocoagulation :

Pour établir l'effet de l'aération sur la cinétique d'élimination du colorant, nous avons effectué deux essais :

- 1) Essai avec aération : nous avons utilisé le réacteur à lit fluidisé avec une agitation mécanique (mobile d'agitation).
- 2) Essai sans aération : nous avons utilisé le réacteur parfaitement agité.

Le pourcentage résiduel du colorant est présenté en fonction du temps, pour les deux essais (**figures (31-32)**).

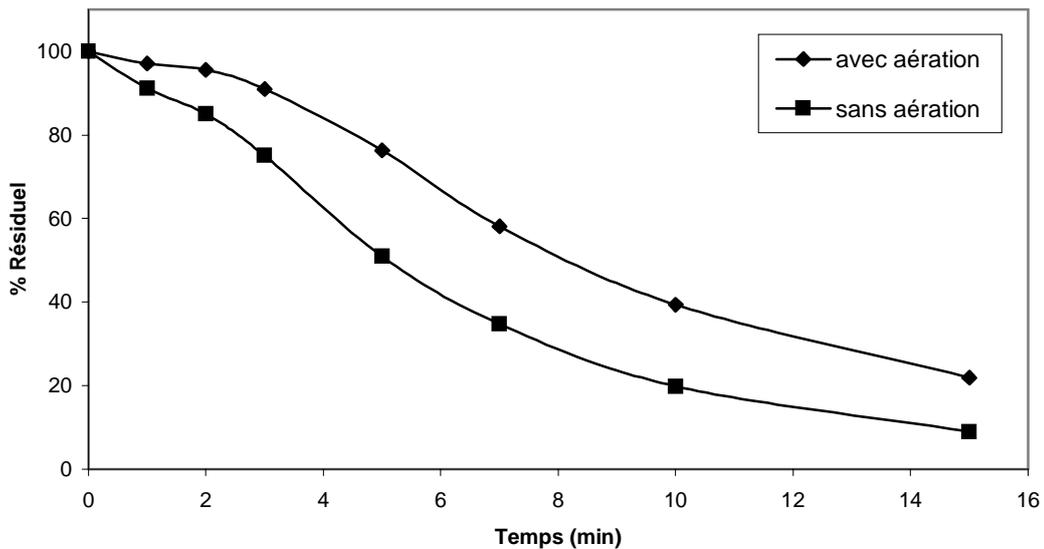


Figure (31) : Effet de l'aération sur la cinétique de l'électrocoagulation. ($I= 0.4 A$, $C_0=250 \text{ mg/l}$, $S=1 \text{ g/l NaCl}$, pH neutre, Absence de particules d'aluminium, avec aération et sans aération).

En suivant l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps (**figures (31-32)**), nous constatons que l'allure des deux courbes présente un comportement différent. Sans aération, la cinétique d'enlèvement du colorant est rapide comparée à celle avec aération.

Par conséquent, l'aération dans une cellule d'électrocoagulation ne sera pas retenue parmi les éléments de conception et d'opération du système.

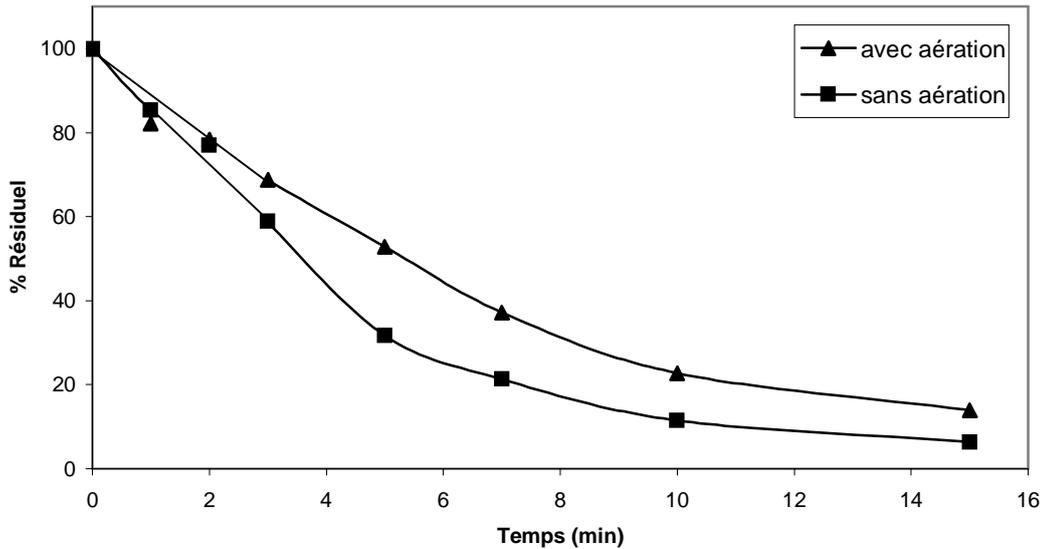


Figure (32) : Effet de l'aération sur la cinétique de l'électrocoagulation. ($I= 0.4 A$, $C_0=250 mg/l$, $S=1 g/l NaCl$, pH neutre, Présence de particules d'aluminium, avec aération et sans aération).

V-7- Effet de la présence des particules d'aluminium « réacteur parfaitement agité » :

Après avoir choisit la consigne de 300 rpm comme vitesse de rotation, l'intérêt s'est porté sur l'étude de l'influence de la présence des particules d'aluminium sur la cinétique d'enlèvement du colorant. Pour cela, 25 g d'aluminium en particules ont été additionnés au milieu réactionnel. Les résultats des essais sont présentés sur la **figure (33)**.

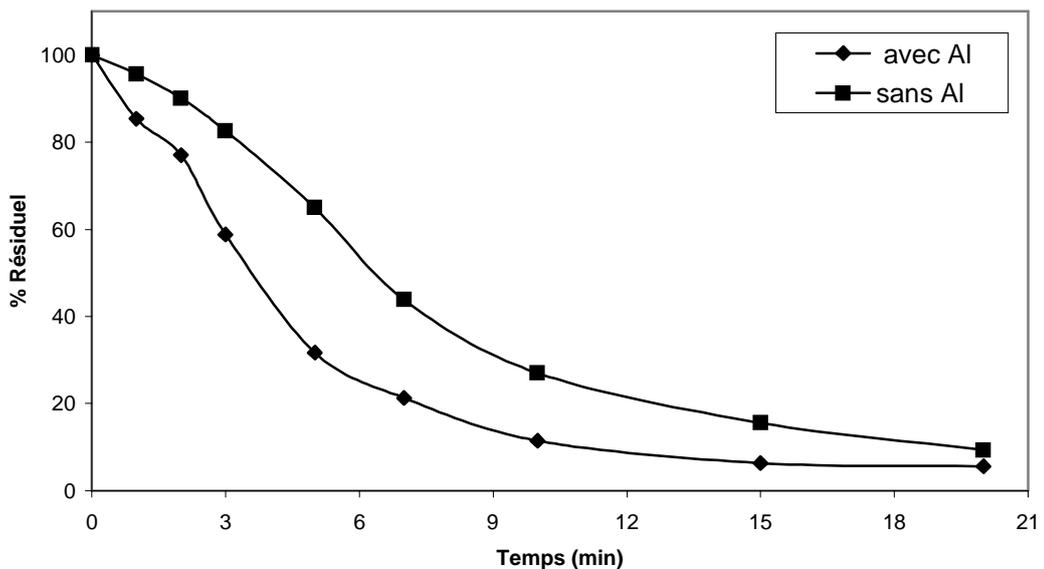


Figure (33) : Effet de la présence des particules d'aluminium sur la cinétique de l'électrocoagulation, cas du réacteur parfaitement agité ($I= 0.4 A$, $C_0= 250 mg/l$, Vitesse de rotation 300 rpm, $S=1 g/l NaCl$, pH neutre, Avec et sans particules d'aluminium).

En suivant l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps, sur la **figure (33)**, nous constatons que l'allure des deux courbes présente un comportement cinétiquement différent. En présence de particules d'aluminium, la cinétique d'enlèvement du colorant est rapide comparée à celle en absence d'aluminium.

La représentation graphique des T50, T60, T75, et T85 (les temps au bout desquels respectivement 50%, 60%, 75% et 80% de la quantité du colorant est enlevée) sur la **figure (34)**, nous a permis de remarquer qu'une amélioration notable de l'enlèvement du colorant à été obtenue à l'aide des particules d'aluminium.

En présence de particules d'aluminium, des gains supplémentaires en rendement sont établis.

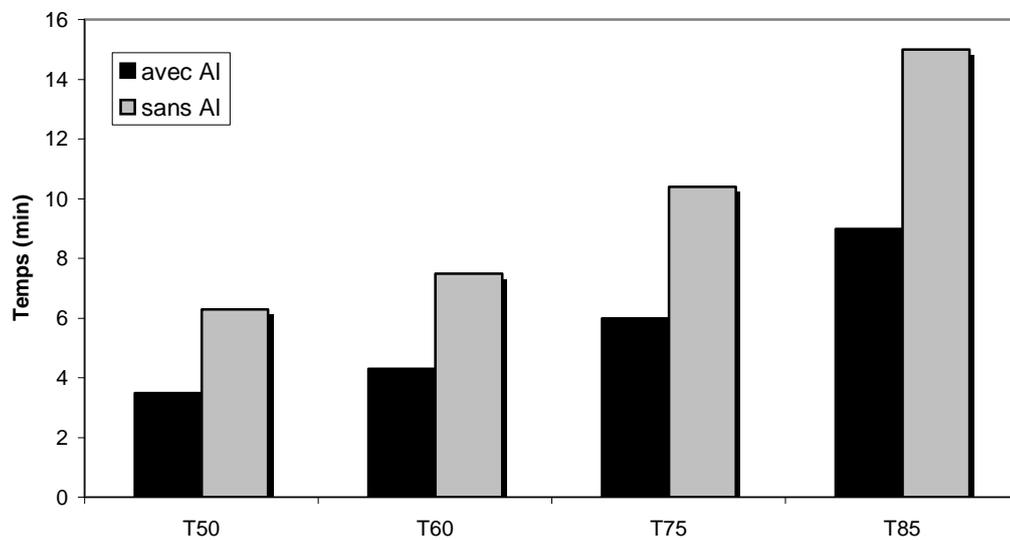


Figure (34) : Représentations graphiques des T50, T60, T75 et T85, cas du réacteur parfaitement agité.

V-8- Effet de la présence des particules d'aluminium : cas du réacteur à lit fluidisé

Les essais, visant à étudier l'impact de la présence des particules d'aluminium sur l'enlèvement du colorant, dans ce réacteur, ont été réalisés dans les mêmes conditions précédentes (réacteur parfaitement agité), avec une pression de fluidisation de 1 bar. Les résultats sont représentés par la **figure (35)**.

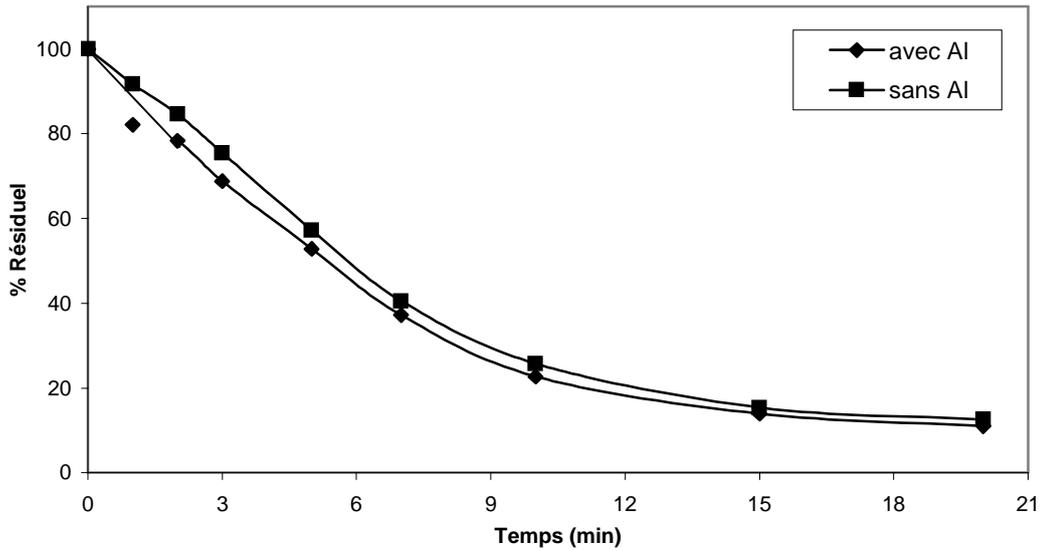


Figure (35) : Effet de la présence des particules d'aluminium sur la cinétique de l'électrocoagulation, cas du réacteur a lit fluidisé. ($I= 0.4 A$, $C_0=250 mg/l$, pression de l'air injecté 1 bar, $S=1 g/l NaCl$, pH neutre, Avec et sans particules d'aluminium).

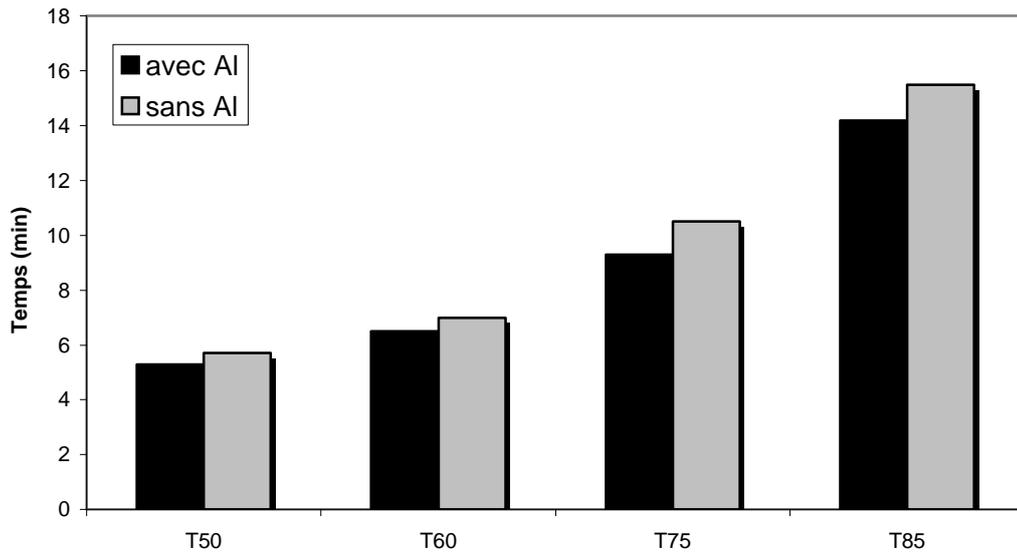


Figure (36) : représentations graphiques des T50, T60, T75 et T85, cas du réacteur a lit fluidisé.

Dans le cas du réacteur à lit fluidisé, les mêmes conclusions ont été relevées, exception près l'amélioration de l'enlèvement du colorant obtenue en présence des particules d'aluminium, est très faible comparé à celle obtenue dans le réacteur parfaitement agité.

Cette différence peut être expliquée par le fait que la quantité des particules métalliques mise en suspension entre les deux électrodes planes est plus importante dans le premier réacteur que dans le deuxième. En effet, dans le réacteur à lit fluidisé les particules métalliques se répartissent d'une manière homogène tout au long du réacteur, mais, seulement les particules métalliques qui se trouvent entre les deux électrodes qui jouent le rôle de micro-électrodes, alors que dans le cas du réacteur parfaitement agité, toutes les particules métalliques se trouvant entre les deux électrodes planes qui jouent le rôle de micro-électrodes.

Ceci nous a emmené à choisir le réacteur parfaitement agité pour la suite de nos expériences.

V-9- Effet du pH initial sur la cinétique d'électrocoagulation :

Pour étudier l'effet du pH sur la cinétique d'enlèvement du colorant, nous avons effectué une série d'essais avec trois valeurs de pH à savoir : pH acide (4.06), pH neutre (7.01) et pH alcalin (9.51). Ce pH a été ajusté avant le début de l'essai à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique (NaOH 5N et HCl 5N). Les résultats sont présentés à la **figure (37)**.

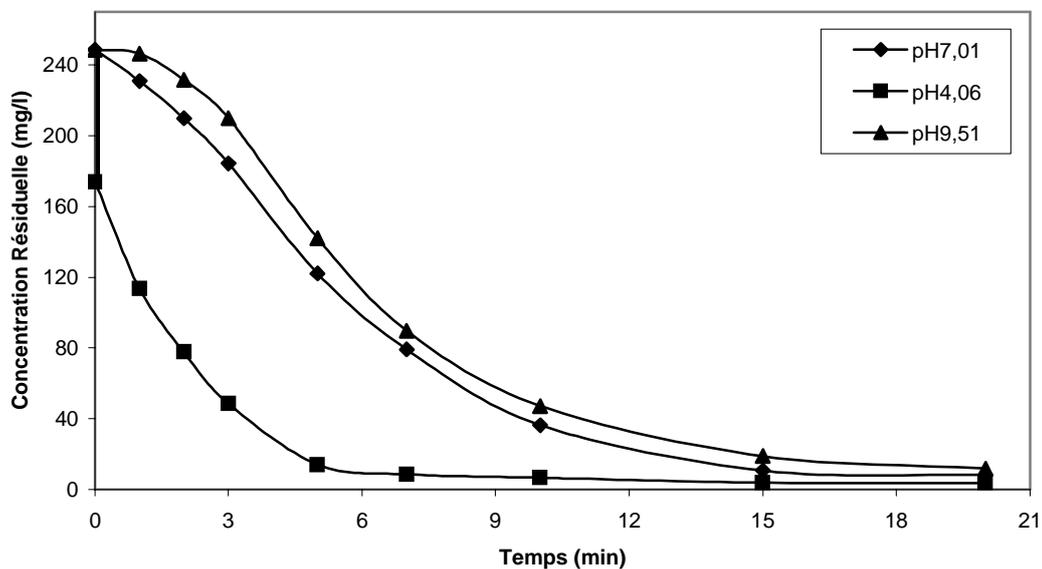


Figure (37) : Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4$ A, $C_0=250$ mg/l, Vitesse de rotation 300 rpm, $S=1$ g/l NaCl, Présence des particules d'aluminium, pH initiale acide- neutre- alcalin).

A la lecture de la **figure (37)**, les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination. A pH acide la cinétique est très rapide comparée à celles obtenues à pH neutre et alcalin, ceci corrobore les résultats obtenus du traitement de l'eau (Mireille, 2006).

A pH 4.06, la concentration initiale de la solution est de 175 mg/l, alors qu'avant l'ajustement du pH on a mis 250 mg/l. L'acidification du milieu permet la déstabilisation du système colloïdal ce qui favorise la formation des floccs (Edeline, 1985).

Ajoutant que, d'après le **tableau (05)** et la **figure (38)**, le pH du milieu influe sur la nature des coagulants $[Al(H_2O)_x(OH)_y^{+n}]$ formés par l'hydrolyse de l'aluminium, par exemple dans un milieu acide, on a formation d'ions métalliques Al^{+++} qui vont déstabiliser le système colloïdal.

Tableau (05) : Les espèces moléculaires formées par l'hydrolyse de l'aluminium à différents pH (Edeline, 1985).

Espèce moléculaire	pH
$Al(H_2O)_6^{+++}$	< 4.5
$Al(H_2O)_5OH^{++}$	4.8
$Al(H_2O)_4(OH)_2^+$	5.3
$Al(H_2O)_3(OH)_3$	5.5-7.5
$Al(H_2O)_2(OH)_4^-$	9.5
$Al(H_2O)(OH)_5^-$	> 10

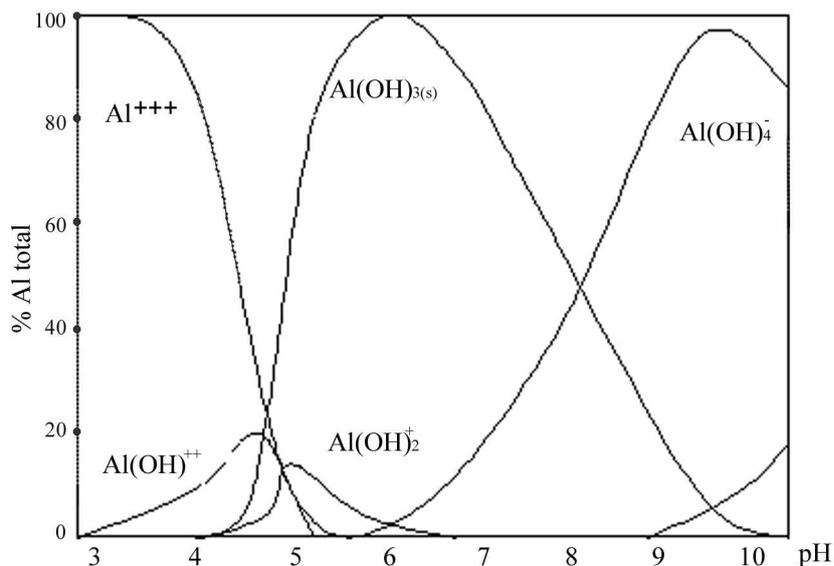


Figure (38) : Distribution des espèces hydroxylées de l'Al en fonction du pH dans une solution simple d'aluminium à 25°C, $[Al]_{total} = 0,7g/l$. (Labanowsky, 2004).

V-10- Effet de la teneur en colorant :

Pour établir l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique d'enlèvement du colorant, nous avons effectué une série d'essais avec trois différentes concentrations à savoir : 50 mg/l, 150 mg/l et 250 mg/l. Les résultats sont présentés à la **figure (39)**.

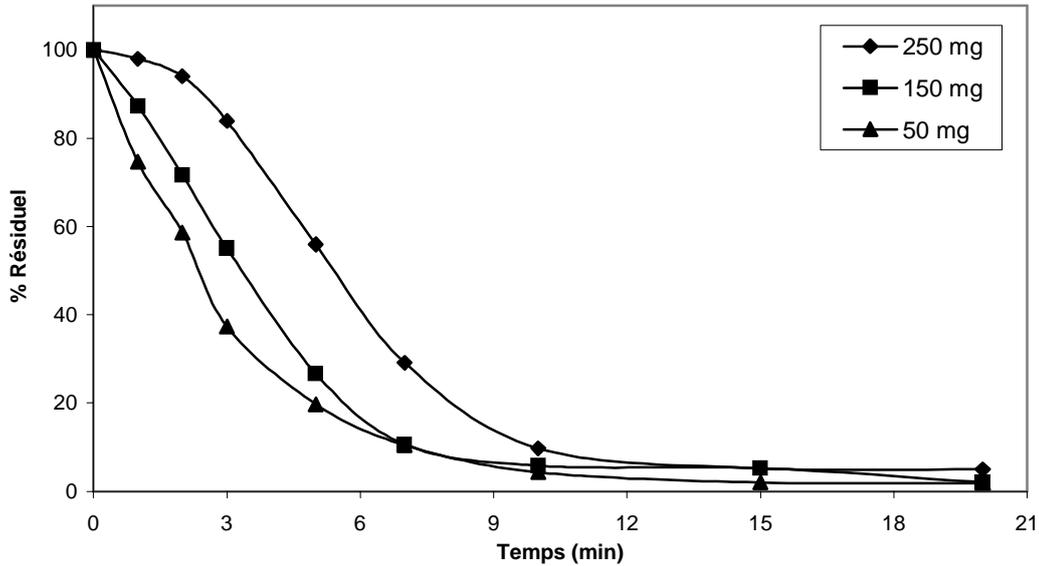


Figure (39) : Effet de la teneur en colorant sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I=0.4$ A, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, $S=1$ g/l NaCl, pH initial neutre, $C_0= 50-150-250$ mg/l).

A la lecture de ces résultats, il apparaît pertinent que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, cela est dû au manque d'hydroxyde métallique formé au niveau des électrodes, qui vont coaguler les particules du colorant (Labanowsky, 2004 ; Mollah et al., 2004).

V-11- Effet de la salinité :

Un des principaux paramètres influençant le traitement des eaux par électrocoagulation est la conductivité du milieu réactionnel, qui peut être modifiée par l'ajout d'un sel (Aizel, 2004 ; Holt et al., 2005 ; Jiang et al., 2002 ; Mameri et al., 2000 ; Zaroual et al. 2006).

Pour établir le lien entre la salinité d'une solution et sa conductivité, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations en différents sels. Les résultats sont présentés à la **figure (40)**.

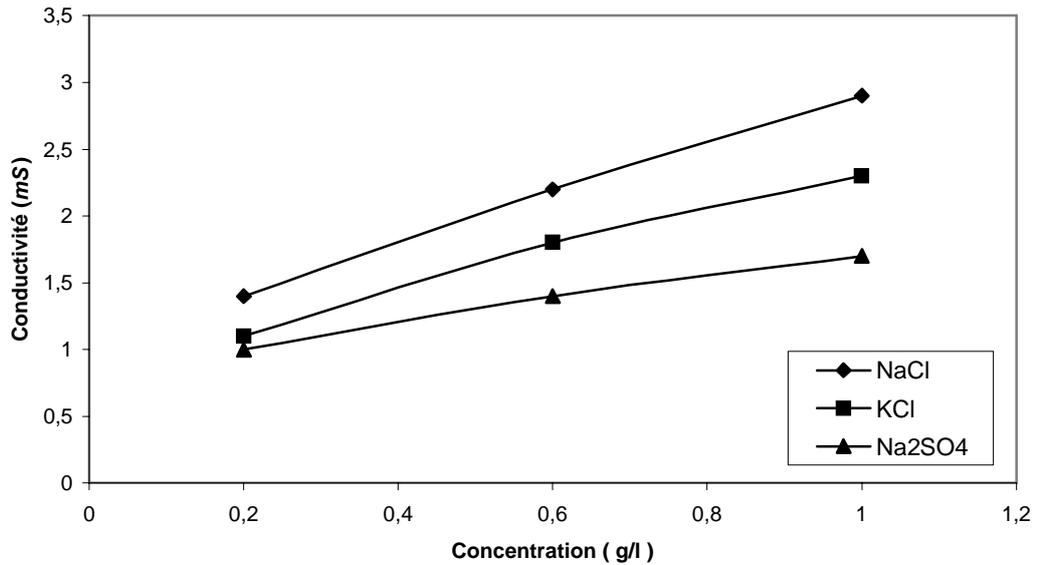


Figure (40) : Lien entre la salinité et la conductivité d'une solution.

La conductivité d'une solution est affectée à la fois par la concentration et par le type de sel présent.

Afin d'étudier l'influence de la salinité de la solution sur la cinétique de l'électrocoagulation, nous avons opéré avec trois sels différents.

V-11-1- Salinité en NaCl :

Nous avons effectué une série d'essais avec des concentrations différentes en NaCl. Les résultats sont présentés à la **figure (41)**.

L'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs, mais la cinétique d'élimination est d'autant plus rapide que la salinité est importante jusqu'à la valeur critique de 1 g/l. Des effets similaires de l'amélioration d'élimination des polluants par augmentation de la conductivité par l'ajout du sel ont été rapportés par différents auteurs (Aizel, 2004 ; Mireille, 2006 ; Kobya et *al.*, 2006 ; Mameri et *al.*, 2000). Le rendement le plus élevé (97 %) est atteint en opérant avec une salinité de 1 g/l au bout de quinze minutes.

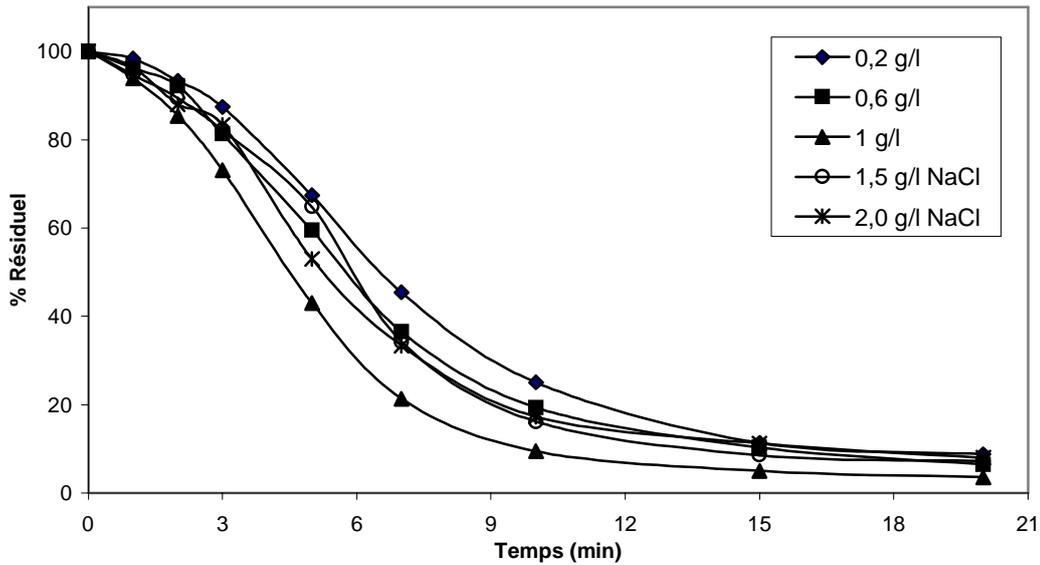


Figure (41) : Effet de la salinité en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4$ A, $C_0= 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, Salinité 0.2-0.6-1.0-1.5-2.0 g/l de NaCl).

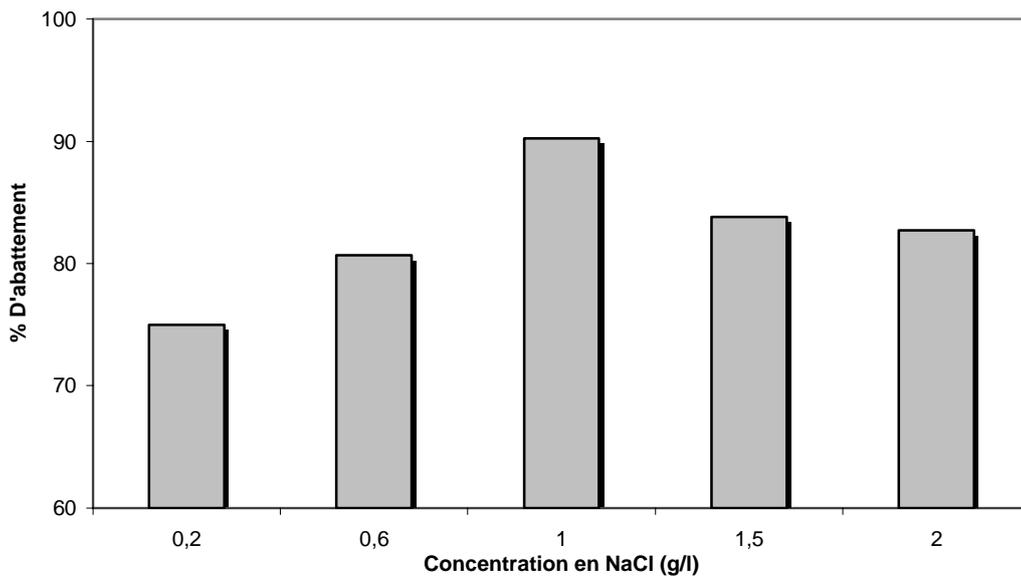


Figure (42) : Effet de la salinité en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4$ A, $C_0= 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, Après 10 minutes de traitement).

Au bout de dix minutes un rendement de 90 % est atteint en opérant avec une salinité de 1 g/l.

En vue de voir l'efficacité de notre réacteur dans le traitement des eaux saumâtres nous avons effectué des essais avec de fortes concentrations en NaCl. Les résultats sont présentés à la **figure (43)**.

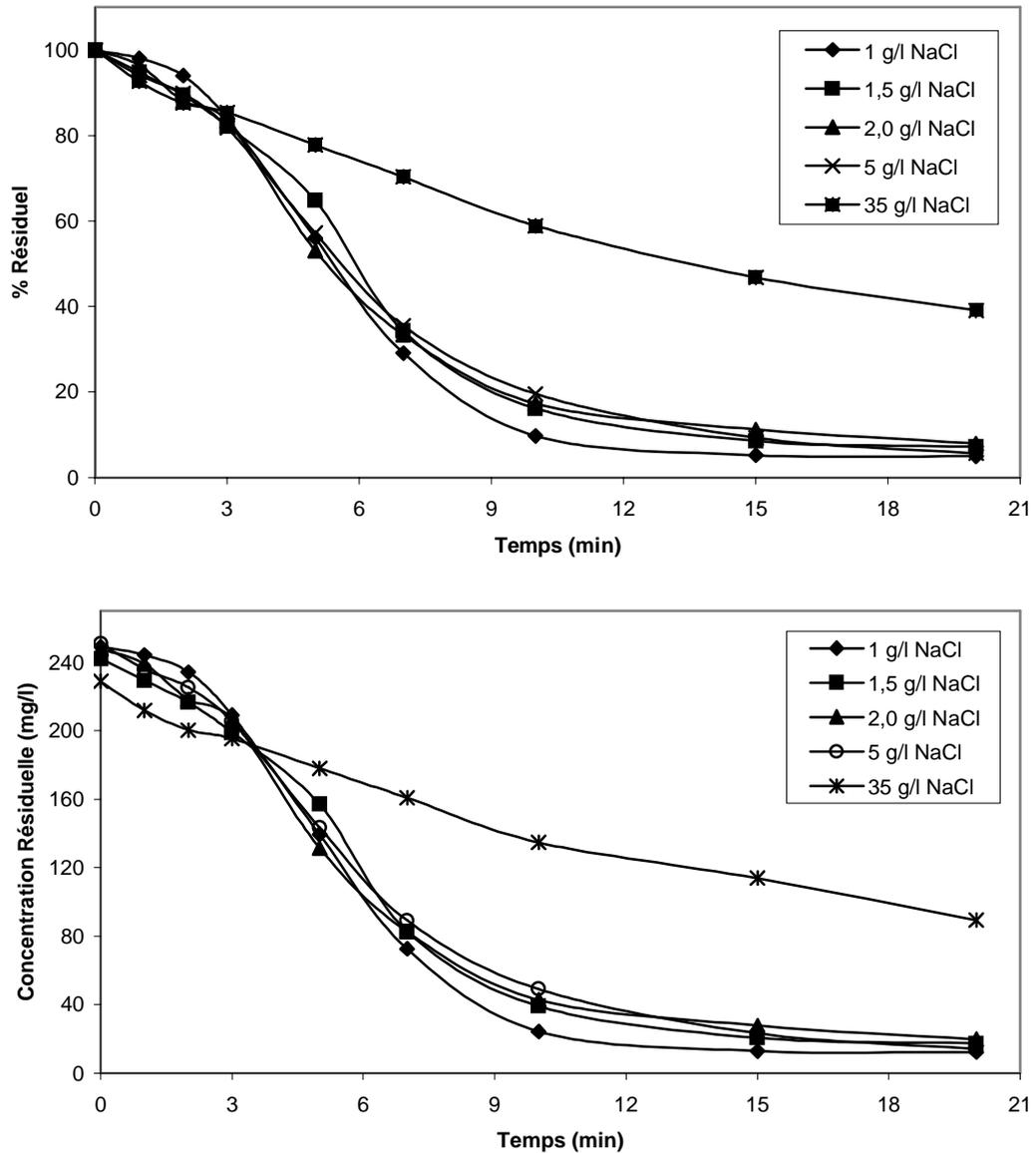


Figure (43) : Effet des fortes concentrations en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4 A$, $C_0= 250 mg/l$, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, Salinité 1-5-35 g/l de NaCl).

Tel que schématisé au **figures (43-44)**, des fortes concentrations en NaCl influencent négativement sur l'élimination du colorant. Le système colloïdal devient plus stable avec ces fortes concentrations. Nous supposons qu'il y a interaction entre les ions Na^+ , Cl^- et les espèces hydroxylées de l'aluminium, ce qui diminue la quantité d'hydroxydes d'aluminium qui neutralise les charges des colloïdes.

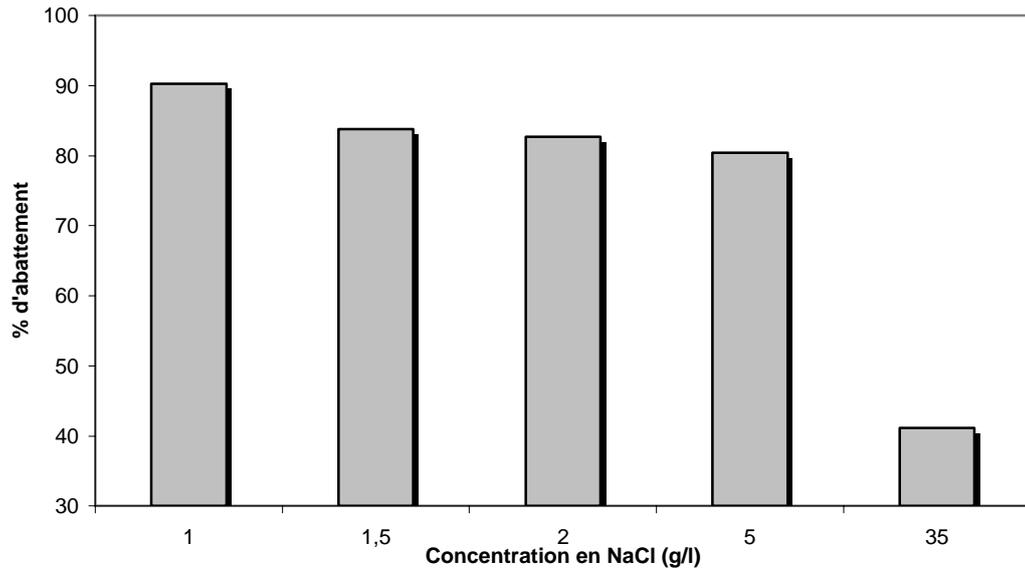


Figure (44) : Effet des concentrations élevées en NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation (Après 10 minutes de traitement).

V-11-2- Salinité en KCl :

Nous avons effectué une série d'essais avec trois concentrations différentes en KCl. Les résultats sont présentés à la **figure (45)**.

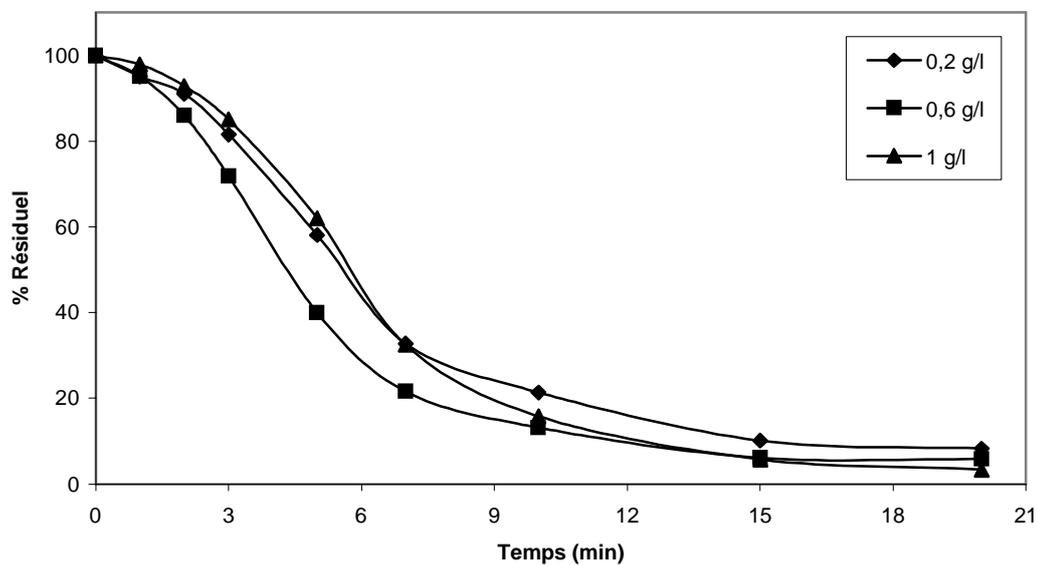


Figure (45) : Effet de la salinité en KCl sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4 A$, $C_0= 250 \text{ mg/l}$, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, Salinité 0.2-0.6-1 g/l de KCl).

L'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs. Le rendement le plus élevé (97 %) est atteint en opérant avec une salinité de 1 g/l au bout de vingt minutes, mais

au bout de 10 min le rendement le plus élevé (87 %) est atteint en opérant avec une salinité de 0.6 g/l.

V-11-3- Salinité en Na_2SO_4 :

Nous avons effectué une série d'essais avec trois concentrations différentes en Na_2SO_4 . Les résultats sont présentés à la **figure (46)**.

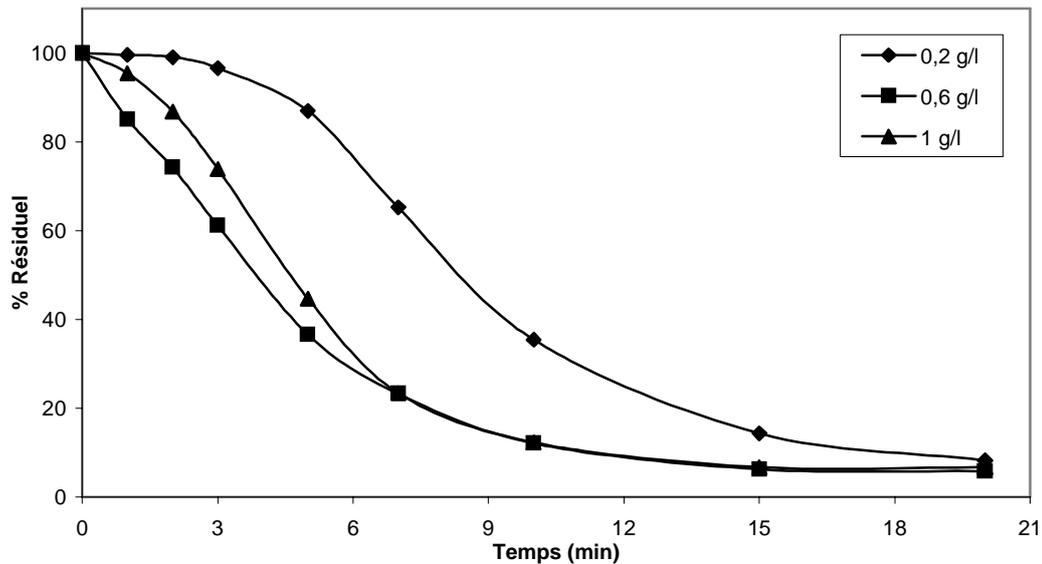


Figure (46) : Effet de la salinité en Na_2SO_4 sur la cinétique de l'électrocoagulation ($I= 0.4$ A, $C_0= 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, Salinité 0.2-0.6-1 g/l de Na_2SO_4).

L'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs, mais la cinétique d'élimination est très lente en opérant avec une salinité de 0.2 g/l. Le rendement le plus élevé (93 %) est atteint en opérant avec une salinité de 0.6 ou 1 g/l au bout de quinze minutes.

V-11-4- Comparaison :

Pour établir l'effet du type de sel utilisé sur la cinétique d'électrocoagulation les courbes précédentes ont été regroupées de la manière suivante :

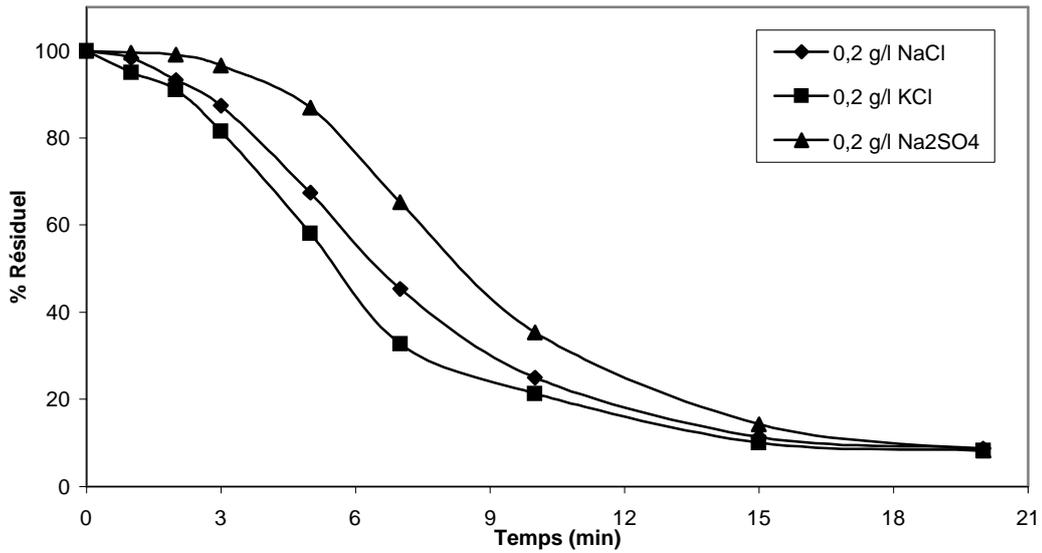


Figure (47) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 0.2 g/l, $I = 0.4$ A, $C_0 = 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre.).

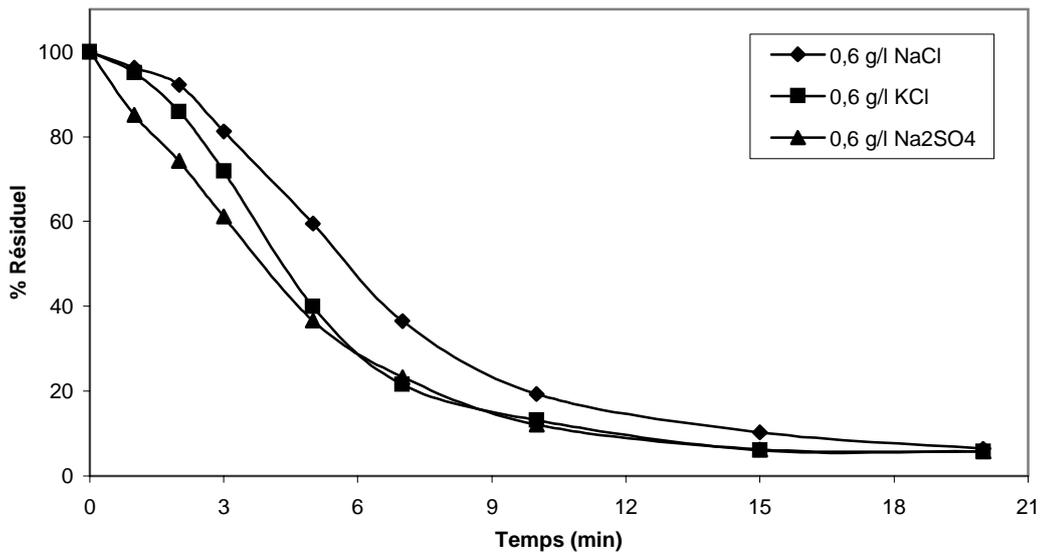


Figure (48) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 0.6 g/l, $I = 0.4$ A, $C_0 = 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre).

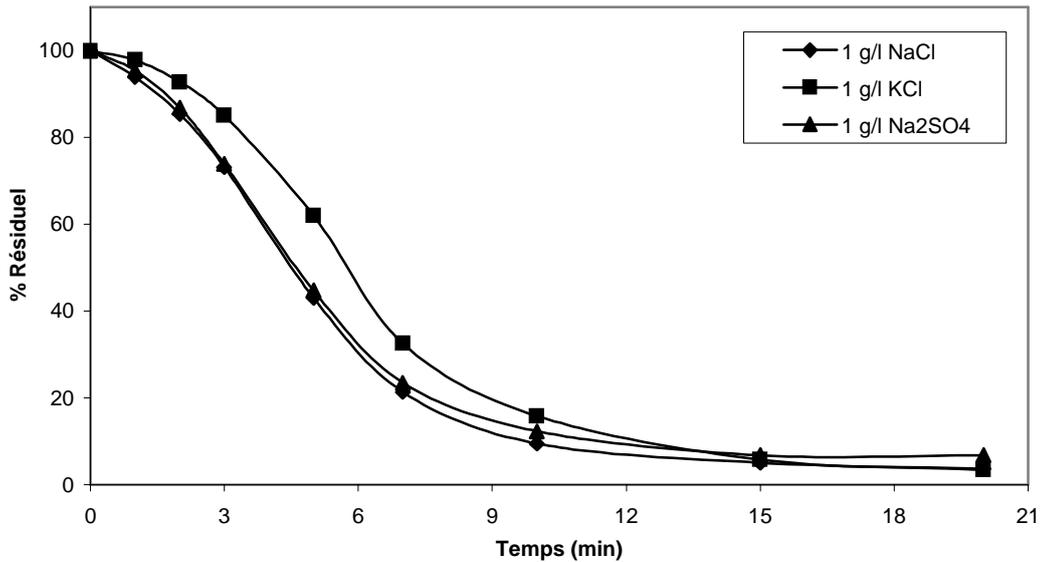


Figure (49) : Effet du type de sel utilisé sur la cinétique de l'électrocoagulation (concentration en sel = 1 g/l, $I = 0.4$ A, $C_0 = 250$ mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre).

Non seulement la concentration en sel influe sur la cinétique d'élimination du colorant mais également le type de sel utilisé.

D'après ces figures, le chlorure de sodium (NaCl) s'avère le sel le plus efficace.

V-12- Effet de la densité de courant :

V-12-1- Calcul de la densité de courant :

Puisque la densité de courant consiste en le courant traversant un plan entre surfaces de polarité opposées, elle est calculée en faisant le rapport entre le courant total et la surface totale des faces d'électrodes ayant une polarité positive (Mireille, 2006). La **figure (50)** présente des exemples de calcul pour les arrangements monopolaires et bipolaires. On y voit qu'avec le même courant externe mais une plus grande tension, le mode bipolaire permet une plus grande densité de courant totale.

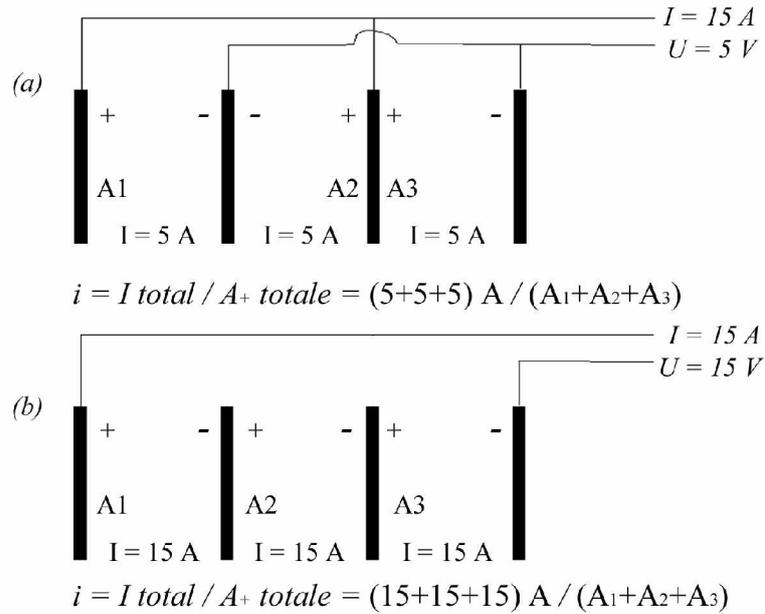


Figure (50) : Exemple de calculs de la densité de courant, (a) arrangement monopolaire, (b) arrangement bipolaire.

Pour établir l'effet du courant électrique appliqué sur l'élimination du colorant nous avons répété le même essai avec différentes intensités à savoir 0.4, 0.7 et 1.0 A, qui correspondent respectivement à des densités de courant de 71.43 A/m², 125 A/m², 178.6 A/m². Les résultats sont présentés à la **figure (51)**.

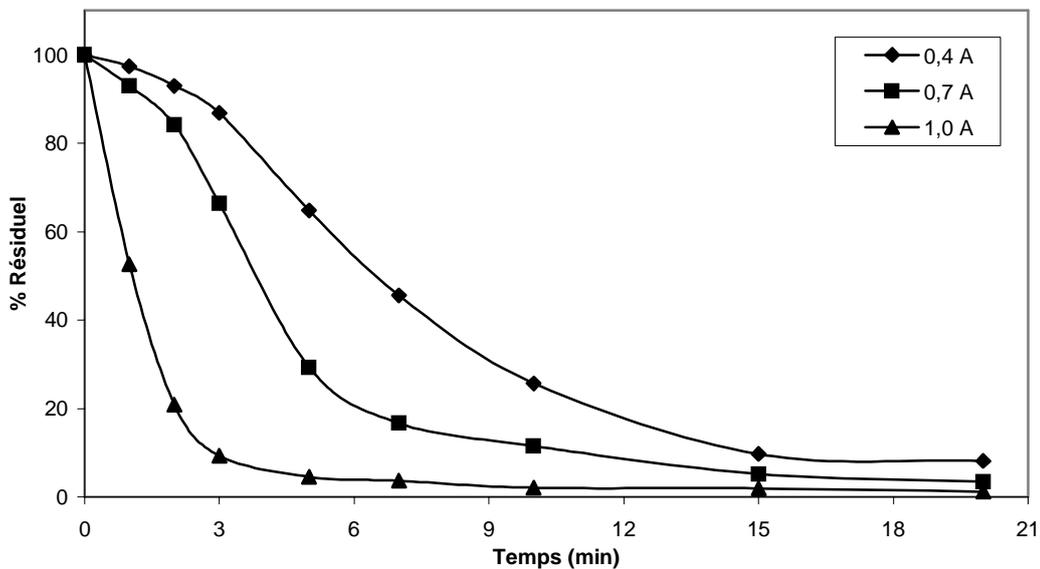


Figure (51) : Effet de l'intensité de courant sur la cinétique de l'électrocoagulation (salinité = 1 g/l NaCl, C₀ = 250 mg/l, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initial neutre, intensité 0.4-0.7-1.0 A).

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité appliquée et à la durée d'électrolyse (Labanowsky, 2004).

Puisque la densité de courant affecte la quantité de coagulant produit par unité de temps, il est normal que l'enlèvement du colorant en fonction du temps soit plus rapide à plus forte densité. A la lecture de la **figure (52)** qui représente graphiquement les T90 en fonction des densités de courant, il apparaît pertinent que l'enlèvement du colorant est fortement affecté. Ceci corrobore les résultats obtenus par d'autres équipes des recherches (Aizel, 2004 ; Mireille, 2006 ; Mameri et *al.*, 2000)

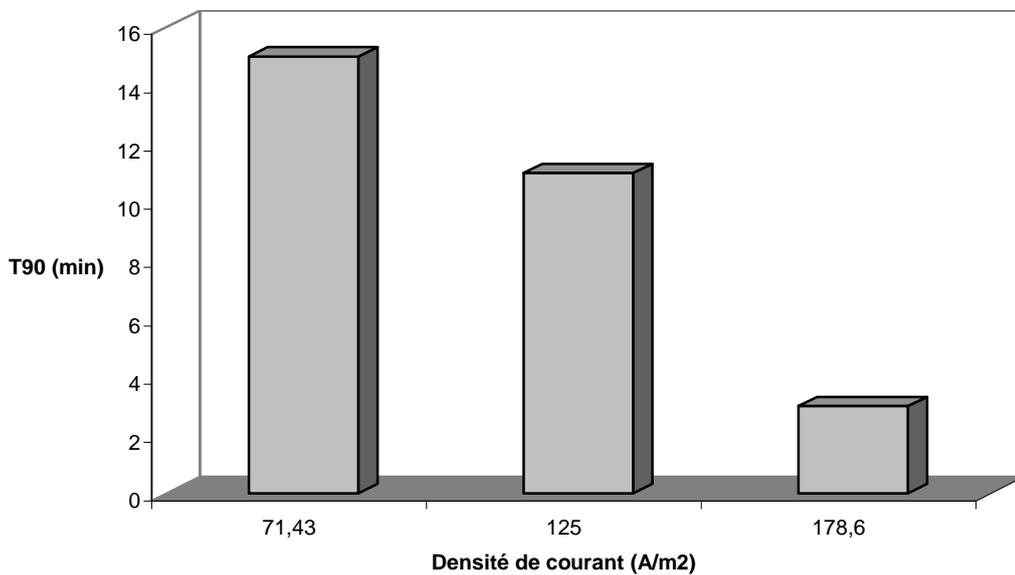


Figure (52) : Effet de la densité de courant sur la cinétique de l'électrocoagulation (représentation des T90).

V-13- Essai avec les conditions optimales:

Les résultats sont présentés par la **figure (53)** :

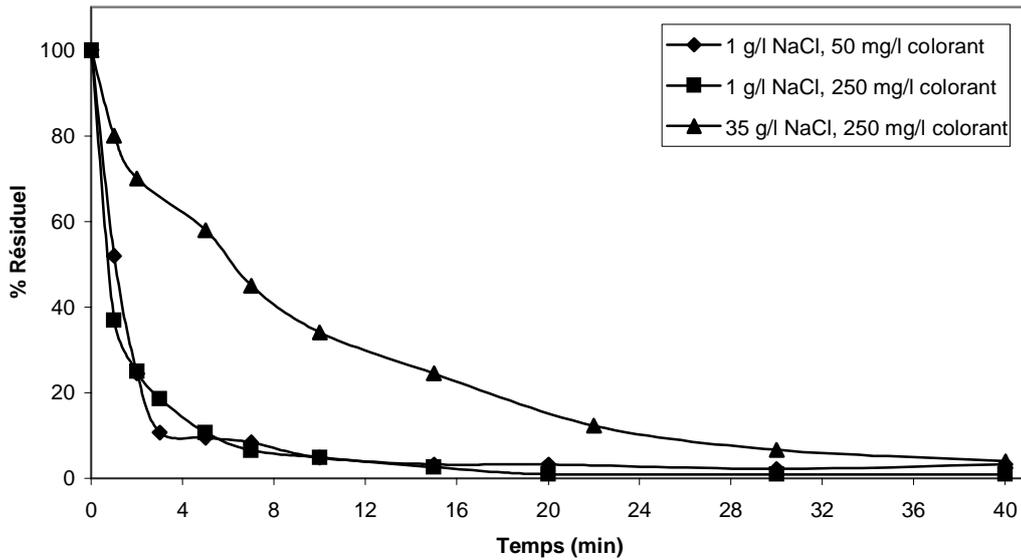


Figure (53) : Essai avec les paramètres optimaux (salinité = 1-35 g/l NaCl, Présence des particules d'aluminium, Vitesse de rotation 300 rpm, pH initiale acide, intensité 1,0 A).

A la lecture de cette figure nous constatons que : pour éliminer 90% du colorant il faut traiter la solution pendant au moins 5 minutes avec une concentration en sel de 1 g/l, et pendant 30 min pour une concentration de 35 g/l en NaCl.

V-14- Essai en continu:

Suite à l'étude en mode cuvée de paramètres affectant l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'enlèvement du colorant, le réacteur d'électrocoagulation (réacteur parfaitement agité) a été opéré en mode continu afin d'évaluer la performance de traitement. Les conditions opératoires sont présentées au tableau suivant :

Tableau (06) : Conditions opératoires pour le traitement en continu.

Vitesse d'agitation	300 rpm
Aération	Absence
Particules d'aluminium	Présence
Densité de courant (A/m ²).	178.6
pH	neutre
C0 (mg/l)	50
Type de sel	NaCl
Salinité (g/l)	1
Débit d'alimentation (l/min)	0.2
Temps de séjour (min)	5

Les résultats sont présentés à la **figure (54)**.

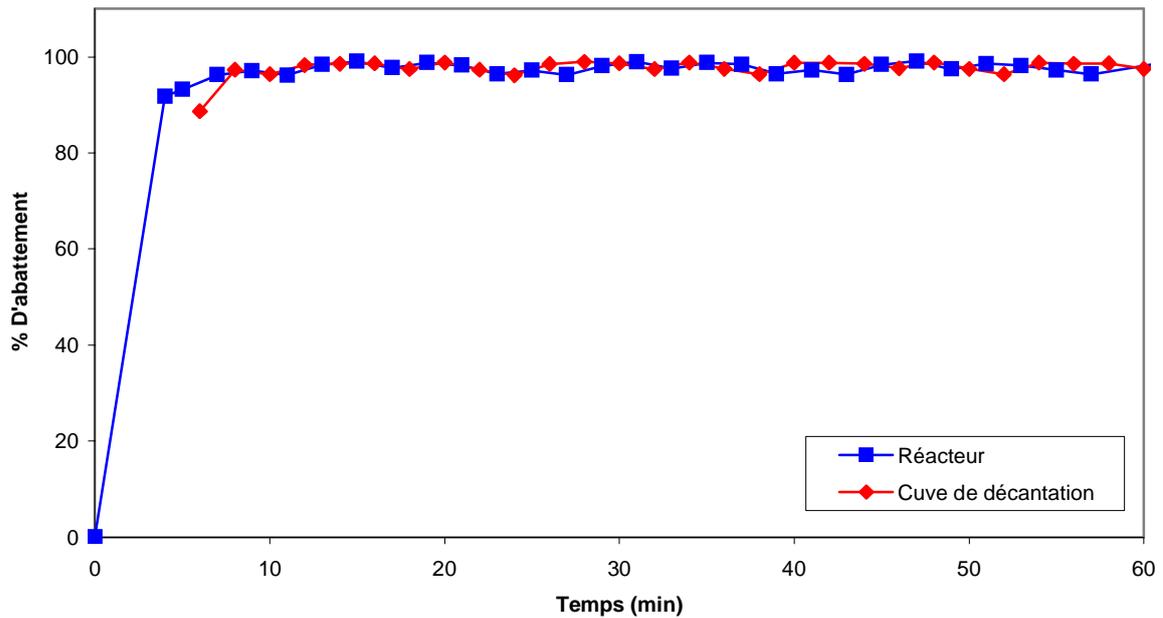


Figure (54) : Essai en continu.

Il est possible tout comme en coagulation d'introduire une dose choisie de coagulant en fixant le débit d'alimentation

L'essai en continu avec électrocoagulation a confirmé, sans optimisation poussée, la performance épuratoire du procédé suite à un passage unique de l'effluent dans le réacteur a atteint 95 à 97% d'abattement du colorant. L'efficacité de séparation du solide par sédimentation n'a pas pu être quantifiée. Toutefois, les observations visuelles ont permis de déceler l'enlèvement d'une portion non-négligeable des solides.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

Le but de ce projet de recherche est de concevoir un nouveau type de réacteur électrochimique destiné au traitement des eaux usées par l'électrocoagulation. Le principe de ce réacteur est d'utiliser en plus des électrodes planes, des particules métalliques (en aluminium) qui jouent le rôle de microélectrodes.

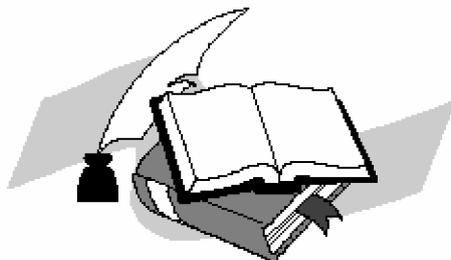
Pour cela, nous avons conçu deux réacteurs qui diffèrent par le mode de mise en suspension des particules métalliques. Le premier est un réacteur parfaitement agité (RPA), le deuxième est un réacteur à lit fluidisé (RLF).

Une optimisation des principaux paramètres affectant le rendement d'élimination a été effectuée. Les conclusions scientifiques principales du projet sont les suivantes :

- Un régime hydraulique turbulent a défavorisé la floculation-décantation des solides de façon marquée. Mais, pour la mise en suspension des particules d'aluminium et pour assurer une bonne homogénéisation du mélange réactionnel il faut appliquer une vitesse de rotation adéquate ou bien une pression suffisante de l'air.
- Pour le réacteur parfaitement agité, une vitesse d'agitation de 300 rpm semble être la plus favorable, pour le cas du réacteur à lit fluidisé, la pression optimale est de 1 bar.
- La présence de particules d'aluminium dans les deux réacteurs conçus, améliore l'électrocoagulation. Toutefois, l'amélioration est beaucoup plus importante dans le réacteur parfaitement agité.
- L'aération dans une cellule d'électrocoagulation n'est pas retenue parmi l'élément de conception. Ceci nous a conduit à choisir le réacteur parfaitement agité.
- Le pH, est un paramètre jouant un rôle important dans l'électrocoagulation. Les résultats obtenus montrent qu'à pH acide une meilleure électrocoagulation est réalisée.
- Des taux d'abattement appréciables sont obtenus avec des fortes charges en colorant (de l'ordre de 97%).
- Pour assurer une bonne conductivité de la solution, nous avons effectué des essais expérimentaux avec différents sels, à différentes concentrations. Non seulement la concentration en sel influe sur la cinétique d'élimination du colorant mais également le type de sel utilisé. Le chlorure de sodium (NaCl) s'avère étant le plus efficace. Une faible teneur en NaCl (1 g/l) suffit pour permettre une électrocoagulation optimale.

-
- Une densité de courant de l'ordre de 178.6 A/m^2 permet d'avoir un rendement d'élimination optimal par rapport à nos conditions de travail.
 - Et enfin, l'essai en continu avec electrocoagulation a confirmé la performance épuratoire du procédé suite à un passage de l'effluent dans le réacteur a atteint 95 à 97% d'abattement du colorant au bout de 5 min. L'efficacité de séparation du solide par sédimentation n'a pas pu être quantifiée. Toutefois, les observations visuelles ont permis de déceler l'enlèvement d'une portion non-négligeable des solides.

Comme suite de ce travail, nous proposons d'appliquer ce système pour le traitement d'autres formes de pollution, et d'autres types d'effluents.



- [1]. GERMAIN L., COLAS L. et ROUQUET J. Le traitement des eaux destinées à l'alimentation des chaudières a vapeur, aux circuits de réfrigération et au réseau de distribution d'eau industrielle et potable, 5^{ème} édition, Dunod, 1976.
- [2]. GRAY J.S. MCINTYRE A.D., STERN J. Manuel des méthodes de recherche sur l'environnement aquatique, FAO Document technique sur les pêches, N°324, Rome, 53 p, 1-2, 1992.
- [3]. ROQUES H. Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 1, 2^{ème} édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 132-145, 1980.
- [4]. BECHAC J. P., BOUTIN P., MERCIER B. et NUER P. Traitement des eaux usées, EYROLLES, Paris, 1984.
- [5]. AIZEL L. Traitement des eaux contaminées par la METRIBUZINE dans un réacteur à électrodes bipolaires cylindriques par couplage de l'électrocoagulation et rayons UV, Mémoire de magister, ENP ALGER, 2004.
- [6]. GUOHUA C. Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and purification technology, 38 11-41, 2003.
- [7]. HOLT P. K., GEOFFREY W. B., CYNTHIA A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, Chemosphere, 59 355-367, 2005.
- [8]. MIREILLE A. Traitement du lisier de porc par electroépuración, Mémoire de maîtrise recherche en sciences appliquées, Ecole Polytechnique de Montréal, 2006.
- [9]. MOLLAH M.Y.A., MORKOVSKY P., GOMS J. A.G., KESMEZ M., PARGA J., DAVID L. Fundamentals, present and future perspectives of électrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, B114 199-210, 2004.
- [10]. SCRIBAN R. Biotechnologie, 5^{ème} édition, TEC&DOC, Paris, 1998.
- [11]. DAVID B. Mise en place et validation d'un modèle in vitro pour l'étude des propriétés mécaniques, diffusives et métaboliques d'un foie bio-artificiel a lit fluidisé, Mémoire de Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de COMPIEGNE, 2002.
- [12]. <http://www.cieau.com/> (CENTRE D'INFORMATION SUR L'EAU, 2007).
- [13]. EPA. The History of Drinking Water Treatment, EPA-816-F-00-006, February 2000.
- [14]. EDELINE F. L'épuration physicochimique des eaux. Théorie et technologie. Cebedoc, liège, pp 121, 1985.
- [15]. JIANG Q. J., NIGEL G. Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment, Water Research, 36 4064-4078, 2002.

- [16]. MANUEL C., KHMIS M., LECLERC J.P., FRANÇOIS L. A simple model to predict the removal of oil suspension from water using the electrocoagulation technique, *Chemical Engineering Science*, 61 1237-1246, 2006.
- [17]. ADHOUM N., MONSER L. Decolourisation and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 43 1281-1287, 2004.
- [18]. MOLLAH Y. M. A., SCHENNACH R., PARGA J. R., COCKE D. L'electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84 29-41, 2001.
- [19]. KOBYA E. M., DEMIRBAS O.T., BAYRAMOGLU M., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 132 183-188, 2006.
- [20]. DANESHVAR N., OLADGARAGOZE A., DJAFARZADEH N. Decolourization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 129 116-122, 2006.
- [21]. EMAMJOMEH M. M., SIVAKUMAR M. An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, *Journal of Hazardous Materials*, 131 118-125, 2006.
- [22]. MAMERI N., LOUNICI H., BELHOCINE D., GRIB H., PIRON D.L., YAHIAT Y.. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Separation and Purification Technology*, 24 113-119, 2000.
- [23]. GOLDR A.K., HRIDAYA N., SAMANTA A.N., RAY S. Electrocoagulation of méthylène blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B127 134-140, 2005.
- [24]. XIONG Y. A., STRUNK P. J., HONGYUN XIA, XIHAI ZHU, KARLSSON HANS T. Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrodes. Pergamon, PII : S0043-1354(01) 00147-6, 2000.
- [25]. YILMAZ A. E., BONCUKCUOGLU R., KOCAKERIM M. M., KESKINLER B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *Journal of Hazardous Materials*, b125 160-165, 2005.
- [26]. ZHU B., CLIFFORD D. A., CHELLAM S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pre-treatment for enhanced virus removal using micro-filtration membranes, *Water Research*, 39 3098-3108, 2005.
- [27]. CAN O.T., KOBYA M., DEMIRBAS E., BAYRAMOGLU M. Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere*, 62 181-187, 2006.
- [28]. ZAROUAL Z., AZZI M., SAIB N., CHAINET E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 131 73-78, 2006.
- [29]. BOUGRIER C. Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : Application au gisement de bio-gaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées, Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, 2005.
- [30]. MIRICA M.C. Electrochemical reactors with asymmetrical current densities, Thèse de doctorat, université de CRAIOVA, 2004.

- [31]. GOURLAY C. Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques: Influence de la matière organique naturelle et anthropique, Ecole nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts (ENGREF) Paris, 2004.
- [32]. HAMLIL N. traitement biologique des eaux usées contaminées par les Hydrocarbures dans un lit fluidisé triphasique, Mémoire de magister en Génie des procédés, USTHB ALGER, 2005.
- [33]. OKUBO k., OKUBO T. Study on the bio-assay method for the evaluation of water pollution-II use of the fertilized eggs of sea Urchins and Bivalves, Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, 32 131-140, 1962.
- [34]. PERDRIAL N., ELSASS F., LIEWIG N., MORVAN G. Caractérisation physico-chimique des matières en suspension dans les eaux d'infiltration d'un sol sous vignoble. Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg, 2000).
- [35]. HEATH A.G. Water pollution and fish physiology. Urheberrechtlich Geschützt Material, Second Edition, 1995.
- [36]. DEGREMONT. Memento Technique de l'eau. Neuvième édition, Lavoisier, Paris, 1989.
- [37]. COUILLARD D. Réponse d'une chaîne de traitement biologique des eaux usées à des apports de ruissellement urbain. Revue canadienne de génie civil, pubs.nrc-cnrc.gc.ca (national research council Canada), 1990.
- [38]. HOLDERER O. Analyse nano-structurale et physico-chimique de solutions colloïdales Pd-Sn appliquée à la métallisation des polymères. Thèse de doctorat, Ecole doctorale de Lyon, 2002.
- [39]. LABANOWSKY J. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, discipline chimie et microbiologie de l'eau, LIMOGES, 2004.
- [40]. CATONNE J.C. Traitements de surface par voie humide : introduction. Techniques de l'Ingénieur, M 1428, 1-16, 1996.
- [41]. PICARD T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2000.
- [42]. PICARD T., Cathalifaud-Feuillade G., Mazet M. & Vandensteendam C. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. J. Envir. Monit., 2 77-80, 2000.
- [43]. HOLT P.K., BARTON G.W., WARK M. & MITCHELL C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloid Surface A, 211(2-3), 233-248, 2002.
- [44]. AMIRTHARAJAH A. Some theoretical views of filtration. J. Am. Water Works Ass., 146, 36-46, 1988.
- [45]. REBHUN M. & LURIE M. Control of organic mater by coagulation and flocs separation. Water Science Technology, 27(11), 1-20, 1993.
- [46]. HOPKINS D.C. & DUCOSTE J.J. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. Journal Colloid Interface. Sciences, 264(1), 184-194, 2003.
- [47]. AHMAD A.L., PUASA S.W. Reactive dyes decolourisation from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process. Chemical Engineering Journal, 132 (1-3) 257-265, 2007.

- [48]. GUYOT A. Colloides polymererPolymer colloids. Comptes Rendus Chimie, 6 (11-12) 1213-1215, 2003.
- [49]. TEXTER J. Polymer colloids in photonic materials. Comptes Rendus Chimie, 6 (11-12) 1425-1433, 2003.
- [50]. BOLTO B., GREGORY J. Organic polyelectrolytes in water treatment. Water Research, 41 (11) 2301-2324, 2007.
- [51]. BOHME U., SCHELER U. Effective charge of polyelectrolytes as a function of the dielectric constant of a solution. Journal of Colloid and Interface Science, 309 (2) 231-235, 2007.

المخلص :

الهدف من هذا البحث هو صناعة مفاعل كهروكيميائي جديد يقوم بمعالجة المياه بواسطة التخثر الكهربائي للمادة الملوثة.

قمنا بتحسين حركة التخثر الكهربائي بوضع أقطاب كهربائية حبيبية بين القطبين الكهربائيين الموجب و السالب ثم درسنا تأثير العوامل التجريبية على مدى صلاحية هذا النظام :

- سرعة المزج
- ضغط الهواء
- pH
- تركيز الملح
- التركيز الاولي للملوث

الكلمات الاساسية : التخثر الكهربائي. مفاعل كهروكيميائي. معالجة المياه. أقطاب كهربائية حبيبية

Résumé :

Le but de ce travail est la conception d'un nouveau type de réacteurs électrochimiques basés sur le principe d'électrocoagulation avec des électrodes particulières et application au traitement des eaux usées colorées et ou organiques.

Nous avons étudié l'effet des différents paramètres de conception et d'opération sur l'efficacité du système à savoir : vitesse de rotation, pression de l'air injecté, l'aération, pH, densité de courant, salinité et la concentration initiale en colorant.

Des résultats très intéressants ont été obtenus.

Mots clés : electrocoagulation, réacteur électrochimique, traitement des eaux, électrodes particulières.

Abstract:

The aim of this work is the conception of a new electrochemical reactor for treatment of wastewater by electrocoagulation, using a particles electrodes.

The effect of conception and operating parameters was studied:

- Rotating speed,
- Injection pressure, aeration,
- pH, current density,
- Concentration of NaCl,
- Initial concentration of pollutant.

Keywords: electrocoagulation, electrochemical reactor, water treatment, particular electrodes.