

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

Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Doctorale Ingénierie & Environnement

Option : Gestion et Protection de l'Environnement

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



MEMOIRE DE MAGISTER

Thème

Traitement des rejets de papeterie par procédé électrochimique

Réalisé par :

Mr. GHRIBI Fethi.

Président :	Mr. BENYOUSSEF El-Hadi	Professeur, ENP
Directeur :	Mr. MAMERI Nabil	Professeur, ENP
Examineurs :	Mr. LOUNICI Hakim	Professeur, UMMTO
	Mr. GRIB Hocine	Maître de conférences/A, ENP
	Mr. DROUCHE Madani	Maître de conférences/A, ENP

2011

ENP- 10 Avenue Hacén Badi – El Harrach - ALGER

ملخص

الهدف من هذا البحث هو تطبيق التخثير الكهربائي كآلية كهر وكيميائية لمعالجة المياه الصناعية الناتجة عن صناعة تكرير و تحويل الورق المقوى. تم انجاز المذكرة بالاعتماد على المقاربة و المقارنة ، و ذلك باستعمال مساري من الألمنيوم و الحديد (مصعد/ مهبط) بمساحة 20 سم² ومفاعل بحجم 500مل.

تحديد مدى كفاءة هذه التقنية تمحور حول العوامل التالية: الزمن، سرعة المزج ، البعد بين كل المسريين، شدة التيار الكهربائي ، درجة الحموضة pH، عدد المساري ، و نظام الربط الكهربائي.

النتائج التي تحصلنا عليها أظهرت لنا مردودية تصل إلى 63% و 76% في إزالة تركيز الطلب الكيميائي للأكسجين DCO باستخدام مساري الألمنيوم الحديد على التوالي .
-نتائج التقييم الطاقوي أظهرت أن :

✓ مساري الحديد تستهلك طاقة أقل مقارنة مع مساري الألمنيوم.

✓ الطاقة الضائعة بما يعرف بظاهرة جول تقارب 30% بالنسبة لكلا النوعين من المساري.

على ضوء النتائج والملاحظات عدة ميكانيزمات اقترحت و عليه يمكن اعتبار التخثير الكهربائي كطريقة فعالة لمعالجة المياه القذرة الصناعية للصناعة الورقية.

الكلمات المفتاح: الصناعة الورقية، المياه الصناعية، الطلب الكيميائي للأكسجين ، التخثير الكهربائي ، مساري الألمنيوم ، مساري الحديد ، استهلاك الطاقة ، الطاقة الضائعة.

Abstract

In this work, Electrocoagulation technique has been used for the treatment of effluent from the pulp and paper mill recycling industry. The treatment was carried out in batch system of 500ml provided with Aluminum or Iron electrodes of 20cm² as area.

The optimization of electrocoagulation process was realized using the following experimental parameters: time, conductivity, current intensity, agitation, distance inter electrode, the pH, number of electrode and mode of connection.

Optimal parameters were determined on the basis of the removal of Chemical Oxygen Demand (COD).

Very interesting results were obtained of the COD removal about 63 %, 76 % using bipolar aluminum, and bipolar iron electrodes respectively.

The energy evaluation gives the following results:

✓ The iron electrode consumes less energy than that of aluminum.

✓ The energy loss by Joule effect is the same for the two types of electrodes. It is around 30%.

These results indicate that the electrocoagulation process is efficient to treated effluent from the pulp and paper mill recycling industry.

Keywords: pulp and paper mill recycling industry, effluent, electrocoagulation, COD, Aluminum or Iron electrodes, energy evaluation, energy consumption , energy loss.

Résumé

Ce travail est consacré à l'application de l'électrocoagulation (EC) en batch comme mode de traitement des effluents issus de l'industrie de recyclage du papier.

Un travail d'optimisation a été réalisé avec des électrodes d'aluminium de surface de 20 cm² via un réacteur 0,5L. Une comparaison entre les deux types d'électrodes fer et aluminium a été réalisé.

Les paramètres expérimentaux étudiés sont : la vitesse d'agitation, la distance inter électrode, l'intensité du courant, le pH, le nombre d'électrode d'aluminium, le mode de connexion et le type d'électrode (Al ou Fe). Les résultats obtenus sont basés sur les taux d'élimination de la demande chimique en oxygène(DCO).

Des rendements d'élimination élevés ont été obtenus lors de notre étude :

76% bipolaire fer.

63% bipolaire aluminium.

L'évaluation énergétique donne les résultats suivants :

L'électrode fer est moins énergivore que l'Aluminium au terme consommation d'énergie.

La perte d'énergie par l'effet Joule est autour 30% pour les deux types d'électrodes.

Les résultats suggèrent que l'électrocoagulation pourrait être considérée comme une alternative efficace pour le traitement des effluents de papeterie.

Mots clés: effluents de papeterie, électrocoagulation, DCO, électrode aluminium, électrode fer, évaluation énergétique, consommation d'énergie, perte d'énergie.

À MES PARENTS,

À MES FRÈRES ET SŒURS,

À MES AMIS.

Remerciements

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Hakim LOUNICI, Directeur du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales BIOGEP de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et à Monsieur le Professeur Nabil MAMERI, pour leur accueil au sein du laboratoire.

Je remercie mon directeur de mémoire, Monsieur Nabil MAMERI Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour son suivi durant la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur le professeur BENYOUSSEF du département de chimie à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour sa présidence de mon jury.

Je suis honoré également de compter parmi les membres du jury Monsieur Hakim LOUNICI, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Monsieur GRIB Hocine et Monsieur Madani DROUICHE, Maîtres de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Enfin, je suis heureux de remercier mes camarades du laboratoire des biotechnologies, pour leur aide et leur soutien moral.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1. PAPIER: INDUSTRIE ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS

1.1.1. Introduction	3
1.1.2. Origine et importance.....	3
1.1.3. Production et consommation du papier.....	4
1.1.4. Composantes principales du papier.....	6
1.2. Fabrication de pâtes et papiers.....	9
1.2.1. Fabrication de la pâte	9
1.2.2. Fabrication du papier.....	10
1.2.3. Fabrication du papier à partir des papiers de récupération.....	10
1.2.4. Recyclage du papier en Algérie	12
1.3. Problèmes liés à l'industrie de papier.....	14
1.3.1. Déchets Solides.....	14
1.3.2. Emissions de gaz.....	14
1.3.3. Effluents.....	15
1.4. Effluents de l'industrie de pâtes et papiers.....	16
1.4.1. Impact de l'effluent sur l'environnement	16
1.5. Traitement des effluents de pâtes et papiers.....	17
1.5.1. Traitements physiques (Le pré-traitement).....	17
1.5.2. Traitements chimiques(Le traitement primaire).....	17
1.5.3. Traitement des boues.....	18
1.5.4. Traitements électriques (Les traitements tertiaires).....	18
1.5.5. Traitements biologiques (Le traitement secondaire).....	18

CHAPITRE 2. ELECTROCOAGULATION

2.1. Procédés électrochimiques.....	20
2.2. Historique de L'électrocoagulation.....	21
2.3. Principe d'électrocoagulation.....	21
2.4. Différents matériaux utilisés pour les électrodes.....	23
2.5. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation.....	24
2.6. Structure des électrodes employées.....	26
2.7. Matière organique et fractionnement de DCO.....	28
2.8. Mécanisme d'électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique.....	29
2.9. Principaux résultats au traitement des effluents par électrocoagulation.....	31
2.10. Electrocoagulation et la coagulation chimique : Avantage et inconvénient.....	32

PARTIE 2. MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE 3. DIAGNOSTIC DE LA STATION D'EPURATION

3.1. Présentation de l'unité d'étude.....	35
3.2. Organisation du STEP (BIWATER).....	36
3.3. Fonctionnement de la station d'épuration « Biwater ».....	37
3.4. Prélèvement et conservation des échantillons.....	37

CHAPITRE 4. METHODES D'ANALYSES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

4.1. Caractérisation de l'effluent.....	38
<i>4.1.1. Mesure des paramètres physicochimiques.....</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2. Mesure des paramètres microbiologiques.....</i>	<i>38</i>
4.2. Protocoles expérimentaux.....	39
<i>4.2.1. Unité d'électrocoagulation.....</i>	<i>39</i>
<i>4.2.2. Paramètre d'étude.....</i>	<i>39</i>
4.3. Présentation des indicateurs.....	40
<i>4.3.1. Indicateur de pollution principale (DCO).....</i>	<i>40</i>
<i>4.3.2. Indicateurs de pollution secondaires (Turbidité, couleur).....</i>	<i>40</i>
<i>4.3.3. Indicateurs liés à l'énergie.....</i>	<i>41</i>

PARTIE 3. RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 5. CARACTERISATION DE L'EFFLUENT

5.1. Résultats de l'analyse physico-chimique	45
5.2. Résultats de l'analyse microbiologique.....	46

CHAPITRE 6. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTROCOAGULATION

6.1. Essais préliminaires.....	47
<i>6.1.1. Temps de traitement.....</i>	<i>47</i>
<i>6.1.2. Choix de la conductivité initiale.....</i>	<i>47</i>
6.2. Effets de la conductivité initiale sur la DCO.....	49
6.3. Effet du temps de traitement.....	50
6.4. Effets de la distance inter-électrode.....	51
6.5. Effets de la vitesse d'agitation.....	52

6.6. Effets de la densité de courant.....	54
6.7. Effets de pH.....	56
6.8. Effets du mode de connexion.....	60
6.9. La comparaison Aluminium- Fer.....	61
6.9.1. <i>Effets de l'électrode anodique</i>	61
6.9.2. <i>Comparaison entre Aluminium et Fer en mode connexion bipolaire</i>	62
6.9.3. <i>Effets du traitement sur l'abatement de la turbidité et la couleur</i>	64
6.9.4. <i>Effets du traitement sur la charge biologique</i>	66

CHAPITRE 7.EVALUATION ENERGETIQUE DU PROCEDE

7.1. Rendement faradique.....	67
7.2. Consommation d'énergie du procédé d'électrocoagulation.....	69
7.2.1. <i>Consommation d'énergie « totale »</i>	69
7.3. Détermination de l'énergie attribuée à l'élimination de la DCO.....	70
7.4. Estimation d'énergie perdue par l'effet Joule.....	72
7.4.1. <i>Essais avec de l'effluent réel</i>	72
7.4.2. <i>Essais avec de l'eau synthétique</i>	73

CONCLUSION GENERALE.....	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	78
ANNEXE.....	87

Liste des figures

Figure 1. Scanner électronique photomicrographique d'une section transversale d'un journal	3
Figure 2. Schéma de l'histoire du papier.	4
Figure 3. Consommation de papier et du carton en Algérie (kg/habitant /an).....	5
Figure 4. Production de la pâte de papier en Algérie (Tonnes).....	5
Figure 5. Production du papier de récupération en Algérie (Tonnes métrique).....	6
Figure 6. L'architecture moléculaire de la cellulose.....	7
Figure 7. Structure moléculaire de la cellulose.....	8
Figure 8. Résumé des procédés de la fabrication de la pâte.....	10
Figure 9. Boucle traditionnelle du recyclage du papier Source:	11
Figure 10. Organigramme du procédé de fabrication de la pâte à carton ondulé.....	13
Figure 11. Devenir des eaux blanches et provenance de l'effluent.....	14
Figure 12. Matériaux impliqués dans la fabrication du papier et matières rejetées	15
Figure 13. Etapes d'une filière de traitement des eaux	19
Figure 14. Présentation des différents procédés électrochimiques	20
Figure 15. Schémas du principe de l'électrocoagulation a et b.....	23
Figure 16. Fraction molaire de produits d'hydrolyse d'Al dissous en fonction de pH	25
Figure 17. Fraction molaire de produits d'hydrolyse de fer dissous en fonction de pH.....	26
Figure 18. Arrangement des cellules et correspondance électrique.	27
Figure 19. Décomposition de la DCO en variables du modèle IAWQ N°1	28
Figure 20. Principale différence entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique.....	32
Figure 21. La situation de la STEP dans le complexe OUAT industrie (TONIC emballage).....	35
Figure 22. Présentation des différentes chaînes de traitement de l'eau et des boues.....	36
Figure 23. Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation à 2 électrodes (batch).....	39
Figure 24. Distribution du potentiel électrique à l'intérieur de la cellule d'électrolyse.	42
Figure 25. Evolution de l'abattement de la DCO lors du traitement.....	47
Figure 26. Influence de la concentration du NaCl sur la conductivité du l'effluent.....	48
Figure 27. Intensité de courant en fonction de la conductivité choisie	48
Figure 28. Effet de la conductivité sur l'abattement de la DCO.....	49
Figure 29. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la conductivité initiale.....	49
Figure 30. Influence de temps de traitement sur l'abattement de la DCO.....	50
Figure 31. Influence de la distance inter-électrode sur l'abattement de la DCO.....	51
Figure 32. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la distance inter-électrode (cm)	51
Figure 33. Influence de la vitesse d'agitation (w) sur le taux d'abattement de la DCO.....	52
Figure 34. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation (tr/min)	53
Figure 34.a. Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation	53
Figure 34.b. Différentes étapes d'une réaction électrochimique	54
Figure 35. Influence de la densité de courant sur le taux d'abattement de la DCO de l'effluent.....	54
Figure 36. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la densité de courant (A/m^2)	55
Figure 37. Influence du pH sur l'abattement de la DCO.....	56
Figure 38. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du pH initial.....	57
Figure 38.a. Diagramme de la solubilité de l'hydroxide de l'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$	58
Figure 38.b. Evolution du pH au cours du traitement.....	58
Figure 38.c. Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution d'aluminium.....	59
Figure 39. Influence de mode de connexion sur l'abattement de la DCO	60

Figure 40. Influence de l'électrode anodique sur l'abattement de la DCO.....	61
Figure 41. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de l'électrode anodique.....	61
Figure 42. Influence de la connexion bipolaire sur l'abattement de la DCO.....	62
Figure 42.a. Variation du pH au cours de traitement. (<i>Bipolaire à 4 électrodes</i>).....	62
Figure 42.b. Effets de pH dans la gamme acide sur l'abattement de la DCO.....	63
Figure 42.c. Diagramme de distribution des espèces Fe ²⁺ dans l'eau usée en fonction de pH.....	63
Figure 43. Variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps.....	65
Figure 44. Variation du taux d'abattement de la couleur en fonction du temps.....	65
Figure 45. Comparaison entre aluminium (Al ³⁺) et le Fer (Fe ⁺²) en le sens du rendement faradique.....	67
Figure 46. Consommation de l'énergie (kWhm ⁻³) «totale ».....	69
Figure 47. Energie attribuée à la DCO (kWkg ⁻¹ DCO) (<i>Bipolaire à 4 électrodes</i>).....	70
Figure 48. Comparaison entre les moyennes de l'Energie	71
Figure 49. Variations des températures aux cours de traitement. (<i>Bipolaire à 4 électrodes</i>).....	72
Figure 50. Relation entre l'abattement de la DCO et pourcentage de perte d'énergie.....	73
Figure 51. Variation des températures au cours de traitement (<i>Bipolaire à 4 électrodes</i>).....	73
Figure 52. Pourcentage Moyen de perte d'énergie Al.....	74
Figure 53. Pourcentage Moyen de perte d'énergie Fe.....	75

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux producteurs du papier et des cartons en 2009(Mt).....	4
Tableau 2. Pourcentage massique (%) des divers constituants du bois.....	7
Tableau 3. Consommations typiques liées à la fabrication de papier à partir de pâte vierge.....	11
Tableau 4. Matériaux d'électrodes utilisés en électrocoagulation.....	23
Tableau 5. Valeurs fréquentes dans la littérature du fractionnement de la DCO sur l'effluent brut.....	29
Tableau 6. Caractérisation de l'effluent.....	45
Tableau 7. Produits chimiques utilisés pour la préparation de 1 tonne de pâte (LINER).....	46
Tableau 8. Résultats de l'analyse microbiologique.....	46
Tableau 9. Résultats de l'analyse microbiologique après traitement.....	66

Liste des abréviations

Al : aluminium.

ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.

CC : coagulation chimique.

COT : Carbone organique total.

CTMP :Chimico Thermo Mechanical Pulp.

ddp : différence de potentiel.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

EC : électrocoagulation.

Fe : fer.

J : Joule.

kg/hab./an: kilogrammes par habitant par an.

KW: kilo Watt.

m³ : Mètre cube.

mg.L⁻¹=miligramme par litre.

mS : Milli Siemens.

Mt: million tones.

MW : Mega watt.

nm : nanometer.

MES : Matières en suspensions.

tr/min : tour par minute.

T: Tones.

TAC : Taux alcalimétrique complet.

TDS : Taux de solides dissous.

TEP : Tonne équivalent pétrole.

TMP : Thermo Mechanical Pulp.

% : pourcentage.

INTRODUCTION

L'eau est un bien précieux, cependant subit diverses pollutions et dégradations qui sont d'origines diverses : industrielle, domestique ou agricole.

À l'heure où la demande industrielle est grandissante, suite à l'accroissement rapide de la population mondiale, il y a une prise de conscience générale des effets nocifs et toxiques qu'induisent certains effluents industriels sur l'environnement.

En termes d'utilisation de l'eau douce, l'industrie des pâtes et papiers se trouve à la troisième place après les industries des métaux, et celles chimiques (Kumar & Doble, 2005). L'industrie des pâtes et papiers est présente dans la plupart des pays développés et en voie de développement. Toutefois, Cette dernière utilise une importante quantité des matériaux ligno-cellulosiques et d'eau au cours du processus de fabrication (entre 76-227m³ par tonne de produit), engendrant ainsi des quantités élevées d'eaux usées (Khansorthong et Hunsom 2009). Parama et al. (2009) affirme que, cette industrie est l'une des principales contributrices de la pollution de l'environnement suite aux rejets des liqueurs noires.

En effet, les rejets liquides de l'usine contiennent de nombreux produits chimiques issus des processus de fabrication, tels les matières solides en suspension (SS). Les indicateurs de la toxicité de ces rejets sont : la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO), la couleur, la basicité, les métaux lourds, les alcalins et alcalino-terreux de métaux, des phénols, des chloro-organiques, cyanure, de sulfures et d'autres substances solubles sont des. En plus, ces derniers provoquent par combinaisons secondaires des corps parfois plus nocifs que les produits de départ. Cette production est accompagnée d'un certain nombre de nuisances qui vont plus ou moins agresser nos sens. Ce seront notamment: les odeurs, la pollution atmosphérique et la pollution de l'eau (Ahmad et al., 2006).

Le problème le plus important de l'industrie du papier aujourd'hui, est le traitement d'importants volumes d'eaux usées suite aux pressions tant législatives que sociales et environnementales de plus en plus strictes pour l'utilisation de « procédés à pollution zéro ». Différentes méthodes de traitement des eaux usées ont été proposées, Pokhrel et Viraraghavan (2004), ont classé celles-ci en trois grandes catégories: le traitement physico-chimique, le traitement biologique et les processus intégrés de traitement.

La coagulation chimique et les traitements biologiques sont des techniques utilisées dans le traitement de divers types d'effluents municipaux et industriels, par contre, certains inconvénients sont induits par l'utilisation de sels métalliques comme l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues à disposer. Selon Asselin (2006) et dans le cas des traitements biologiques, c'est plutôt la lenteur du traitement et l'obligation de prétraiter les eaux afin de diminuer la charge organique qui sont problématiques. Alors que, l'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention des problèmes de pollution dans les processus industriels de part son avantage de compatibilité environnementale liée à la nature même du réactant mis en jeu : l'électron, « a clean reactant » (Warnier, 2007).

Parama et al (2009), indique qu'au cours des dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des techniques électrochimiques, tels que : l'électrocoagulation, l'électrofloatation et l'électro-oxydation pour le traitement des effluents de l'industrie du papier.

Et que, l'électrocoagulation apparaît comme l'une des techniques prometteuses en raison de la complète dégradation des polluants et la faible production de boues.

En effet, la technologie électrochimique peut intervenir au niveau de la modification de procédés existants et du développement de nouveaux procédés ou produits ayant des effets moins nocifs sur l'environnement. C'est le cadre des procédés intégrant la protection environnementale ; ce qui inclut également le recyclage de matières valorisables. Par ailleurs, l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels (gaz, liquide et solide) afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

C'est dans ces derniers cadres que s'inscrivent ces travaux de recherche et plus spécifiquement pour la destruction de composés organiques celluloses par l'application de l'électrocoagulation. Cette technique électrochimique présente les avantages de la coagulation chimique par la formation in situ d'un agent coagulant qui permet d'éviter l'ajout de produit chimique tout en agissant directement sur l'effluent, même si celui-ci est fortement chargé. Cette méthode de traitement présente des propriétés de désinfection et permet une diminution des odeurs reliées aux effluents industriels.

Ces travaux ont donc pour objectifs d'optimiser et d'évaluer énergétiquement un système d'électrocoagulation permettant d'oxyder des composés organiques, en vue de sa possible intégration dans la station de traitement des rejets liquides issus de l'industrie de la pâte et du papier.

PARTIE 1.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1. PAPIER: INDUSTRIE ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS

1.1. Introduction

1.1.1. Origine et importance

Le papier est un produit indispensable, de grande qualité, de faible coût, sûr et recyclable. Actuellement, il existe plus de 500 produits papetiers destinés à plus de 300 applications. Ceux-ci peuvent être produits par milliers de tonnes ou en petites quantités pour des applications spécifiques (CAR/PP, 2005).

Selon son mode de production, le papier est défini comme étant une feuille de matériau constitué d'un réseau de fibres cellulosiques naturelles, qui ont été déposés dans une suspension aqueuse. Le produit obtenu est un réseau de fibres avec une imbrication de 30-300 μm d'épaisseur. La largeur d'une fibre individuelle de la gamme est 10 à 50 μm , ainsi la feuille de papier à lettres est de 100 μm d'épaisseur (environ 5 à 10 fibres) (Figure 1).

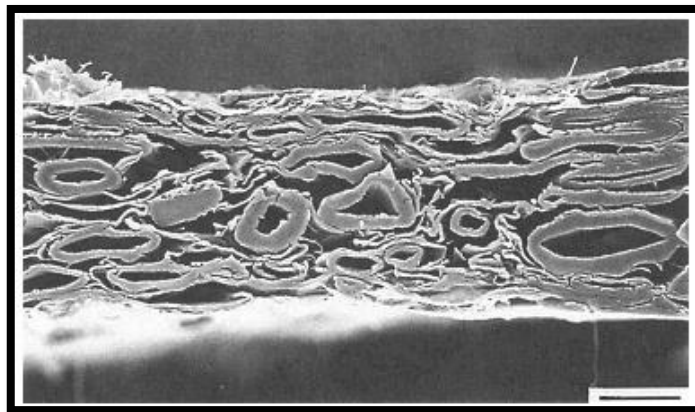


Figure 1. Scanner électronique photomicrographique d'une section transversale d'un journal comprenant 90% d'épicéas de pins et 10% de pâte thermomécanique (TMP) fibres (45 g m^{-2} et environ 8 fibres d'épaisseur). Échelle = 25 μm . (Roberts, 1996)

Néanmoins, la date exacte de l'introduction du papier dans notre civilisation n'est pas connue avec certitude; les peaux d'animaux ont certainement été le moyen de communication écrite environ 700 ans avant JC avant d'être remplacées par les papyrus en Egypte.

Au début du XX^{ème} siècle, la demande de papier a augmenté et les déchets de l'industrie textile n'étaient plus en mesure de satisfaire la demande. Le bois est donc devenu de plus en plus utilisé de sorte que plus de 90% des fibres vierges (à l'exclusion de toute fibre recyclée) sont des dérivés de bois (Roberts, 1996).

Cauchon (2009), a illustré l'histoire de papier (Figure 2).

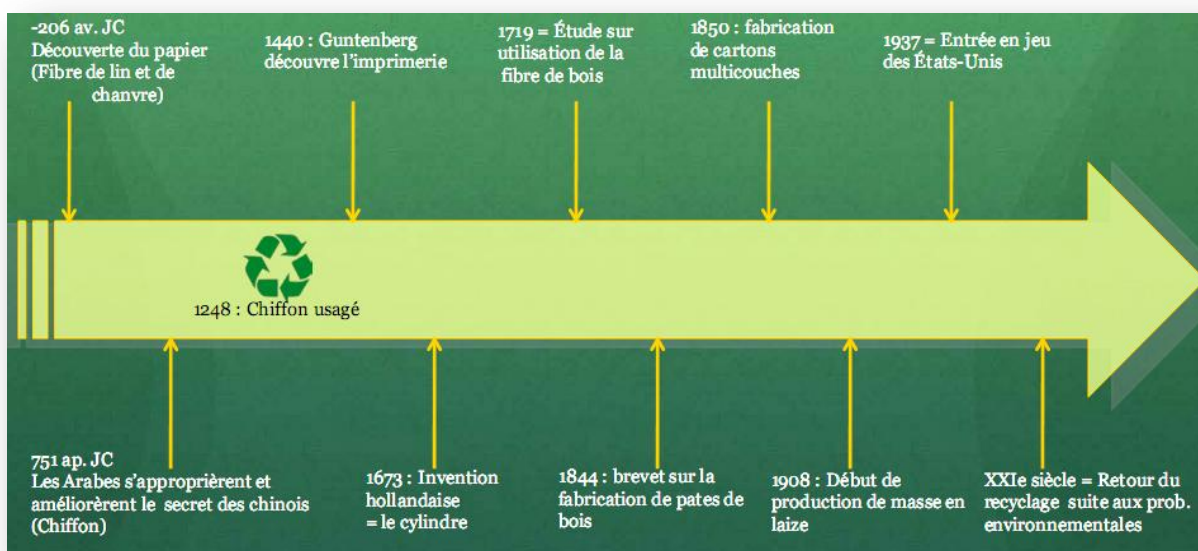


Figure 2. Schéma de l'histoire du papier. Source (Cauchon, 2009).

En effet le développement du papier a passé par trois grandes étapes:

- La découverte du papier et son amélioration (les chinois, les arabes).
- Le brevet sur la fabrication de pâtes de bois et la production intensive du papier (les européens et les américains).
- Le retour au recyclage suite aux problèmes environnementaux.

1.1.2. Production et consommation du papier

1.1.2.1. Dans le monde

Le développement d'une industrie du papier de pulpe est favorisé par la disponibilité d'un approvisionnement en bois domestique étendu par exemple: Brésil, Canada, Finlande, Suède, États-Unis, et la Fédération de Russie (Martin, 2006).

Tableau 1. Principaux producteurs du papier et des cartons en 2009(Mt).

Rang	Pays	Production (Mt)
1	Etats-Unis	80.8
2	Chine	37.9
3	Japon	30.5
4	Canada	20.1
5	Allemagne	19.3
6	Finlande	13.1
7	Suède	11.1
8	Corée du Sud	10.1
9	France	9.9
10	Italie	9.4

En effet, l'Amérique du Nord produit plus de 50% de la production mondiale, l'Europe occidentale environ 20%, et la Chine et le Japon environ 12%.

La consommation par habitant de produits de papier et de carton varie considérablement dans le monde.

Les plus grands producteurs (Tableau 1), États-Unis et Canada, sont également les plus grands consommateurs. Seuls les États-Unis consomment près de la moitié de toute la production

du monde 48.6 kg / habitant/ an en 1991 devant 0.66 kg / habitant/ an en 1991 pour la Chine (Martin, 2006).

Les fibres recyclées représentent maintenant plus d'un tiers de toutes les matières premières. Au cours des dernières années, son utilisation a augmenté tandis que celle de la pâte à papier vierge est restée relativement constante. L'utilisation des fibres recyclées, varie grandement d'un pays à l'autre de plus, ce secteur consomme de près de 10% des produits chimiques inorganiques produits dans les pays dans lesquels il est dominant.

1.1.2.2.Pâtes et papiers en Algérie

La consommation de papier et de carton par habitant en 2002, 2001, et 2000 a été d'environ 6,30 kg/hab./an. La consommation annuelle de papier et de carton s'est maintenue aux alentours de 225 000 tonnes, et la production à près de 41 000 tonnes par an (Figures 3, 4, 5).

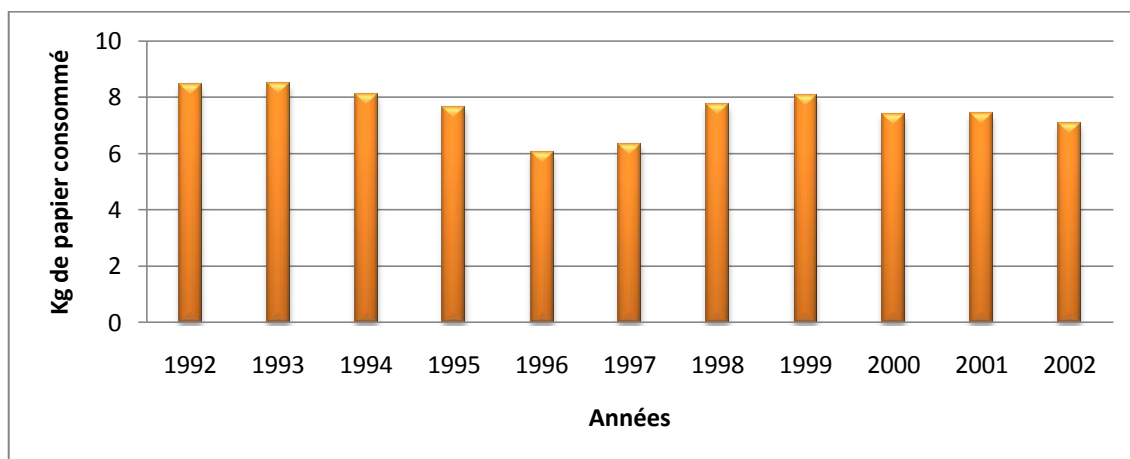


Figure 3. Consommation de papier et du carton en Algérie (kg/habitant /an).

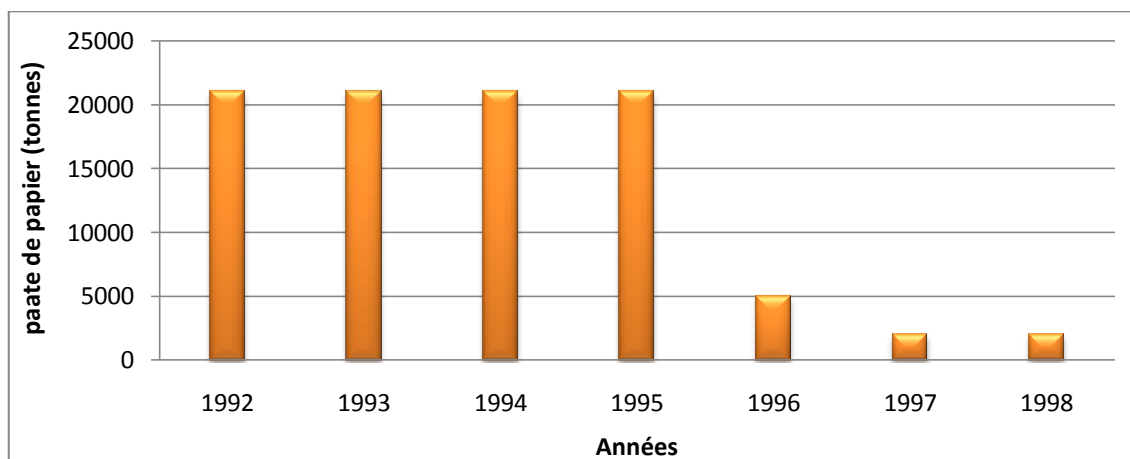


Figure 4. Production de la pâte de papier en Algérie (Tonnes).

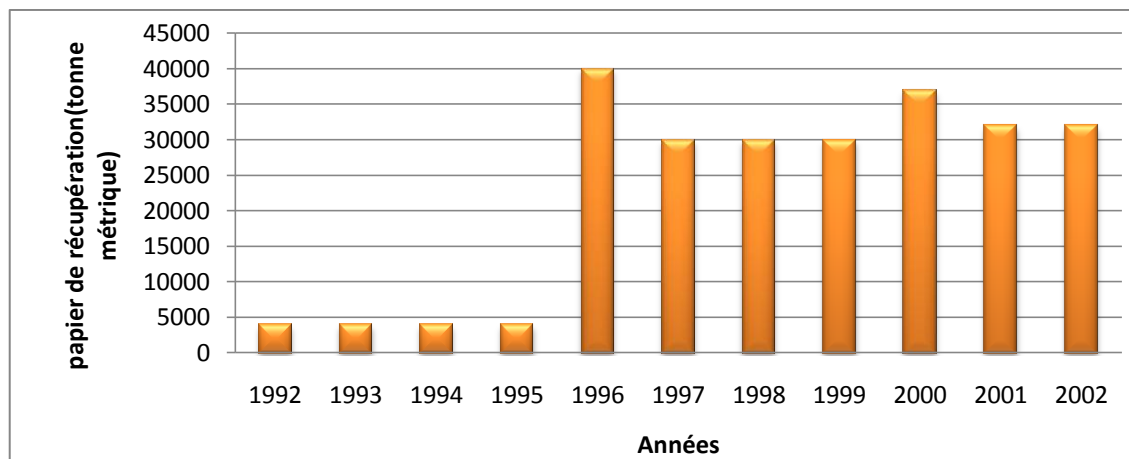


Figure 5. Production du papier de récupération en Algérie (Tonnes métrique).

À partir des figures en dessus ; l'Algérie consomme davantage de papier et de carton qu'elle n'en produit, ce qui souligne l'importance de ses importations. En 2002, les importations totales de papier et carton ont été 10 % supérieures à celles de l'année précédente (2001). En 2003, l'Algérie a importé, entre autres, 17 000 t de pâte chimique, 32 800 t de papier couché, 1 500 t de papier à usage sanitaire ou domestique, 28 600 t de papier journal et 52 900 t de papier d'impression (CAR/PP, 2005).

Nous pouvons résumer l'historique du papier en Algérie en trois étapes, considérant les grands groupes industriels producteurs :

- Jusqu'à -1995, Le GIPEC (*Groupe Industriel des Papiers et de la Cellulose Head Office*) est la compagnie semi-privée responsable de la production de la pâte et du papier en Algérie. Et toute la production est basée sur la pâte produite par GIPEC. En conséquence, de faibles productions du papier de récupération (Figure 4 ; 5.)
- De 1996 à 2004, la privatisation du groupe GIPEC et l'abondance de la production de la pâte, tandis que le groupe Tonic emballage fait croître ses productions en papier, ce qui augmente les coûts d'importations de la pâte à papier.

Toutefois, l'Algérie a engagé des programmes de restructuration des fabriques de pâte, de papier et de carton, au travers de projets de modernisation. Les investisseurs privés (TONIC.) pensent désormais à investir dans ce nouveau potentiel, faisant se profiler de nouveaux espoirs pour ce secteur resté cloisonné depuis un certain temps. En conséquence, la troisième étape :

- De 2004 à ce jour, des investissements exponentiels du TONIC Emballage, surtout dans le domaine de la récupération du papier et le recyclage. Il devient le leader de la production de la pâte et de papier. L'Algérie est devenue un pays exportateur des produits de papier en certain temps (entre 2003 et 2006).

1.1.3. Composantes principales du papier

La composition chimique du papier dépendra du traitement chimique du bois au cours de sa conversion à la pâte, Ces traitements réduisent également le pourcentage de la lignine, l'hémicellulose et les extractions ; et augmente celui de la cellulose.

En revanche, la composition chimique du bois et donc des fibres dépend de l'essence, de l'arbre lui même et des parties de l'arbre (racines, tronc, branches) mais aussi du lieu de croissance, du climat et de la nature des sols. De nombreuses analyses ont été effectuées et ont permis de définir une composition moyenne (Tableau 2) (Aitken et al., 1988).

Tableau 2. Pourcentage massique (%) des divers constituants du bois

Constituants	Bois résineux	Bois feuillus
Cellulose	42-44	43-47
Lignine	25-30	17-26
Hémicelluloses hexosanes	= 15	5-8
Hémicelluloses pentosanes	10-15	15-35
Cires, résines, graisses	1-10	0,5-2
Substances minérales	<1	<1

Un plan longitudinal d'une fibre (Figure 6), qu'elle soit issue d'un bois résineux ou feuillus, a pour squelette la cellulose, qui se présente sous forme de très longues molécules. Ces molécules sont regroupées en structures caractéristiques appelées fibrilles élémentaires ou protofibrilles. Elles sont elles-mêmes associées en entités plus complexes ou microfibrilles. Ces dernières s'assemblent pour donner la paroi fibrillaire (Leask, 1987).

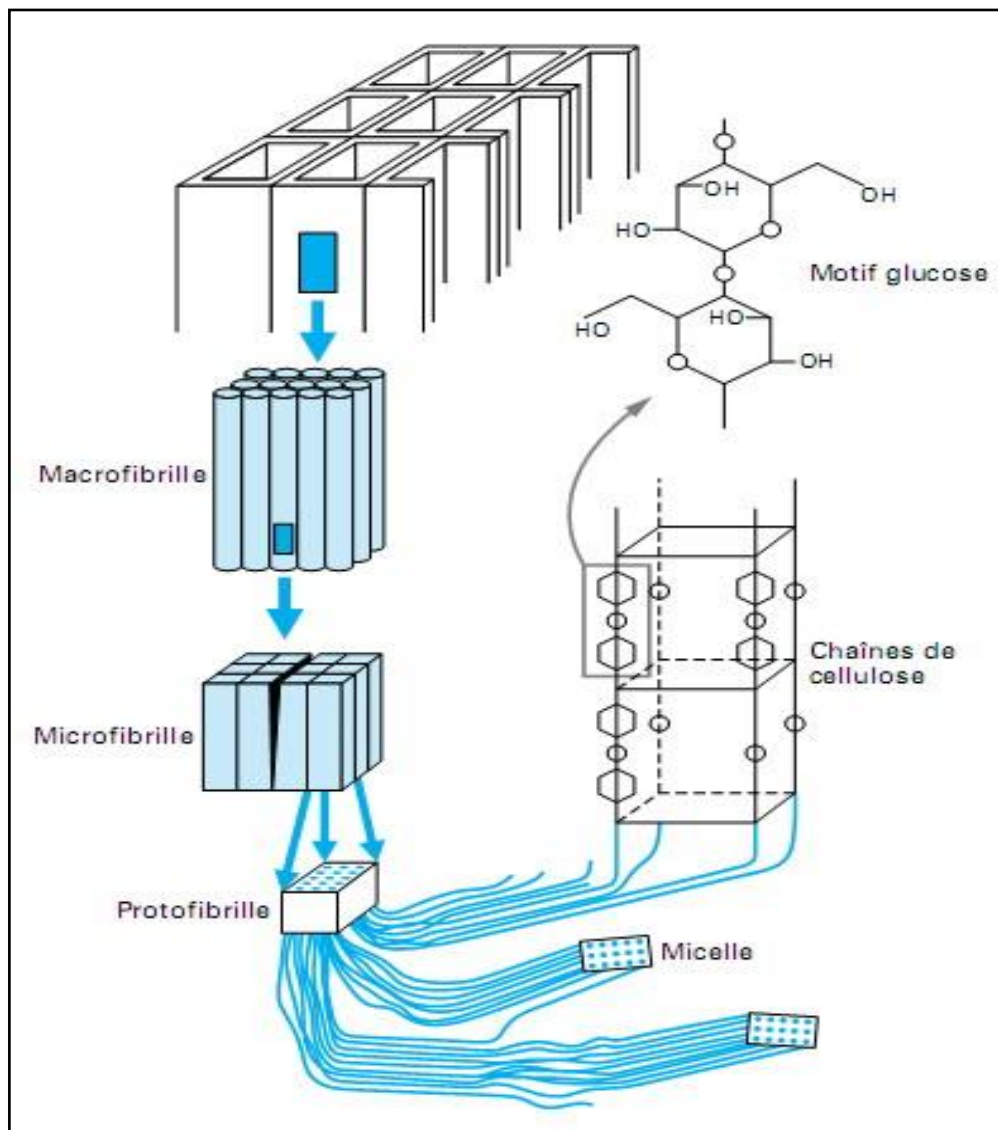


Figure 6. L'architecture moléculaire de la cellulose (Leask, 1987).

1.1.3.1. Cellulose

La cellulose est la principale composante structurale de la paroi cellulaire, après l'élimination de la lignine et d'autres extraits, il est également le premier composant structurel du papier. Chimiquement, il s'agit d'une semi-cristalline microfibrille polysaccharide linéaire de β -1,4-D – glucopyranose. (Figure 7).

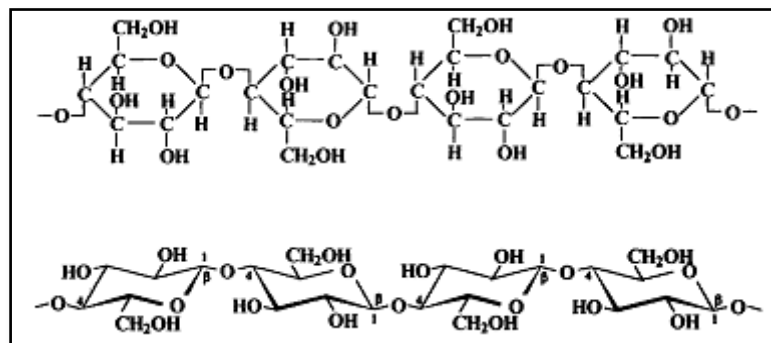


Figure 7. Structure moléculaire de la cellulose.

Comme la plupart des polysaccharides, elle a un poids moléculaire élevé. Son degré de polymérisation est généralement compris entre 10000 et 15 000 résidus de glucose en fonction de la source. Elle n'est jamais trouvée dans une forme cristalline, mais elle se produit comme une partie cristalline et en partie matériau amorphe. Le degré de cristallinité dépend de la source de la cellulose (Roberts, 1996).

1.1.3.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des groupes non-structuraux, avec un faible poids moléculaire, le plus souvent des polysaccharides hétérogènes qui ne sont pas liés à la cellulose. Leur fonction dans la paroi de la cellule est encore inconnu, mais leur poids moléculaire est trop faible (leur degré de polymérisation est compris entre 150 et 200).

1.1.3.3. Lignine

La lignine est un polymère aromatique, dont la structure est extrêmement complexe et l'ensemble et des propriétés non désirées pour la fabrication du papier. Pour avoir une bonne qualité de papier il faut supprimer la lignine car avec cette dernière le papier devient cassant et photochimiquement oxydé avec un aspect jaune et décoloré. Le papier journal est le meilleur exemple de cela (Roberts, 1996).

1.1.3.4. Résines et extraits

Le bois contient une petite proportion (moins de 5%) des composants qui sont extractibles par des solvants organiques comme l'éthanol ou dichloro-méthane. La proportion de ces extraits varie suivant le bois résineux, le bois feuillu et aussi entre les espèces végétales.

Ces substances sont éliminées au cours du processus de fabrication de la pâte chimique mais certaines peuvent encore être maintenues dans la dernière feuille de papier. Leur composition chimique est très variée, et on rencontre les alcanes, alcools gras et les acides (à la fois saturés et insaturés), les esters de glycérol, les cires, les acides de résine et les composés phénoliques et terpéniques (Roberts, 1996).

1.2. Fabrication de pâtes et papiers

1.2.1. Fabrication de la pâte

L'objectif de la fabrication de la pâte est de séparer du bois en fibres discrets. Le procédé peut être mécanique, thermique, chimique, ou une combinaison des trois.

1.2.1.1. Pâte mécanique

Le bois est réduit en fibres par action mécanique avec apport d'eau. Le rendement est de l'ordre de 95%. Ce procédé permet fabrication de la pâte mécanique. Elle a une opacité élevée, jaune et sa résistance à la lumière est insuffisante (SAPPI, 2003 ; Pokhrel & Viraraghvan, 2004).

1.2.1.2. Pâte chimique

Ce procédé consiste à séparer la fibre pure à partir du bois; donc à éliminer la lignine. C'est pourquoi les copeaux de bois ont été bouillis dans une solution chimique. On distingue la pâte chimique au sulfate et au bisulfite, selon les produits chimiques utilisés. Le rendement est de l'ordre de 50 %. La fibre ainsi obtenue est relativement propre et intacte. Cette pâte est appelée pâte chimique ou «sans bois» (SAPPI, 2003).

- *Le procédé au sulfate (kraft)*

Est un procédé alcalin qui permet le traitement d'essences de bois riches en résine, mais nécessite des installations coûteuses et une plus grande consommation de produits chimiques. Les copeaux sont cuits dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (NaS₂). Ce processus est largement utilisé.

- *Le procédé au bisulfite*

Il utilise un composé d'acide sulfurique pur et d'acide sulfurique sous forme de bisulfite de magnésium (procédé au bisulfite de magnésium) porté à ébullition. Dans ce procédé, la liqueur bouillante pénètre dans le bois dans le sens longitudinal des fibres, lequel correspond aussi au sens longitudinal des copeaux. Ces derniers sont cuits dans un mélange d'acide sulfurique (H₂SO₃) et bisulfite pour dissoudre la lignine (Pokhrel & Viraraghvan, 2004). Les papiers obtenus à partir de pâte au bisulfite présentent une résistance inférieure à celle des papiers à base de pâte au sulfate.

- *Autres procédés hybrides*

TMP «Thermo Mechanical Pulp» : Dans ce procédé, les copeaux de bois sont préalablement traités sous pression, à la vapeur puis sont raffinés sous pression.

CTMP «Chimico Thermo Mechanical Pulp»: Il s'agit ici d'une technique combinant imprégnation (mélange avec un produit chimique), cuisson, raffinage et blanchiment. Le rendement de ce procédé est de l'ordre de 90 %.

La Figure 8, résume les procédés de la fabrication de la pâte.

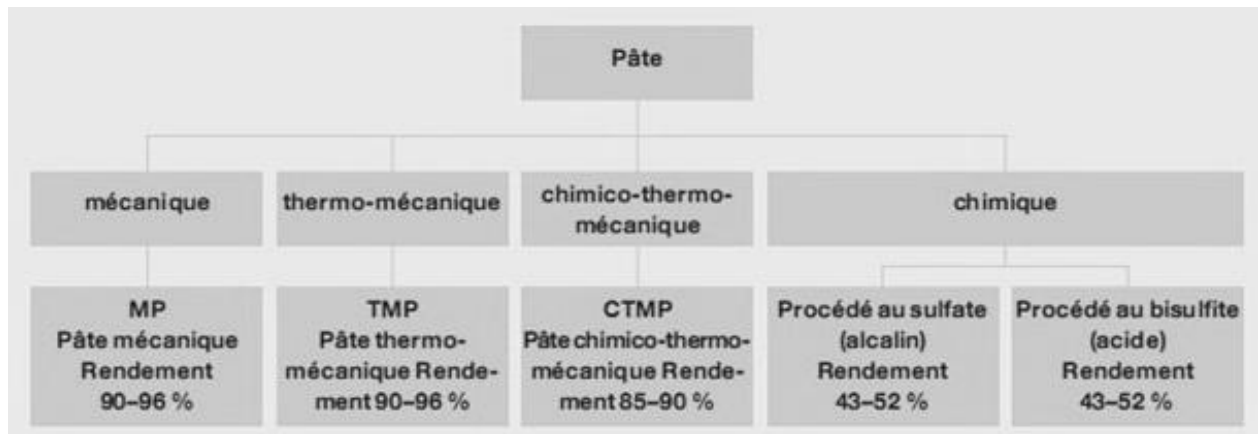


Figure 8. Résumé des procédés de la fabrication de la pâte.

1.2.1.3. Blanchiment

Les produits chimiques tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène, ou le peroxyde de sodium sont utilisés pour blanchir la pâte et produire du papier blanc « haute qualité » (Ashok, 2004). Le blanchiment modifie la structure chimique de la lignine, et éclaircisse la couleur de la pâte.

1.2.2. Fabrication du papier

L'opération de la fabrication du papier se compose de deux parties; l'une est la préparation par le traitement de la pâte au degré d'aptitude exigé et l'autre est la formation en papier où le traitement de la pâte est passée en continu au moule / fils et forment des feuillets (Pokhrel & Viraraghvan, 2004). Donc, la pâte a un long chemin à parcourir à travers la machine à papier. **Annexe I.**

Le résumé de ces étapes est le suivant:

- La préparation de la pâte et le raffinage, destiné à favoriser l'enchevêtrement des fibres.
- Les circuits de tête de machine : la pâte est épurée, diluée et désaérée. Par le biais de la « caisse de tête », la pâte est distribuée sous forme de « jet » sur une toile appelée « table de formation », les fibres s'alignent sur la toile, facilitant la formation de la feuille et son égouttage.
- Les presses : la feuille est comprimée entre deux cylindres absorbants.
- La sécherie : la feuille est maintenue contre des tombeurs de fonte « sécheurs ».
- L'enduction : la surface de feuille est recouverte de matières améliorant ses propriétés.
- Les apprêts : le papier est « lissé » par compression. On le dit alors « apprêté » ou « satiné ».
- La finition : la feuille est enroulée, puis découpée en « rames » de 500 feuilles, ou refendue en bobines plus petites. Le papier est prêt à être expédié aux clients.

Les contrôles : une chambre automatisée vérifie à tout instant le débit, la pression et la résistance

1.2.3. Fabrication du papier à partir des papiers de récupération : le recyclage du papier

1.2.3.1. Boucle traditionnelle du recyclage du papier

L'organigramme de la Figure 9, illustre la boucle traditionnelle du recyclage du papier. Des essais en laboratoire indiquent que les fibres de papier peuvent être recyclées sept fois, avant qu'elles ne deviennent trop courtes pour être transformées en papier (CEEPC, 2009).

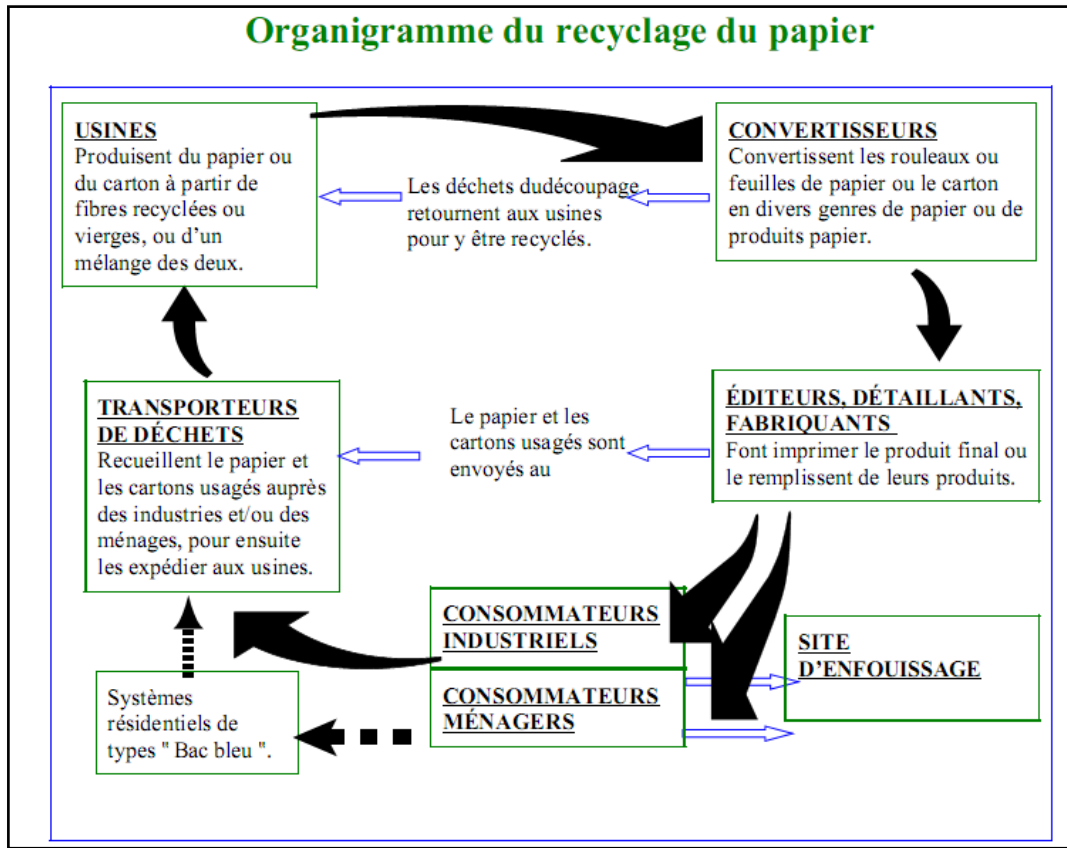


Figure 9. Boucle traditionnelle du recyclage du papier Source: (CEEPC, 2009).









1.2.3.2. Importances et limites de recyclage du papier

L'utilisation de papier de récupération en tant que matière première implique moins de substances chimiques que le papier fabriqué à partir de fibres vierges (CAR/PP, 2005).

Le tableau suivant illustre les conséquences en termes d'économies en matières premières.

Cependant tous les vieux papiers ne sont pas recyclables. Les vieux papiers souillés sont au préalable éliminés par les récupérateurs et ne sont donc pas recyclés (papiers peints...)

Tableau 3. Consommations typiques liées à la fabrication de papier à partir de pâte vierge ou de récupération. (TEP : Tonne équivalent pétrole).

Pour fabriquer d'une tonne de papier	Matière première	Consommation d'eau	Consommation d'énergie	Production de déchets
	Kg m ³ bois arbres	litres	Kw/h Tep	Kg
Papier de fibre vierge, pâte chimique	 3,5 m ³ 14 arbres 2.300 kg	 15 m ³	 9.600 kw/h 0,4 tep	 1.500 kg
Papier recyclé	 1.250-1.400 kg papier usagé	 8 m ³	 3.600 kw/h 0,15 tep	 100 kg

1.2.4. Recyclage du papier en Algérie : présentation de l'unité de l'étude « LINER »

Il est bien entendu que chaque usine de recyclage est différente, car elle est construite pour traiter les divers types de papier récupéré qu'il lui faut pour fabriquer un produit papier neuf (CEEPC, 2009).

Tonic emballage est le groupe Algérien leader de la production des papiers. Il comporte 11 unités principales entre le recyclage du papier et l'impression. Pour ses besoins en matière première, le Complexe de Fabrication de Papier Tissu et Papier pour Onduler¹ (OUATE) a été mis en fonctionnement en 2005. Déployé sur 25 hectares. Ce dernier comporte deux lignes complètes de production de la toute dernière technologie.

- La première ligne investie dans la fabrication du papier tissu à base de vieux papiers de récupération, offre une gamme variée de produits: papier mouchoir, nappe, papier hygiénique, papier MG (face glacée). D'une technologie finlandaise, qu'on doit au géant mondial Metso Paper, l'usine à OUATE livrée clé en main est de nature à produire 28 000 tonnes par an de papier tissu, soit 80 tonnes par jour à base de 100% de papier recyclé et de pâte noble pour le papier facial. L'usine est fournie avec une station de désencrage et de deux stades de blanchiment. METSO
- La deuxième ligne de construction suédoise Metso Como nommé « LINER » destinée pour la fabrication du papier pour ondulé, est d'une capacité de 400 tonnes par jour. Elle fabrique du papier kraft, du Test Liner, du Fluting, du White Top. Notre lieu d'étude est le LINER.

L'usine (OUATE) a la taille d'un vrai complexe papetier dotée d'une station de traitement des eaux usées de 2000 m³/J, d'une unité de dessalement d'eau de mer de 5000 m³/J et d'une centrale de production d'énergie de 23 MW. L'usine compte sur un vaste réseau de récupération réparti sur l'ensemble du territoire national visant un objectif de 22 .10⁶ tonnes de déchets récupérés par an. Ce qui représente un taux de 38%, qui va s'ajouter au taux national de 10 %.

L'atelier de fabrication de pâte (LINER) assure la production annuelle de plus de 20 740 tonnes de pâte à partir de 29 128 tonnes de Déchet de papier récupéré consommé en 2008.

Le mécanisme de recyclage du papier est généralement le même dans toutes les usines. Le papier récupéré est versé dans un palpeur qui sert de laveuse géante. Les matières étrangères, telles que le verre et le métal, sont éliminées à travers une série d'étapes de nettoyage et de filtrage. Les fibres de papier arrivent ensuite dans un crible rapidement secoué, pour former du papier ou du carton. Le reste du mécanisme consiste à supprimer l'humidité du papier ou du carton, qui est ensuite étalé sur de grands rouleaux ou découpé en grandes feuilles et être converti en produits papier (CEEPC, 2009).

L'organigramme de la Figure 10 illustre les grandes étapes du recyclage dans l'unité étudié. En effet les principales étapes de la chaîne de fabrication sont :

- Mise en pâte se fait en deux phases, une première phase d'élimination du métal et du sable pendant le processus de la préparation de la pâte mécanique. La deuxième phase consiste en l'élimination du sable avec l'ajout des colorants et l'amidon durant le processus de la préparation de la pâte chimique.
- Epaississage et la fabrication du papier à carton ondulé où la caisse de tête envoie la pâte à la toile de la table de formation (longueur de 30m), une partie de l'eau est alors extraite par gravité ou aspiration. La feuille de papier traverse ensuite l'atelier des presses dans lequel le papier est écrasé entre des rouleaux entourés de feutres ce qui favorise l'élimination de l'eau.

¹ Ondulé. Type de cartons qui est plus rigide par ses ondulations.

- Sécherie constitue la dernière étape de la chaîne de fabrication classique du papier. Viennent ensuite s'ajouter les étapes de pré-couchage et de couchage qui consistent à enduire la feuille d'une sauce. Le papier est ensuite enroulé en bobine-mère par l'enrouleuse.

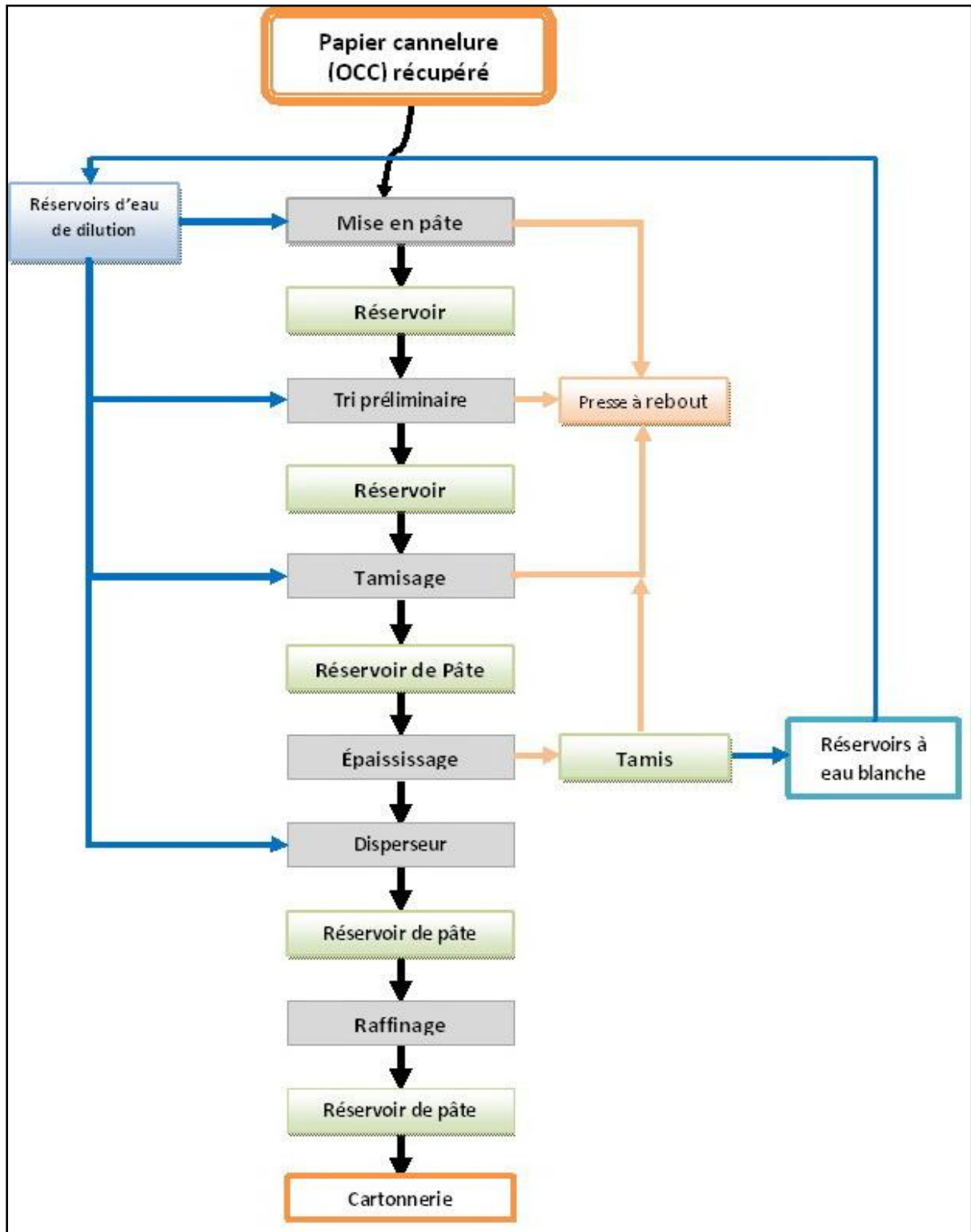


Figure 10. Organigramme du procédé de fabrication de la pâte à carton ondulé.

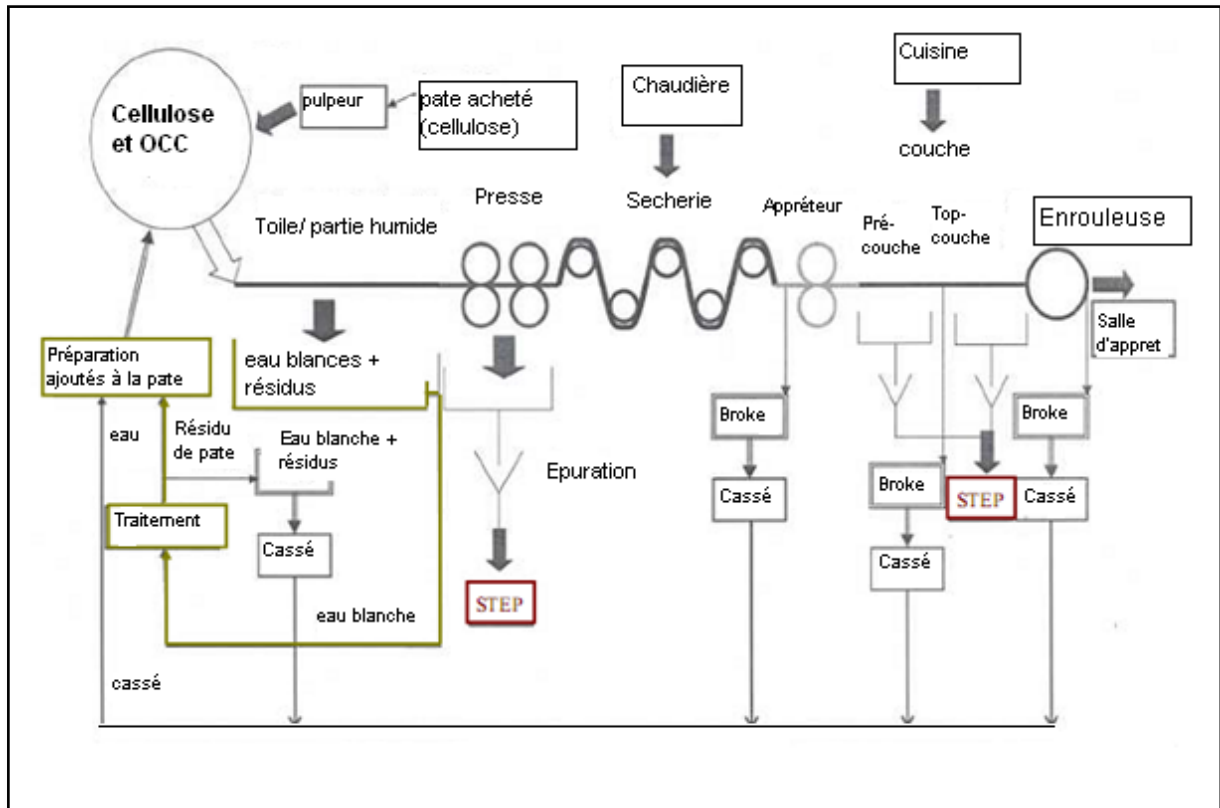


Figure 11. Devenir des eaux blanches et provenance de l'effluent.

- La circulation et la récupération de l'eau : Au cours de la chaîne de fabrication, une importante quantité d'eau est récupérée. Une partie est recyclée au sein de la chaîne de fabrication principalement pour la préparation de la suspension fibreuse, l'autre partie est envoyée vers la station de traitement (Figure 11).

Les machines de la chaîne de fabrication, et les différents produits de l'unité sont en **Annexe 1**.

1.3. Problèmes liés à l'industrie du papier

Selon, Makris et Banerjee (2002), les rejets polluants de l'industrie des pâtes et papiers influent sur tous les aspects de l'environnement, comme l'eau, l'air et le sol.

Les principaux déchets générés par l'industrie de papier sont présentés ci-dessous.

1.3.1. Déchets Solides

Les principaux contributeurs des déchets solides dans les pâtes et papiers, sont : les bambous, les poussières de bois, des boues, les cendres de charbon, la chaux et les cendres de boues (Ashok, 2004).

Les composés organiques contenant du carbone, de l'hydrogène et du chlore sont souvent oxydés sous haute température de combustion. Autres substances toxiques potentiellement incinérés : soufre, arsenic, chrome, mercure et plomb. Ces émissions se composent de produits issues d'une combustion incomplète, échappant des métaux lourds, et de nouvelles combinaisons de matières à la suite du processus de gravure par exemple.

1.3.2. Emissions de gaz

La pollution de l'air provenant de l'industrie n'est pas bien étudiée. Les émissions aériennes ne sont pas surveillées. Parmi ces émissions, on trouve le dioxyde de carbone, le

dioxyde de soufre le sulfure d'hydrogène, les composés organiques volatils, le chlore, le chloroforme, et le dioxyde de chlore.

Les émissions provenant de la méthode de sulfate à la fabrication de la pâte contenant des gaz malodorants, tels que les mercaptans et l'hydrogène de sulfite. Par conséquent, des problèmes de l'odeur existent dans toutes les usines.

Les rejets aériens des usines de pâtes contiennent des perturbateurs d'hormones et produits chimiques cancérigènes, tels que phénols chlorés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, et les composés organiques volatiles.

1.3.3. Effluents

Selon Ashok (2004), Les effluents de l'usine contiennent de nombreux produits chimiques issus du processus potentiellement dangereux, tels la réaction du bois, des produits chimiques de blanchiment, des composés chlorés (substances dissoutes) et des fibres et des composés organiques (matières en suspension).

La Figure 12, résume les principales sources de pollution d'une industrie papetière. Elle présente les différents matériaux impliqués dans la fabrication du papier et les types de matières rejetées. Ce schéma met en évidence l'extrême variabilité en composition de l'effluent dépendant fortement des matières premières (bois, papier recyclé, etc...), du procédé de fabrication (huiles, corrosion) et des additifs.

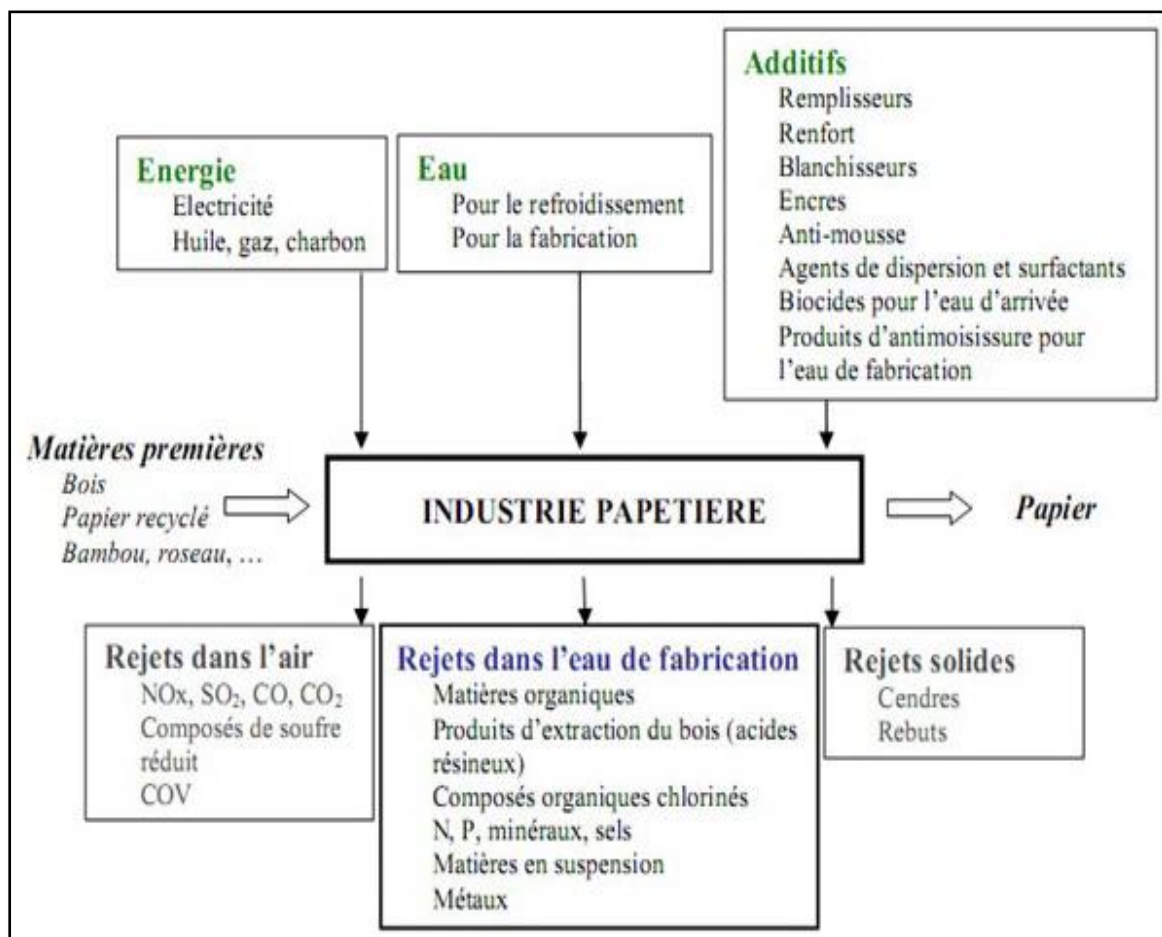


Figure 12. Matériaux impliqués dans la fabrication du papier et matières rejetées (Lacorte et al., 2003).

1.4. Effluents de l'industrie de pâtes et papiers

Selon, Ahmad et al. (2006), les eaux usées peuvent causer des dommages considérables à la réception si les eaux ont été déversées sans traitement. Elles sont lourdement chargées de lignosulfoniques chlorés, d'acide résinique ; de phénols et d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, qui peuvent avoir un impact considérable sur l'environnement. Pokhrel et Viraraghvan (2004), ont affirmé que l'effluent issu de l'industrie cause des problèmes de la couleur, et la perte de la beauté esthétique dans l'environnement causant la mort de zooplancton et des poissons. Bassompierre, (2007), avance que les principaux éléments polluants des effluents papetiers sont les fibres, les résines et composés dissous du bois (la lignine) ainsi que les charges (kaolin, talc, carbonate de calcium, dioxyde de titane, latex, azurants, colorants).

D'un point de vue chimique, les additifs insérés lors du procédé de fabrication sont principalement de l'amidon modifié, des minéraux organiques, des polymères synthétiques, etc... Ces additifs sont présents en quantité importante dans les eaux de rejet. De nombreux minéraux et composés métalliques sont également présents au sein des effluents, ils proviennent principalement du bois, de la corrosion de l'équipement et des composés chimiques utilisés. Les composés les plus couramment rencontrés sont le calcium, le sodium, l'aluminium, le manganèse, le magnésium, le fer et le potassium.

Selon Ashok, (2004), Les effluents solides sont de couleur brune foncée, dans un milieu alcalin ; et à pH élevé possède une appréciable demande biologique en oxygène (DBO), haute demande chimique en oxygène (DCO) et solides en suspension. La charge de DCO peut varier de 25 à 125 kg / tonne de pâte. Les effluents combinés à des traitements de chloration et de l'hypochlorite contenant des composés du chlore produisent des composées organochlorées qui sont une grande préoccupation dans l'industrie des pâtes et papiers pour les deux dernières décennies. Ces composés sont produits par des réactions entre la lignine résiduelle présente dans la fibre de bois et le chlore utilisé pour le blanchiment.

En effet, ces effluents causent des dommages considérables lorsqu'ils sont rejetés non traités. Il en résulte l'obtention des niveaux élevés de demande biologique en oxygène (DBO), de la demande chimique en oxygène (DCO), des composés chlorés (mesurés en tant que AOX), les solides en suspension (principalement des fibres), acides gras, des tanins, des acides résiniques, la lignine et ses dérivés, du soufre et les composés de soufre, etc... (Ali et Sreekrishnan, 2001; Thakur, 2004; Aksu et Gönen, 2004).

1.4.1. Impact de l'effluent sur l'environnement

Les usines de pâte à papier sont de voraces usagers d'eau. Leur consommation d'eau douce pouvant nuire gravement aux habitats à proximité des usines, et de réduire les niveaux d'eau nécessaire pour les poissons, et de modifier la température de l'eau. Une estimation du chlore conventionnelle de blanchiment à la pâte kraft a donné environ 100 à 300 g de composés phénoliques chlorés par tonne de pâte. Suite à la chloration des masses d'eau les effluents produisent des différents composés chimiques dans les sédiments. Selon Tambosi, et al., (2006) plus de 250 produits chimiques ont ,par exemple, été référencés au sein de ces effluents.

Le Chlorate est encore un autre polluant, qui a récemment a suscité une préoccupation écologique. Les effluents d'usine de l'industrie de papier et après le processus de blanchiment, très colorés en raison de la dégradation de la lignine des produits polymères, et contiennent des

chlorés aromatiques. Les Composés aromatiques chlorés sont présents dans l'ensemble de l'écosystème, dans l'air, l'eau et du sol et la nourriture que les humains et les animaux mangent. L'effluent, même après dilution peut avoir des effets néfastes sur la reproduction et le comportement des organismes aquatiques.

Après blanchiment, l'impact des effluents des usines de pâtes sur la santé humaine n'a pas été complètement établie, les composés des effluents les plus dangereux sont : les phénols, les dioxines et les furannes. Mandal et Bandana (1996) a rendu les impacts sur la santé comme la diarrhée, des vomissements, des maux de tête, nausées et irritation des yeux des enfants et des travailleurs en raison des effluents industriel jeté à l'environnement.

Les effluents altèrent la reproduction de zooplancton, d'invertébrés et de crustacés. Il provoque aussi des dommages génétiques et atteint les réactions du système immunitaire des poissons. De nombreux auteurs ont signalé la présence de substances toxiques polluants dans les poissons ou des effets toxiques sur les poissons comme les effets respiratoires, l'activité des oxygénases à fonction mixte, mutagénicité et toxicité, des dommages au foie, ou génotoxiques effets létaux et des effets sur les poissons exposés aux effluents du papiers (Owens et al., 1994; Vass et al., 1996; Schnell et al., 2000b; Lindstrom-AGED et al., 1998; Leppanen et Oikari, 1999; Johnsen et al. 1998; Erisction et Larsson, 2000).

1.5. Traitement des effluents de pâtes et papiers

Les traitements appliqués aux effluents industriels sont en fonction des caractéristiques de l'effluent : nature de la pollution, concentration, charge (masse de polluant rejeté par unité de temps) et de la sensibilité du milieu récepteur (milieu naturel, station de traitement biologique ou physico- chimique, ...).

L'objectif est d'amener ces eaux usées industrielles à un niveau de qualité conforme aux conventions de rejet avec la station de traitement collective ou aux prescriptions réglementaires.

Les traitements applicables peuvent être classés en quatre catégories principales :

1.5.1. Traitements physiques (Le pré-traitement)

Ils consistent en des opérations physiques ou mécaniques. Exemple :

Le dégrillage : permet d'éliminer les éléments grossiers grâce à des grilles, dessablage élimination par décantation des éléments les plus lourds, déshuilage, dilacération ...

Le dessablage : pour prévenir les dépôts dans les canalisations, protéger les organes mécaniques (pompes) contre l'abrasion et éviter de perturber les autres étapes de traitement. Les sables, recueillis généralement par raclage en fond de bassin, sont recyclés.

Le dégraissage-déshuilage : pour éviter l'encrassement de la station par des corps gras. Effectuée dans le même bassin que l'étape de dessablage, la récupération des graisses et huiles se fait en surface. Les composés collectés seront alors incinérés (cas du traitement d'un effluent urbain) ou recyclés pour la fabrication de savons ou détergents (cas de certains effluents industriels) en fonction de leur qualité.

1.5.2. Traitements chimiques (Le traitement primaire)

Ils consistent à additionner à l'effluent un réactif chimique permettant de transformer une substance défavorable en un composé inoffensif ou de le piéger dans un composé facilement éliminable. Le réactifs utilisés sont adaptés à la nature de chaque substance toxique à neutraliser (CRES, 2005 ; Bassompierre, 2007).

1.5.3. Traitements biologiques (Le traitement secondaire)

Procédés utilisant des organismes vivants (bactéries) pour dégrader les matières organiques. Les impuretés doivent être biodégradables et ne pas contenir de toxiques. L'épuration biologique reproduit dans des réacteurs spécifiques un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les rivières. A l'issue de ce processus, les bactéries constituent les "boues" qui devront être séparées de l'eau épurée. Suivant la technologie utilisée, ces cultures bactériennes peuvent être libres (boues activées) ou fixées (lits bactériens et biofiltres).

1.5.4. Traitements électriques (Les traitements tertiaires)

Procédés basés sur l'utilisation de l'énergie électrique. Exemples de techniques : électrolyse, électrocoagulation, ultrafiltration, évaporation avec pompe à chaleur ... Ces méthodes de traitement sont souvent complémentaires. Selon l'ordre dans lequel elles sont appliquées on parle de prétraitement, traitement primaire, traitement secondaire, traitement tertiaire ou affinage. (CRES, 2005).

En papeteries les métaux, des composés organiques non-biodégradables ou encore des odeurs apparues durant le traitement secondaire, sont généralement éliminés par un traitement tertiaire tel que ozonation, coagulation / floculation, filtration par membrane ou encore adsorption (carbone activé ou échange d'ions). Leur rendement est en général très satisfaisant puisque ces procédés permettent d'abattre de 75 à 95% de la DCO restante après le traitement secondaire, jusqu'à 97% des composés aromatiques et 98% de la couleur (Kwon *et al.*, 2004 ; Temmink & Grolle, 2005).

1.5.5. Traitement des boues

Les techniques actuelles d'épuration des eaux usées domestiques ou industrielles, ainsi que les seuils de rejet de plus en plus exigeants et les quantités à traiter de plus en plus grandes, entraînent, au cours des différentes phases de traitement, une importante production de boues. Les boues contiennent en général 95 % à 98 % d'eau. Les traitements imposés aux boues s'effectuent classiquement en différentes étapes : épaissement, digestion anaérobie, déshydratation, séchage et valorisation. La valorisation est soit agricole (épandage direct ou compostage), soit énergétique (incinération, digestion anaérobie) (Bassompierre, 2007).

La Figure 13, résume les différentes modes de traitement.

En dernier lieu, Ashok (2004) a affirmé qu'une large gamme de techniques de traitement de ce type d'eaux est aujourd'hui disponible, incluant des procédés biologiques pour la nitrification, la dénitrification et l'élimination du phosphore aussi bien qu'une gamme de procédés physico-chimiques impliquant un ajout de produits chimiques. Les procédés physico-chimiques les plus connus sont la filtration, l'échange d'ions, la précipitation chimique, l'oxydation chimique, l'adsorption sur charbon activé, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et la distillation. D'autres procédés utilisant des techniques électrochimiques ont été développés mais ne sont pas encore appliqués à l'échelle industrielle.

Une nouvelle technologie a été mise au point il y a de cela quelques années et est utilisée dans des stations de traitement d'eaux usées en Europe et dans quelques villes américaines. Ce procédé est connu sous le nom d'électrocoagulation (EC).

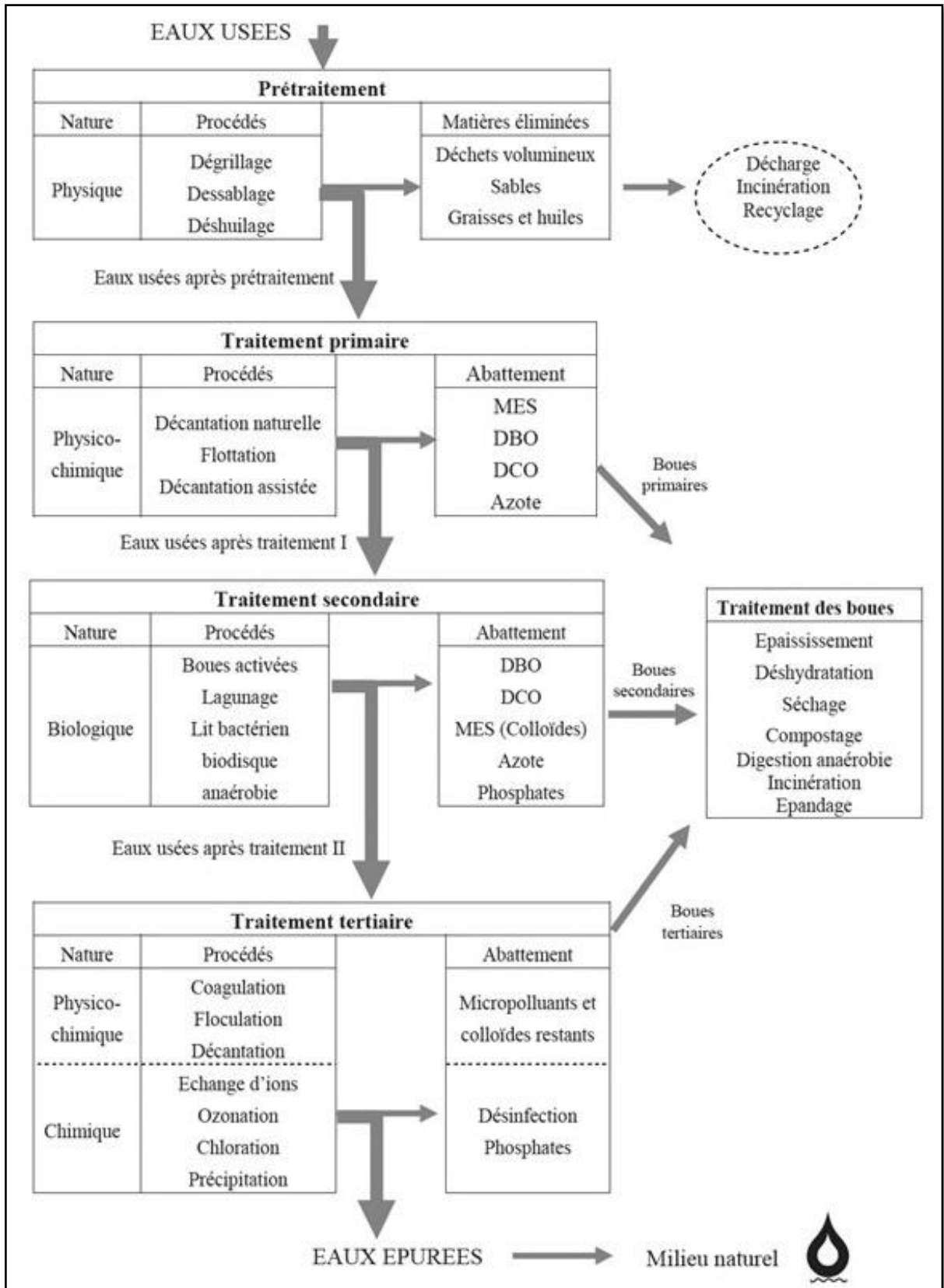


Figure 13. Etapes d'une filière de traitement des eaux (Hadj-Sadok, 1999).

CHAPITRE 2. ELECTROCOAGULATION

2.1. Procédés électrochimiques

L'électrochimie est l'étude des processus dynamiques ayant lieu près ou loin de l'électrode. Différentes manifestations se déroulent au niveau des électrodes telles que : transport des réactifs (à quelques angströms de l'électrode), transfert des électrons ou des réactifs, adsorption des réactifs et des produits intermédiaires sur la surface, transport des produits loin de l'électrode et les réactions de l'électrode elle-même.

Plusieurs techniques électrochimiques ont été développées ainsi : électrocoagulation, électrofloculation, électroflottation, électrodésinfection et électrodialyse.

Ces techniques sont efficacement appliquées aujourd'hui dans le domaine du traitement des eaux. Elles sont considérées plus rentables pour débarrasser l'eau d'une large gamme de polluants, comme les métaux lourds, les solides en suspension, les produits organiques émulsionnés et microorganismes de l'eau. Elles sont basées sur l'utilisation de l'électricité et des différents types d'électrodes selon la technique préconisée (Yousuf & al., 2001 ; Duan & al., 2003).

Darchen (2010), a donné une classification aux phénomènes électrochimiques lié à l'application non analytique de l'électrochimie (Figure 14) certes, l'électrocoagulation (l'électrolyse) est un phénomène déterminant aux électrodes.

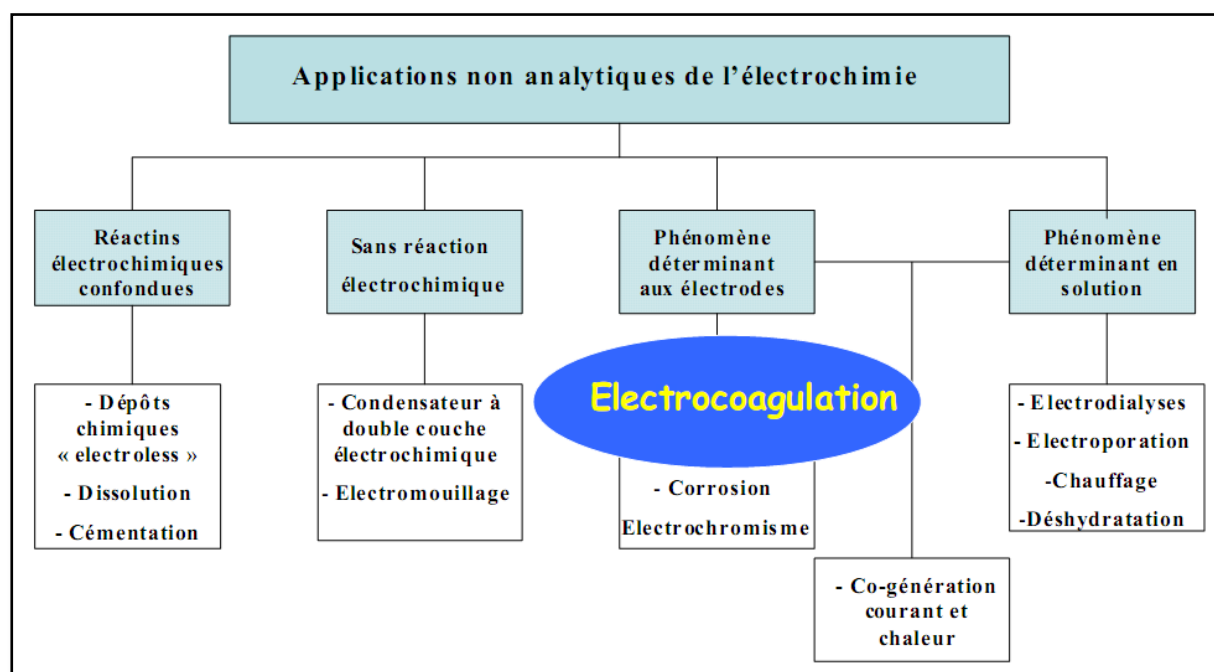


Figure 14. Présentation des différents procédés électrochimiques (Darchen, 2010).

Bennajah (2007), ajoute que l'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants:

- DCO : Demande chimique en oxygène, - DBO : Demande biologique en oxygène,
- COT : Carbone organique total, - MES : Matières en suspensions, - TDS : Taux de solides dissous, - TAC : Titre alcalimétrique complet, - Les métaux lourds, - ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.

2.2. Historique de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique de traitement développée avant le 20^{ème} siècle. Au début, Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse, puis, les travaux de Harries en 1909 et celle de Matteson et al., en 1940, ont permis l'introduction du fer et l'aluminium pour la première fois pour le traitement des eaux usées et de comprendre le principe de la dissolution chimique et le fonctionnement des hydroxydes produits ainsi que la coagulation et la floculation pour la purification de l'eau (cité par Debillemont, 1996 ; Moreno et al., 2007). D'une part, l'électrocoagulation a été utilisée pendant toutes ces années sans un succès véritable et d'autre part, sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels.

Cependant, le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt ces dernières années. Son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leurs effluents. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement.

L'efficacité de l'électrocoagulation a été démontrée sur divers polluants. Elle est efficace dans le traitement des métaux lourds (Pb et Cd), des anions (CN^- et PO_4^{3-}), les non métaux (le phosphore, les composés organiques DBO, MES, les minéraux et colorants organiques) (Moreno et al., 2007).

2.3. Principe d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basées sur le principe de la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (Fer ou Aluminium en générale) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Zongo (2009), confirme les travaux de Rovel, de 1947, et constate que l'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation. En effet, le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre (Debillemont, 1996) et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floes de taille suffisante.

Ainsi, la séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation.

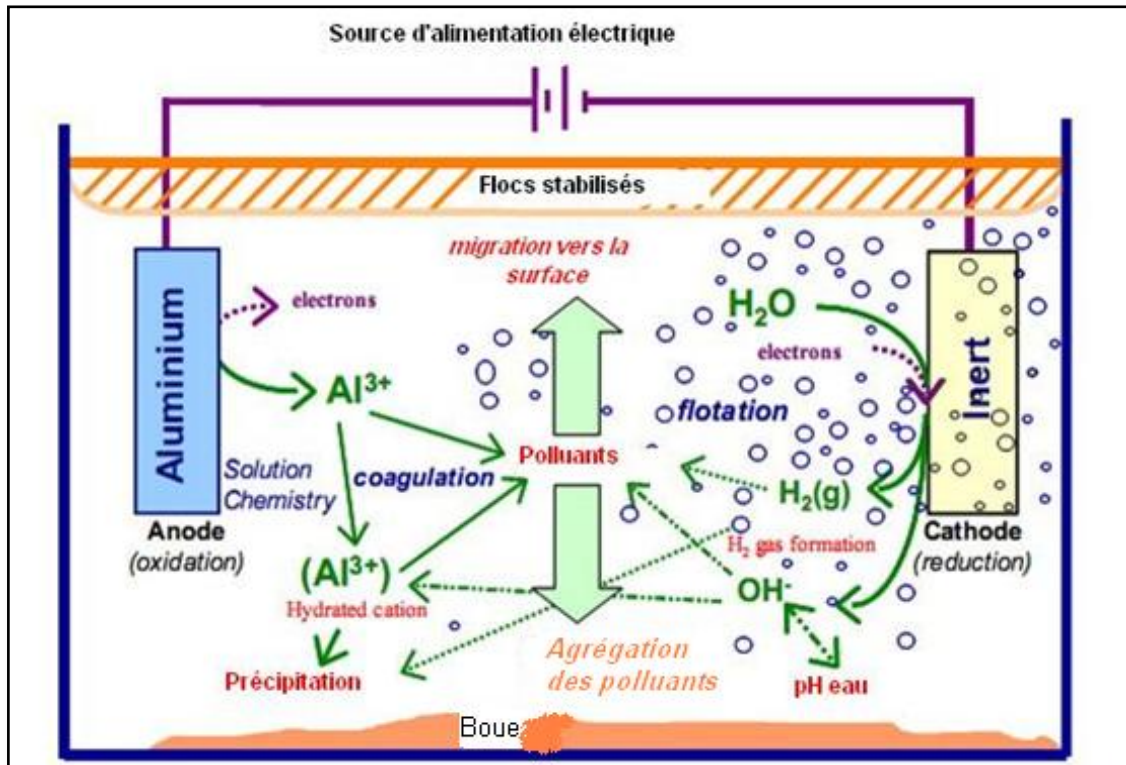
En effet, Au cours du traitement, plusieurs processus électrochimiques, physicochimiques et chimiques peuvent être observés :

- l'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique);
- la réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode.
- les interactions chimiques entre les ions Fe^{2+} (ou Al^{3+}) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles;

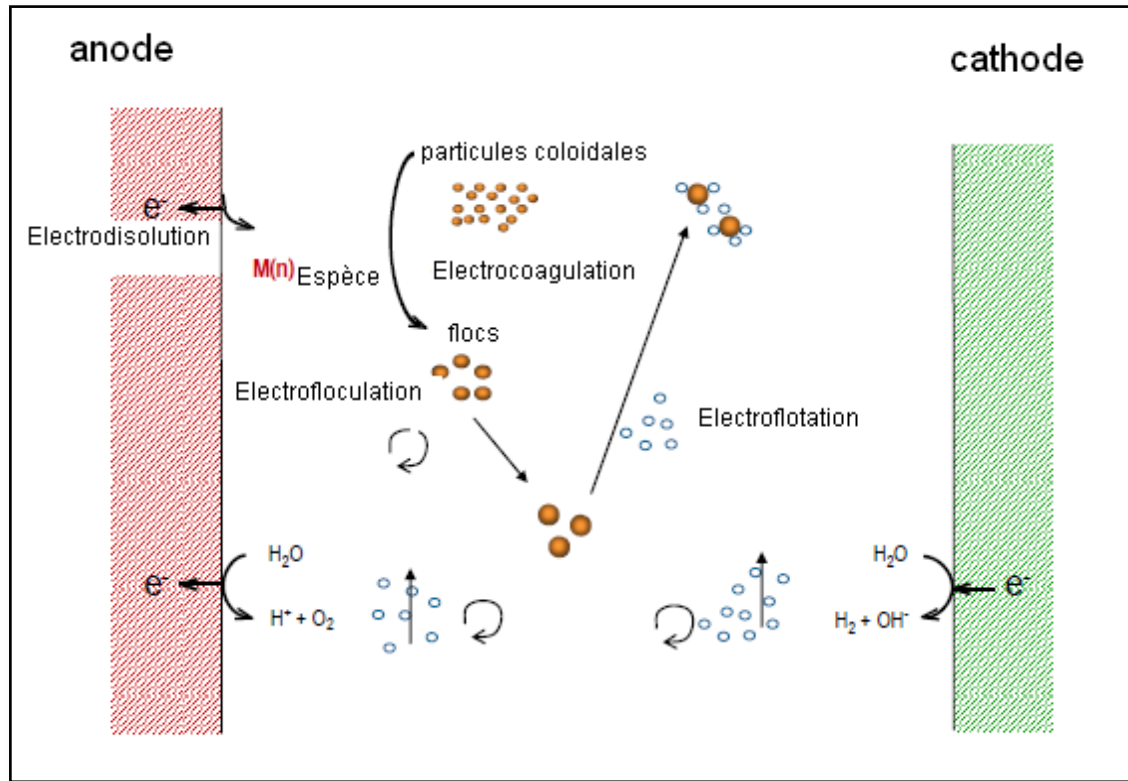
- la flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H_2) générées à la cathode;
- l'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium), lesquels possèdent une forte capacité d'adsorption (Bureau, 2004).

Actuellement, l'électrocoagulation est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. Divers auteurs ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation (Figure.15).

-les phénomènes électrochimiques,- la coagulation et la floculation - l'hydrodynamique (Holt et al.2002 ; Martinez, 2007)



(a)



(b)

Figure 15. Schémas du principe de l'électrocoagulation a et b (Holt, 2002 ; Martinez, 2007).

Également en électrocoagulation, les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige et de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium (Kobya et al., 2003). Enfin, Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

2.4. Différents matériaux utilisés pour les électrodes

Les électrodes les plus utilisées sont celles en fer et en aluminium. Cependant des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrode. Le tableau 4, illustre quelques couples d'anode/cathode qui sont utilisés en électrocoagulation.

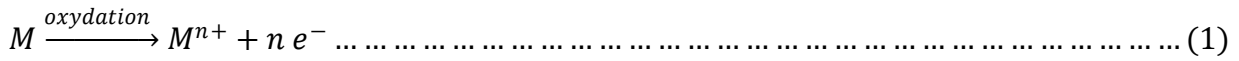
Tableau 4. Matériaux d'électrodes utilisés en électrocoagulation.

Electrodes utilisées	Références
Anode en plomb et cathode en acier inox	Vik et al. (1984)
Titane/ Platine et Ti/Pt/Ir	Garrote et al. (1995)
Fe/Fe	Hansen et al. (2006)
Fe/Al ou Al/Fe	Kobaya et al. (2006)
Ti/Acier	Jordao et al. (1997)
Al/Al	(Holt,et al. 2005).

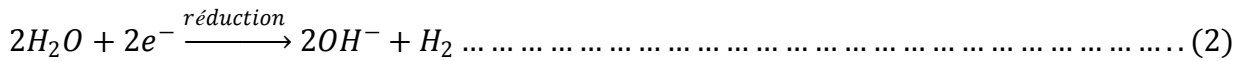
2.5. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation

Les mécanismes d'élimination d'ions par électrocoagulation sont expliqués avec deux exemples spécifiques entraînant aluminium et fer. En effet, Un courant passe à travers une électrode métallique générant les deux processus suivants (Holt, et al, 1999).

- Oxydant le métal (M) en son cation (Mⁿ⁺) selon :



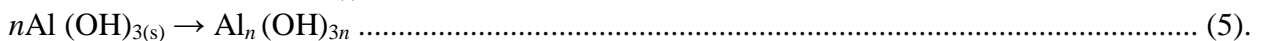
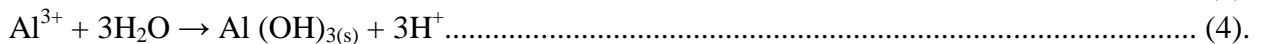
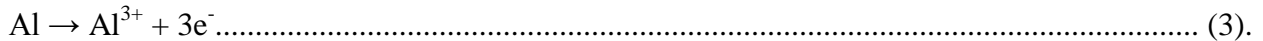
- Simultanément, l'eau est réduite en gaz d'hydrogène et l'ion hydroxyle selon :



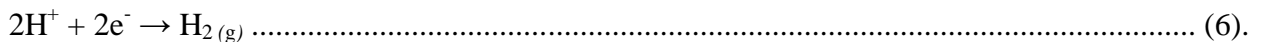
2.5.1. Aluminium

La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit l'espèce monomérique cationique telle que Al³⁺ et Al(OH)₂⁺ à faible pH, qui à des valeurs de pH convenables sont transformées au début en Al(OH)_{3(s)} et finalement polymérisées en Al_n(OH)_{3n} selon les réactions suivantes (Yousuf, et al.,2001) :

- Anode



- Cathode



- Total



Cependant, selon Murugunathan et al. (2004), une multitude de complexes anioniques et cationiques ont été trouvés:

- Les monocomplexes: Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻
- Les polycomplexes: Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₂(OH)⁵⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que Al(OH)₃, Al₂O₃

Le diagramme de la figure 16, présente les fractions molaires des produits d'hydrolyse d'Aluminium dissous en fonction de pH.

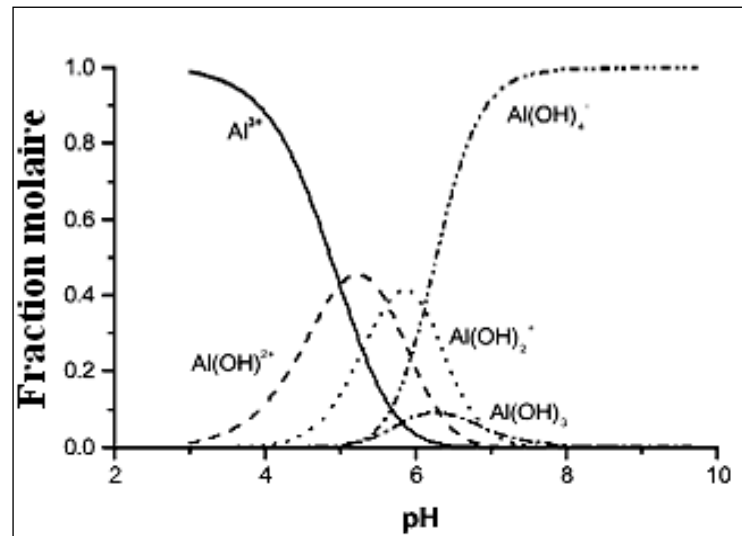


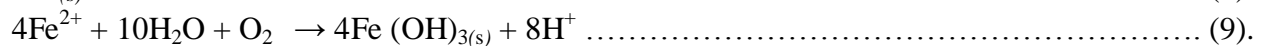
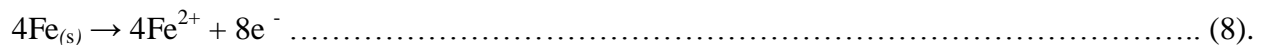
Figure 16. Fractions molaires de produits d'hydrolyse d'Al dissous en fonction de pH (Duan et Gregory 2003)

2.5.2. Fer

Le fer sous oxydation dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer, Fe(OH)_n , où $n = 2$ ou 3 . Deux mécanismes ont été proposés pour la production de Fe(OH)_n (Yousuf et al., 2001)

■ Mécanisme 1:

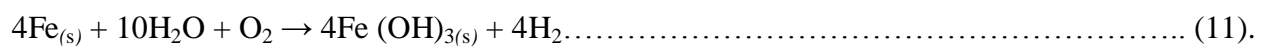
- Anode



- Cathode

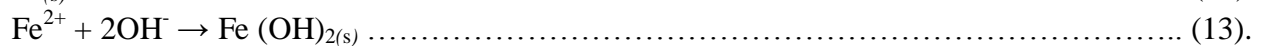
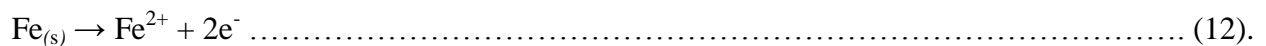


- Total



■ Mécanisme 2:

- Anode



- Cathode



- Total



En outre, le $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ formé reste dans le courant aqueux comme suspension gélatineuse, qui peut enlever les polluants qui se trouvent dans d'eau et le H_2 produit comme une conséquence de la réaction redox, peut enlever les matières organiques dissoutes ou n'importe quelles matières en suspension par flottation (Zongo, 2009).

Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation et suivant le pH de la solution, les espèces Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , et Fe(OH)_3 peuvent être présentes dans les milieux acides. Selon Yousuf et al. (2001), les réactions entraînées sont:

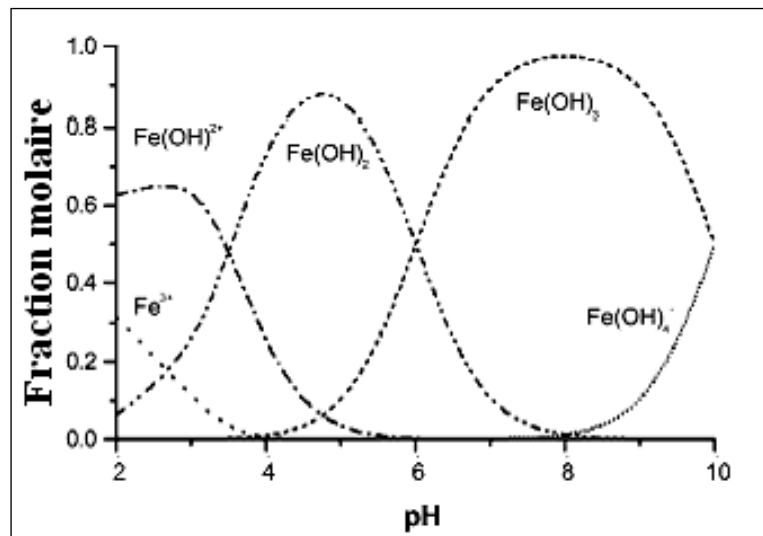
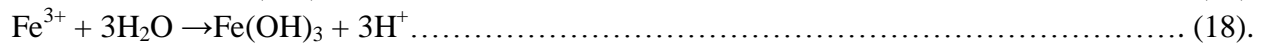
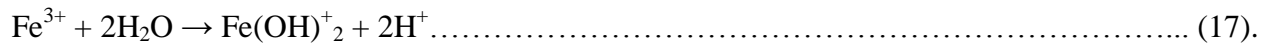
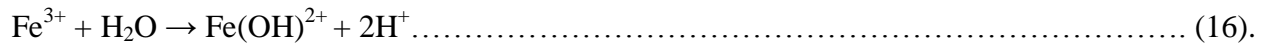


Figure 17. Fractions molaires de produits d'hydrolyse de fer dissous en fonction de pH (Duan et Gregory 2003).

Dans les milieux alcalins, les ions $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ peuvent également être présents. Il est, donc, tout à fait clair qu'électrocoagulation des espèces anioniques et cationiques soit possible par usage de plaque en fer comme électrode sacrificielle (Yousuf, et al. 2001).

Le mécanisme dominant peut varier pendant le processus dynamique au fur et à mesure que la réaction progresse. Et il peut certainement changer avec les changements des paramètres opératoires et des types de polluants.

Par ailleurs, plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons :

- Par décantation (Hu et al., 2006 ; Yldiz et al., 2007).
- Par flottation (Hector et al., 2007 ; Essadki et al., 2007).

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation (Ping et al., 2005). Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même (Henrik et al., 2006). Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas.

2.6. Structure des électrodes employées

2.6.1. Géométrie des électrodes

La cellule électrochimique la plus simple est constituée d'électrodes planes verticales, pleines ou encore en métal déployé. Cette dernière configuration permet une meilleure turbulence dans le milieu. La turbulence est aussi améliorée par injection d'air ou par un lit fluidisé (petites particules de remplissage isolantes), en plus du pompage de l'électrolyte (Scott, 1995). L'utilisation d'une cellule à électrodes concentrique est aussi possible et est généralement appliquée à la récupération de métaux précieux à petite échelle. Le métal est alors récupéré par

simple grattage. Une autre possibilité est l'utilisation d'une cathode rotative. Ce système permet une élimination efficace des métaux, mais de tels systèmes provoquent des dépôts de poudre métallique plutôt qu'un réel placage.

Des chercheurs ont remarqué que l'utilisation de cathodes poreuses permettait de diminuer au tiers les coûts de traitement pour un taux de destruction de 95%, à 250 mA/cm² (JHA et Weidner 1999). À 400 mA/cm², les coûts sont réduits d'un ordre de grandeur.

2.6.2. Connexions électriques

Différents types de connexion peuvent être utilisées dans les cellules électrochimiques (Pretorius et al. 1991). Les électrodes peuvent être monopolaire branchées en série ou en parallèle, ou encore bipolaires branchées en série. L'arrangement en série nécessite une plus forte tension de cellule dû à la plus grande résistance que doit traverser le courant. Toutefois, le même courant traverse toutes les électrodes. En arrangement parallèle, le courant est divisé entre les différentes séries d'électrodes. Le potentiel de cellule pour la circulation d'un courant donné correspond donc à la résistance d'un seul couple d'électrodes.

En pratique, les arrangements en série sont préférables puisqu'ils permettent d'utiliser un plus faible courant et une forte différence de potentiel. En effet, il est plus économique de convertir le courant alternatif du réseau en forte tension et faible courant qu'en faible tension et fort courant. De plus, de forts courants occasionnent de forts champs magnétiques, néfastes dans l'environnement du travailleur (Rajeshwar & Ibanez 1997).

Les différentes possibilités de connexion sont illustrées à la figure 18.

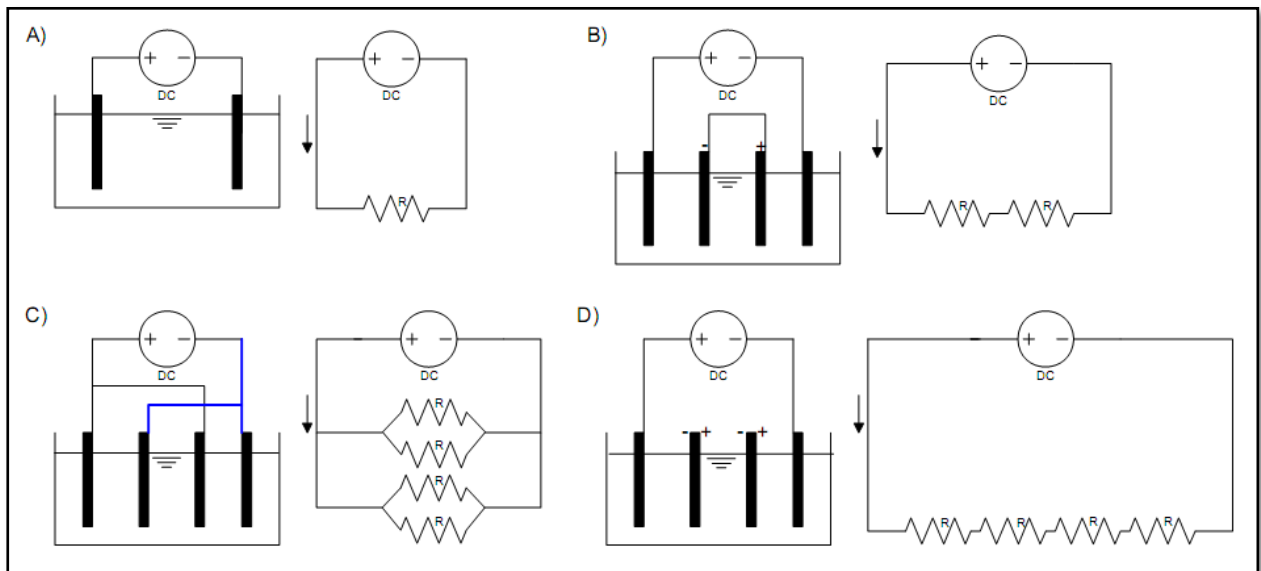


Figure 18. Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire

2.7. Matière organique et fractionnement de DCO

La matière organique dans les eaux résiduaires peut être subdivisée en un certain nombre de catégories. Le principe de fractionnement proposé par l'IAWQ1 est basé par rapport à la vitesse de biodégradabilité du substrat.

Le substrat est divisé en trois parties : la DCO biodégradable, la DCO non biodégradable (matériel inerte) et la biomasse (bactéries hétérotrophes et autotrophes).

La DCO biodégradable comporte une DCO rapidement biodégradable (Ss) et une DCO lentement biodégradable (Xs).

La fraction de DCO rapidement biodégradable (Ss) est constituée sous forme soluble, de molécules facilement assimilables, rapidement absorbées par les micro-organismes et métabolisées en énergie de synthèse ; par exemple les carbohydrates (glucose, fructose), les amino-acides, les vitamines, quelques acides gras, etc. (STRICKER, 2000 ; SPERANDIO, 1998).

La fraction lentement biodégradable ou fraction particulaire organique, (Xs) est constituée par des cellules plus complexes (plus difficiles à assimiler), et qui ont besoin de l'hydrolyse pour être absorbées et assimilées par les organismes. D'autre part, la partie non biodégradable est divisée en DCO soluble inerte (Si) et DCO particulaire inerte (Xi). Il est admis qu'aucune de ces fractions n'est affectée par l'action biologique dans le système de traitement.

La fraction de DCO soluble inerte (Si) arrive jusqu'au clarificateur. Elle est évacuée dans l'effluent traité. Elle peut être éliminée du système dans le processus d'extraction des boues.

La biomasse active est divisée en biomasse hétérotrophe (Xbh) et en biomasse autotrophe (Xba). Cette biomasse est perdue par décomposition et devient à son tour une fraction de substrat lentement biodégradable (Xp).

La matière organique est ainsi fractionnée en différentes parties dont les définitions se distinguent selon leur rôle dans la croissance de la biomasse (Porras, 2003).

Ce qui s'illustre la figure 19, la DCO totale sous trois formes : la forme substrat, la forme inerte et la biomasse vivante (hétérotrophe et autotrophe). Ces trois formes se subdivisent à leur tour et nous pouvons distinguer sept fractions dont la hiérarchie est présentée dans l'organigramme ci dessous:

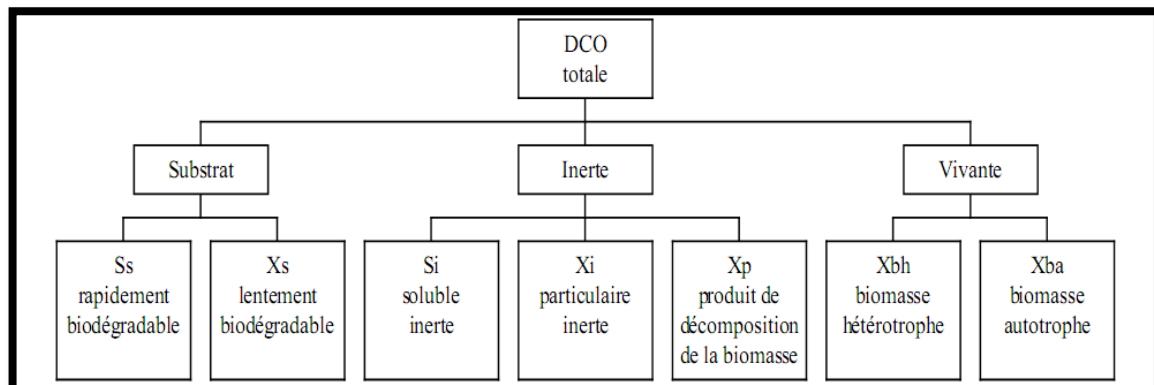


Figure 19. Décomposition de la DCO en variables du modèle IAWQ N°1 (Porras, 2003).

Selon la littérature, nous retrouvons différentes valeurs concernant le fractionnement de la DCO pour un effluent domestique :

¹ International Association Water Quality

Tableau 5. Valeurs fréquentes dans la littérature du fractionnement de la DCO sur l'effluent brut. (Porras, 2003).

Auteurs	Si %	Ss %	Xs %	Xi %	Xbh %
SPERANDIO, 1998	10	25	45	10	10
HENZE, 1992	Xi+Si = 20-25	20	-	-	15-20
JEPPSSON,	-	9	81	-	-
STRICKER, 2000	10	25	55	10	-
ROELEVELD, 2002	8	11	47	34	-
KAPPELER, 1992, 13°C	10	7	60	8	15
KAPPELER, 1992, 15°C	12	8	55	10	15
KAPPELER, 1992(22°C)	20	11	53	9	7
IAWQ	10	25	45	15	-

2.8. Mécanisme d'électrocoagulation vis-à-vis de la matière organique

L'oxydation électrochimique des matières organiques présentes dans les eaux résiduaires constitue un phénomène complexe, du fait de la richesse du milieu en diverses substances et des multiples réactions pouvant se produire simultanément au cours de l'opération.

2.8.1. Phénomène chimique

Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit in situ par oxydation électrolytique du matériau de l'anode (Holt et al., 2002 ; Casqueira et al., 2006), conduisant à l'élimination des matières organiques.

Ainsi Mollah et al, (2001) résumant ce processus comme suite :

- a- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels
- b- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions.
- c- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les floes.

Cette dernière étape peut être résumée par les sous étapes suivantes:

- Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle;
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations;
- Formation de floes comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour de l'espèce coagulée (Zongo, 2009).

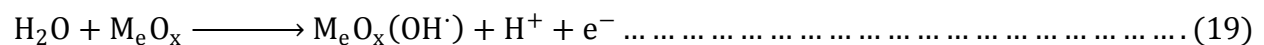
Les mécanismes d'élimination des substances organiques dissoutes via précipitation et/ou adsorption sur floes sont évoqués par divers auteurs (Tsouris et al., 2001 ; Jiang et al., 2002). Cependant il n'est pas toujours évident de déterminer le mécanisme impliqué.

2.8.2. Processus électrolytique

L'action du processus électrochimique sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

2.8.2.1. Oxydation directe

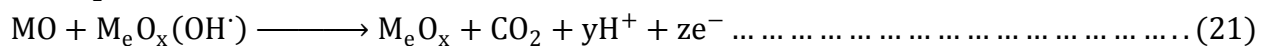
Selon Labanowski (2004), lors d'une oxydation directe, la matière organique est tout d'abord adsorbée sur l'anode puis transformée par une réaction de transfert d'électrons ou bien détruite par des espèces oxydantes adsorbées sur l'électrode. Les mécanismes d'oxydation de la matière organique passe par une électrolyse de l'eau à l'anode produisant les radicaux hydroxyles adsorbés :



Les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent former de l'oxygène actif chimiquement adsorbé :



La matière organique est alors oxydée soit par les radicaux hydroxyles, soit par l'oxygène actif en CO_2 :



2.8.2.2. Oxydation indirecte

La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte. En effet, suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite des radicaux tels que $\text{OH}\cdot$ et $\text{O}\cdot$ qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du CO_2 (Labanowski, 2004).

2.8.3. Impact sur la matière organique

Afin de mieux comprendre la réactivité de la MO en électrocoagulation, de nombreux auteurs ont cherché à définir les impacts du phénomène chimique et du processus électrolytique sur divers composés organiques. Ainsi que :

-Chen (2004), signale que le type d'électrode est déterminant dans le type de transformation subi par la MO.

-Ciorba et al., (2000) rapportent que la matière organique peut avoir des effets sur le comportement électrochimique des électrodes notamment sur leur potentiel et par conséquent sur les réactions d'oxydoréduction susceptibles d'exister.

-Murphy et al. (1992) et Johnson et al. (2000) précisent aussi l'importance d'une élévation de température sur la rapidité de dégradation des composés organiques.

2.9. Principaux résultats au traitement des effluents par électrocoagulation

2.9.1. Effluents organiques

La littérature décrit un grand nombre de procédés de traitement par électrocoagulation alliant des montages différents, des matériaux d'électrodes variés et de divers effluents traités.

Irdemez e al. (2006) a utilisé des électrodes de fer et d'aluminium pour traiter le phosphate de l'eau. Il a trouvé un abattement de 100% avec l'aluminium quelle que soit la concentration initiale de phosphate et un abattement décroissant avec la concentration initiale de phosphate lorsqu'on utilise les électrodes de fer.

Can et al. (2006), en comparant l'électrocoagulation, la coagulation chimique et la combinaison des deux sur un effluent textile, a trouvé une efficacité d'abattement de la DCO de 78% pour la coagulation chimique, de 50% pour l'EC seule à 100 A/m² pendant 10 min et de 79.5% dans le cas du procédé combiné EC-PAC pendant 10 min.

Selon Camilleri (1980), Le traitement de rejet urbain par électrocoagulation-flottation a permis d'avoir un abattement de 90% de MES, 80% de DBO₅, 80% de DCO, 25% d'azote, 90% de phosphates, 80% de détergents. En effet, Drogui et al. (2007), indique que la plupart des résultats confirment un abattement de plus de 80% de DCO, un bon traitement des matières organiques, inorganiques, les pathogènes, les matières en suspensions et la turbidité. Zuo et al. (2008) ajoute qu'une combinaison électrocoagulation et électroflottation (permettent même d'avoir de l'eau potable à la consommation par un traitement du fluor.

Cependant, l'utilisation de l'électrocoagulation au lieu de electroprecipitation a prouvé son efficacité à la fois à réduire la quantité de chrome (à 10min), ainsi avec un maximum d'abattement de 96% des polluants organiques présents dans les eaux usées (Kongjao et al.,2008).

2.9.2. Effluents industriels des pâtes et papiers

Ugurly et al. (2007), a indiqué que plus de 70% COD et de la lignine des effluents des pâtes et papier ont été enlevés par le biais de l'électrocoagulation. Ainsi, Mahesh et al. (2006), a expérimenté le traitement de l'effluent de l'usine de pâtes et papiers par l'électrocoagulation et rapporté une élimination de la DCO de 91% avec la suppression complète de couleurs.

Ben Mansour et al. (2007), a étudié le traitement des effluents industriels du papier par coagulation suivie par électroflottation et signalé plus de 95% de la suppression de la suspension solides.

Parama et al (2009), a étudier le traitement des effluents industriels de la pâte et du papier et la faible biodégradabilité des effluents noirâtre, et a indiquer que le traitement à l'aide d'électrocoagulation été efficace. Les taux d'élimination maximum de la couleur ont été enregistrés comme 92% et 84% pour les électrodes de fer et d'aluminium respectivement. Les maximums de la Réduction du DCO ont été enregistrés en tant que 95% et 89%.

Zaied et Bellakhal (2009), considère que le procédé de l'électrocoagulation est un moyen efficace, rapide, technique économique pour le traitement de la liqueur noire résultant de l'industrie du papier. Le traitement de la liqueur noire par électrocoagulation a conduit à des capacités de suppression de 98% de la DCO, 92 % de polyphénols et de 99% de la couleur.

En outre, Wang, et al (2007), a rapporté que le pH et les densités de courant ont un effet significatif sur le taux d'élimination DCO et de la couleur.

2.10. Electrocoagulation et la coagulation chimique : Avantage et inconvénient

2.10.1. Différence principale entre électrocoagulation et la coagulation chimique

La comparaison entre la floculation-coagulation chimique et l'électrocoagulation ; La coagulation chimique ou la floculation/coagulation chimique a souvent été opposée à l'électrocoagulation pour justifier le choix de l'une ou de l'autre.

En rappelant que, Toute coagulation est l'agrégation des particules colloïdales résultant d'une diminution de la charge statique surfacique ou d'une liaison inter particules, conduisant ainsi à un pontage des particules. Quand cela se fait par l'ajout de produits chimiques, on parle de coagulation chimique. L'électrocoagulation, elle, se base sur une production in situ de cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique.

Malgré cette ressemblance, le procédé d'électrocoagulation et la coagulation chimique diffèrent par leur mécanisme.

Donc, la coagulation-floculation chimique consiste à ajouter des sels de métaux trivalents ou d'autres substances chimiques dans les dispersions aqueuses afin d'assembler en agrégats plus gros les particules dispersées dans l'effluent. Ces agrégats peuvent être ensuite éliminés par décantation, filtration ou sédimentation. Une large gamme de coagulants est utilisée:

- Les coagulants minéraux tels que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , CaCO_3 , MgO .
- Les coagulants organiques comme les polyacrilamides qui forment des polymères qui entraînent toutes les entités en suspension dans l'eau pour former des floes.

Selon le mode de coagulation-floculation, on distingue la coagulation-floculation par des électrolytes et la coagulation-floculation par des polyélectrolytes (Degremont, 2005).

Selon Darchen (2010), la principale différence est dans la capacité d'injection du coagulant. (Figure, 20) en effet, l'électrocoagulation génère des électrolytes pure sur toute la surface de l'électrode, tandis qu'en Coagulation au sel d'aluminium par exemple, avec une solution à 1 M (soit 27 mg Al/ml : 1 kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) génère que 40.5 g Al.

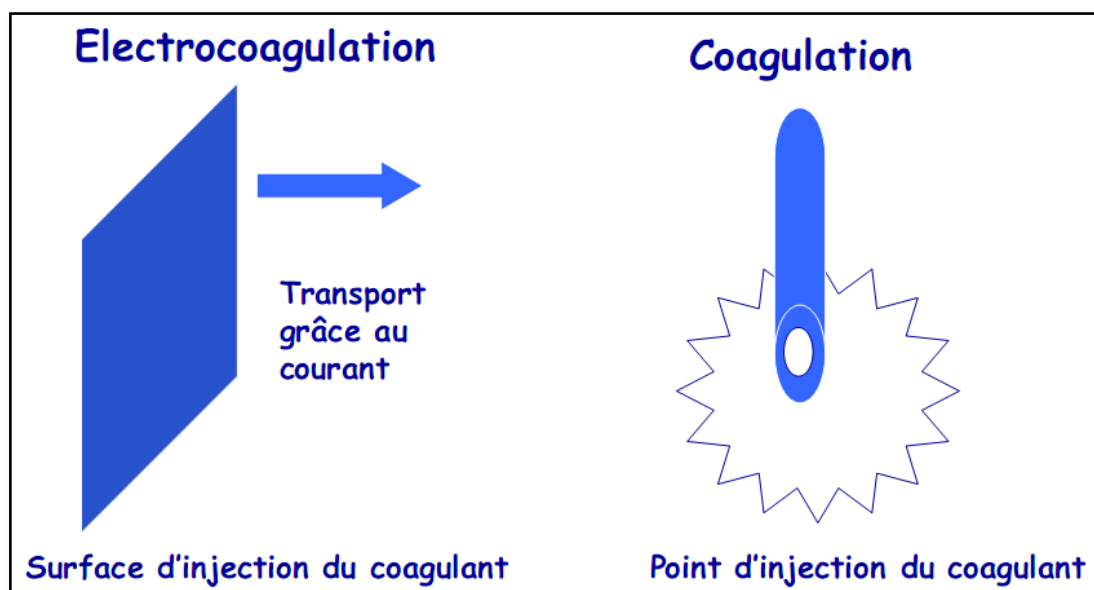


Figure 20. Principale différence entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique.

Nous pouvons aussi comparer la coagulation chimique (CC) et l'électrocoagulation (EC) de la façon suivante (Holt et al. 2002) :

- La coagulation chimique s'opère par ajout discontinu de coagulants alors que l'électrocoagulation s'opère par ajout continu de cations métalliques et la concentration de ce coagulant augmente avec le temps de traitement.
- Les polluants sont séparés différemment avec une décantation comme seule possibilité pour la coagulation chimique et une possibilité de combinaison flottation/décantation pour l'électrocoagulation, ce qui rend d'ailleurs intéressante une étude comparative de la turbidité.
- Le mode de traitement par électrocoagulation n'est pas modulable selon la nature des polluants alors que pour des colloïdes très fins, la coagulation chimique impose des étapes plus lentes et des quantités de coagulants importantes.
- La coagulation chimique a des boues plus hydrophiles et moins denses qu'en électrocoagulation.

2.10.2. Avantage de l'électrocoagulation

- Electrocoagulation requiert équipement simple et elle est facile à opérer avec latitude opérationnelle suffisante pour manier la plupart de problèmes rencontrés en fonctionnement. Les opérations d'exploitation/maintenance sont réduites et simples : installation automatisée, le fonctionnement 24H/24H est rendu possible.
- Eau épurée par électrocoagulation donne une eau agréable (au goût), limpide, incolore, et inodore.
- Est une technique à petite production de boue. Larue et Vorobiev (2003), ont obtenu des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- Le processus d'électrocoagulation a l'avantage d'enlever les plus fines particules colloïdales, parce que le champ électrique appliqué les met en plus rapide mouvement, en conséquence facilitant la coagulation. Kannan et al. (2006) et Persin & Rumeau, (1989) ont prouvé l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour des polluants colloïdaux très fins. Avec d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- Le processus d'électrocoagulation évite l'usage de produits chimiques, même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître sa conductivité électrique. Plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux d'Essadki et al. (2007) ont confirmé cet avantage.
- Les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il peut être facilement concentré, collecté et éliminé.
- Les processus électrolytiques dans la cellule d'électrocoagulation sont électriquement contrôlés avec pas de déplacement de pièces, nécessitant ainsi moins de maintenance.

- L'EC permet un abattement important de virus et d'autres microorganismes par rapport à la CC, vraisemblablement lié au fait du champ électrique (Zhu et al. 2005). Dans le cas d'élimination partielle de virus par microfiltration, un prétraitement par l'EC permet d'avoir une efficacité relative déjà aux faibles concentrations de fer dissous comparé à la CC (Zhu et al. 2005). En utilisant des électrodes en titane, Patermarakis et al. (1990) ont confirmés cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée (Persin et Rumeau, 1989). Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- Le temps de traitement semble être plus contrôlable et réduit en EC qu'en CC. l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation (Bennajah, 2007).

2.10.3. Inconvénients de l'électrocoagulation

- Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement, la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité (Yousuf et al, 2001 ; Mollah et al, 2004). Donc ; La nécessité d'avoir un effluent conducteur commande l'ajout d'électrolyte NaCl.
- Les « électrodes sacrificatoires » sont dissoutes en courants d'eau comme une conséquence d'oxydation, et nécessitent d'être régulièrement remplacées.
- L'usage d'électricité peut être coûteux dans certains endroits. L'utilisation de l'énergie électrique, assez coûteuse, et le coût des électrodes consommables constituent un désavantage pour le procédé d'EC (Zongo, 2009).
- Un imperméable film d'oxyde peut être formé sur la cathode causant perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé.
- Hydroxyde gélatineux peut tendre à se solubiliser dans certains cas.

PARTIE 2.

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE 3. DIAGNOSTIC DE LA STATION D'EPURATION

3.1. Présentation de l'unité d'étude

L'objectif d'une station d'épuration est de concentrer la pollution contenue dans les eaux usées sous forme d'un petit volume de résidus (les boues), et d'obtenir un effluent traité dont la phase liquide répond à des normes bien précises avec des matières en suspension relativement stabilisées et en faible quantité. La figure 21, présente une vue générale sur la situation de la station d'épuration BIWATER au sein du complexe OUAT :



Figure 21. La situation de la STEP dans le complexe OUAT industrie (TONIC emballage).

Sur la base de cette figure, nous remarquons bien que l'aménagement et l'architecture du complexe centrifuge vers la station d'épuration, indiquant qu'un réseau d'installation hydraulique se trouve entre chaque unité et la station BIWATER. C'est le cœur de l'usine, que ce soit l'alimentation par eau fraîche ou le traitement de l'effluent industriel.

3.2. Organisation du STEP (BIWATER)

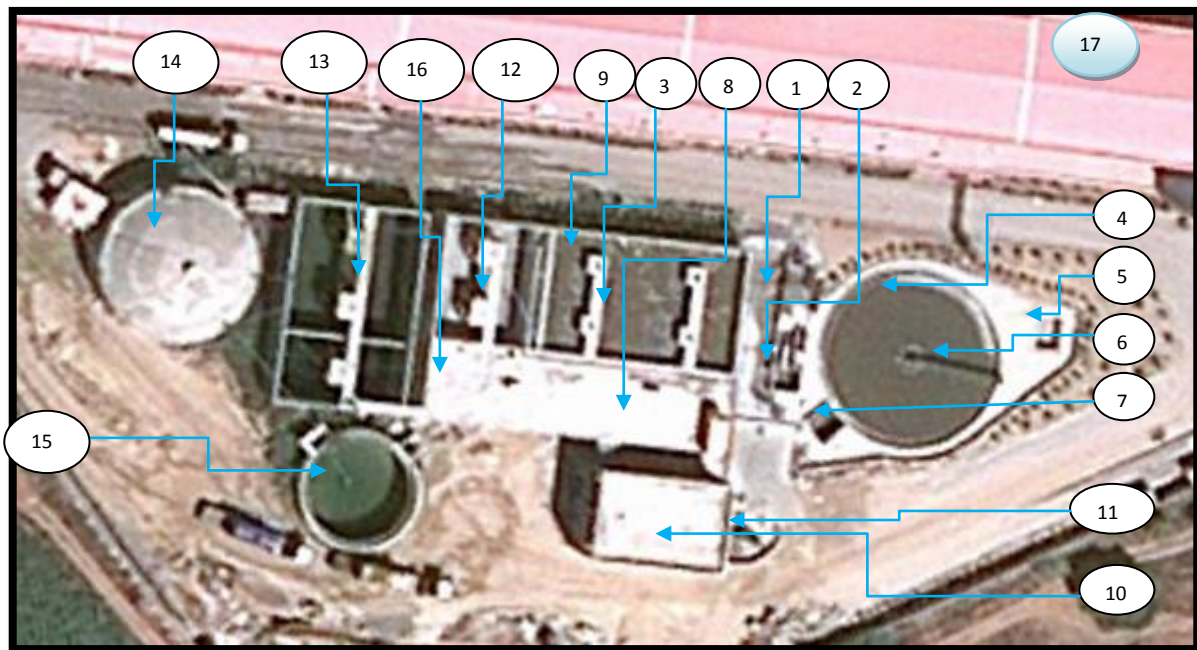


Figure 22. Présentation des différentes chaînes de traitement de l'eau et des boues.

- Les légendes :

1-travaux d'admission ; 2-bassin d'arrivée ; 3-Bassin d'égalisation ; 4 -bassin de décantation primaire ; 5-tour de refroidissement ; 6- le racleur. ; 7-réservoir de déviation ; 8-station de pompage ; 9- les pompes des bassins. ; 10-presse d'Andritz ; 11-Boue après pressage. ; 12-Bassin aérobic ; 13-réacteur aérobic ; 14-réservoir d'eau fraîche, 15-bassin de décantation secondaire ; 16-réservoir de stockage des boues. 17- unité LINER

3.3. Fonctionnement de la station d'épuration « Biwater »

3.3.1. Alimentation en effluent industriel

L'alimentation en effluent industriel est assurée à partir d'une seule canalisation issue de l'usine LINER (17). Le débit de ce rejet est de $400\text{m}^3/\text{h}$.

3.3.2. Traitement de dégrossissage (prétraitement)

Il a pour objet de séparer les éléments susceptibles de gêner les étapes ultérieures de traitement. Dans notre cas, l'effluent qui sort est riche en mousse (couleur marron) et le reste de sable et les débris de plastiques. De ce fait, les travaux d'admission (1) comprennent les opérations de dégrillage et de dessablage. Le bassin d'arrivée(2) qui joue le rôle d'un bassin tampon de tête, permet par ailleurs d'éviter les variations de débit hydraulique on peut récupérer une importante quantité de boues dont la stabilisation n'est que partielle à celle du traitement de la phase liquide. La dernière étape du prétraitement est l'homogénéisation de l'effluent dans le bassin d'égalisation (3) à l'aide d'un système de pompage(9).

3.3.3. Traitement primaire

Ce traitement est une séparation physique, liquide-solide, dont l'objectif est de retenir le maximum de matières en suspension présentes dans les effluents.

A partir du bassin d'égalisation l'effluent se dirige vers le décanteur ; le racleur(6) fera un tour par 30 minutes. Bassin de décantation primaire(4), joue un rôle important il est considéré comme

étant une phase de décantation statique qui élimine la pollution particulaire minérale et organique. Ces résidus, surtout organiques dans notre cas, sont concentrés sous forme de boues primaires, qui sont fermentescibles générant rapidement des odeurs désagréables.

A partir de bassin de décantation on a deux phases :

- Une phase liquide : d'une couleur grise, selon les besoins de la chaîne industrielle de l'unité LINER, l'eau de la décantation est pompée pour qu'elle serve à la préparation de la pâte mécanique pour la fabrication de papier carton seulement « couleur brune ». Selon la température, l'eau de cette phase ne peut pas être conservée plus qu'une journée car elle génère rapidement des odeurs désagréables ; donc par l'opération de débordement l'eau se dirige vers les milieux aquatiques.
- Une phase solide : boue primaire, elle se dirige vers la presse Andritz (10) pour former des déchets solides : boue après pressage(11).

La clarification globale des rejets nécessite l'élimination complémentaire de la pollution particulaire colloïdale ou finement dispersée ; qui peut être obtenue moyennant l'utilisation de réactifs chimiques lors d'un traitement par voie physicochimique qui implique la mise en œuvre d'une coagulation-floculation en amont d'une séparation solide-liquide par décantation ou flottation.

Il faut signaler que notre station ne possède pas ce type de traitement ce qui conforte notre proposition d'intégration d'un traitement physico-chimique (électrocoagulation) dans le processus de traitement de la station d'épuration.

3.3.4. Epuration biologique ou traitement secondaire

Il consiste à développer une culture bactérienne spécifique (aérobie ou anaérobie) qui pour croître, va assimiler la pollution organique soluble et de ce fait la transformer en suspension.

Notre STEP ne possède pas ce type de traitement.

3.4. Prélèvement et conservation des échantillons

Au niveau du décanteur, des échantillons ont été prélevés dans des récipients d'une capacité 20 litres. Dès, l'arrivée au laboratoire, la totalité des échantillons a été conservée à une température de congélation pour limiter l'activité microbienne.

CHAPITRE 4. METHODES D'ANALYSES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le choix des protocoles de mesure s'est basé sur le respect de trois contraintes principales :

- un temps opératoire faible et une mise en œuvre simple;
- l'utilisation de réactifs;
- l'utilisation de matériel opératoire déjà disponible ou de faible coût.

4.1. Caractérisation de l'effluent

4.1.1. Mesure des paramètres physicochimiques

- pH : la mesure du pH par un pH mètre type HANNA pH 211 ; selon la méthode NFT 92-008 (2001).
- Conductivité a été mesurée par un conductivimètre type HANNA EC214 ; selon la méthode 2510 CONDUCTIVITY,
- Turbidité a été mesurée par un turbidimètre type HANNA ; selon la méthode MA. 103 – Tur. 1.0 Méthode néphélométrique.
- Alcalinité a été mesurée selon la méthode 2320 ALKALINITY.
- Nitrites a été mesuré selon la méthode colorimétrique - Colorimetric Method (4500-NO²⁻ B.).
- Nitrates a été mesuré selon la méthode au salicylate de sodium.
- MES ont été mesurées selon la méthode NFT, 90 150-02 (1997) dosage de la matière en suspension (MES): méthode par centrifugation.
- Azote Kh a été mesuré selon la méthode -Macro-Kjeldahl Method (4500-Norg B),
- DBO₅ : (norme : NFT 90-023), Nous avons utilisé un DBO mètre en lecture directe pour mesurer la demande biochimique en oxygène basée sur une production de CO₂ absorbé par un piège à potasse ou à soude, créant ainsi une dépression, enregistrée par un manomètre à mercure. Cette dépression est liée par corrélation à la DBO₅ en fonction du volume. Les résultats sont exprimés en mg/litre.
- DCO : Demande chimique en oxygène a été mesurée selon (NFT 90 – 101 Février 2001) et la méthode du centre d'expertise canadien MA. 315 – DCO 1.0.

La demande chimique en oxygène est la concentration d'oxygène équivalente à la quantité d'un oxydant (dichromate) consommée par les matières oxydables dans un échantillon d'eau. La matière est oxydée, en milieu acide (H₂SO₄) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent), par le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) introduit en excès. Une lecture de la densité optique à 600 nm permet de déterminer la DCO en se référant à un courbe étalonnage dressé à partir d'une série de solutions standard de KHP (phtalate de potassium) ayant les concentrations suivantes : 20 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 250 mg/l, 300 mg/l, 425 mg/l, 750 mg/l et 900 mg/l.

La méthode de la DCO est sensible à l'interférence des chlorures qui contribuent à accroître le résultat. L'utilisation de sulfate de mercure est indispensable.

4.1.2. Mesure des paramètres microbiologique

Afin de déterminer la charge biologique, la mesure biologique est basée sur le dénombrement des paramètres suivants :

Germes totaux, Coliformes totaux, Coliformes fécaux, *E. coli*, Entérocoques, Staphylocoques, Selmonelle/shigelle, Clostridium, Vibrion, Levure et moisissure.

Les mesures ont été effectuées selon la norme ISO suivant les méthodes d'AFNOR, 1990 et 1993.

En effet, La détection des bactéries (coliformes) dans l'effluent est réalisée par deux méthodes: la détermination du Nombre le Plus Probable (NPP) en milieu liquide, et le dénombrement des Unités Formant Colonie (UFC) après incubation sur milieu gélosé spécifique (AFNOR, 1990). Ces techniques sont préconisées dans la plupart des normes de qualité des eaux.

4.2. Protocoles expérimentaux

4.2.1. Unité d'électrocoagulation

Afin de procéder aux essais expérimentaux, un dispositif expérimental a été réalisé par montage des matériaux et des appareils suivants :

- Un générateur de courant électrique type « MC3030C »
- Des fils électriques (connections entre générateur, multimètres et électrodes).
- Un bécher d'un volume de 500 ml avec une section de 10 cm, a été utilisé comme la cuve du réacteur d'électrocoagulation.
- Des électrodes d'une forme rectangulaire plongées dans la solution dont la surface immergée est de $50\text{mm} \times 40\text{mm cm}^2$.
- Un agitateur magnétique.

La figure 23, présente un schéma explicatif de notre installation en mode discontinu.

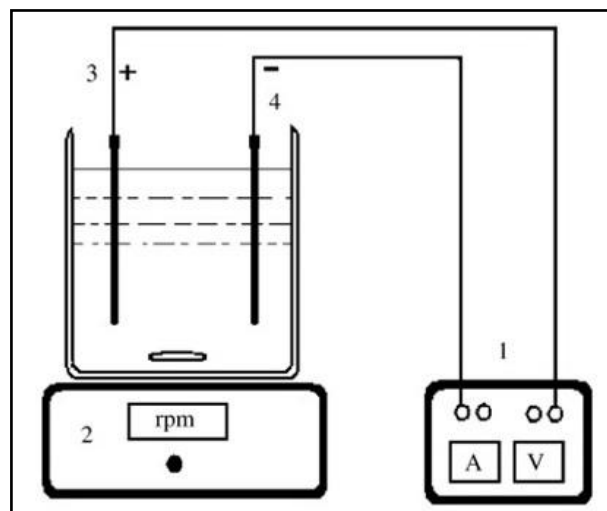


Figure 23. Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation à 2 électrodes (batch).
(1) générateur de courant ; (2) agitateur avec barreau magnétique ; (3) anode ; (4) cathode.

4.2.2. Paramètre d'étude

L'étude est basée sur le suivi de l'abattement de la DCO à des conditions expérimentales précises. Nous avons optimisé les paramètres suivants :

- Type d'électrode (Aluminium – Fer).
- pH du milieu : quatre pH ont été testés 5, 6, 8 et 10. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude (10 N) et de l'acide sulfurique (10 N).
- Conductivité : 1.8ms/cm^2 , 2.4 ms/cm^2 , 3.8ms/cm^2 et 5ms/cm^2 où différentes concentration en NaCl ont été ajoutées, ces concentrations sont 0 g/l, 0,5 g/l, 1g/ l et 2 g/l.

- Intensité de courant : Cinq valeurs de l'intensité ont été étudiées (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5A).
- Vitesses d'agitation : 50 ; 100 ; 150 ; 300 et 400 tours/min ont été utilisées.
- Distances inter-électrode : 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 cm ont été prises en compte.

Des prises d'essais de 10 ml tiré à intervalles réguliers de temps ; filtrés à 0,6µm et analysé.
La cinétique de dégradation des polluants (DCO) a été évaluée.

4.3. Présentation des indicateurs

4.3.1. Indicateur de pollution principale (DCO)

Le taux d'abattement de la DCO (R %) est déterminé selon la relation suivante :

$$R \% = \frac{(DCO_0 - DCO_f)}{(DCO_0)} \times 100 \dots \dots \dots (23)$$

DCO₀ : DCO initiale.
DCO_f : DCO après traitement.

4.3.2. Indicateurs de pollution secondaires (Turbidité, couleur)

Dans les conditions optimums et à titre indicatifs nous avons fait le calcul de l'abattement de deux autres indicateurs de pollution:

La turbidité et la couleur de l'effluent à la longueur d'onde 415nm.

- L'abattement de turbidité, T(%), a été calculée à partir de la formule donnée ci-dessous ;

$$T(\%) = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \times 100 \dots \dots \dots (24)$$

Où :

T(%) : Le taux d'abattement de la turbidité.

T₀ : Turbidité initiale avant l'électrocoagulation

T_t : La turbidité à la fin d'un temps de stabilisation prédéterminé après l'électrocoagulation environ : 18 heures dans notre cas.

- L'abattement de la couleur à la longueur d'onde 415nm.

La détermination de cette longueur d'onde 415nm a été effectuée sur la base d'un balayage spectrale de notre effluent brute et sur la base aussi d'un lecteur à des différentes longueurs d'ondes.

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair.

Ces mesures se font en spectrophotométrie UV/visible après la prise de ligne de base à l'aide d'eau déminéralisée.

Par la suite, chaque échantillon est passé en ayant comme absorbance initiale celle de l'effluent brut, et donc les valeurs lues à la longueur d'onde prédéterminée représentent l'absorbance de l'échantillon.

$$RC(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \dots \dots \dots (25)$$

$RC(\%)$: Taux d'abattement de la couleur.

A_0 : La densité optique initiale à 415nm. (Avant électrocoagulation)

A_t : La densité optique au temps de traitement à 415nm. (Après électrocoagulation).

4.3.3. Indicateurs liés à l'énergie

Nous avons procédé à une évaluation énergétique de notre procédé, afin de comprendre la variation de l'élimination de la DCO au cours de traitement.

- Rendement faradique

Le rendement faradique représente le rapport de ce que produit le courant consommé et de ce qui devrait être produit. Dans le cas présent, on le calcule en faisant le rapport de la quantité de métal dissous sur la quantité de métal devant être dissous selon la loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis. En effet :

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} \dots \dots \dots (26)$$

Sachant que :

$m_{théorique}$:masse théoriquement dissoute en g.

M : masse molaire de l'ions considéré en $g \cdot mol^{-1}$. (27 pour Al ; 56 pour Fe)

n :Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée. (+3 pour Al ; +2 pour Fe)

I :Intensité imposée aux bornes des électrodes en A. (1.5 A)

t :durée d'électrolyse en s. (3000 s)

F :constant de faraday=96485,3 $C \cdot mol^{-1}$

Donc ; rendement anodique ou faradique (R_{anode}) :

$$R_{anode} = \frac{\text{Masse expérimentalement dissoute (g)}}{\text{Masse théorique donné par la loi de Faraday (g)}} \times 100 \dots \dots \dots (27)$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour (p) électrodes, le système sous tension est constitué de (p-1) anode (Jiang et al ., 2002) et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

Dans les conditions bipolaire : g/h

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} (p - 1) \dots \dots \dots (28)$$

- Consommation d'énergie ou le coût énergétique

La consommation d'énergie a été calculée à partir des formules suivantes:

- Selon, El-Ashtoukhy (2009)

$$\text{Consommation d'énergie}(kWhm^{-3}) = \frac{VIt}{v(l)}$$

Où : V= la tension (volt) ; I= l'intensité (A) ; t= temps de traitement (h) ; v =Volume traité en litre.

- Selon, Montiel (2000), le coût énergétique (c'est-à-dire, l'énergie électrique appliquée entre les deux électrodes pour traiter un litre d'eau usée est exprimée en kWh/l) est calculé en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante :

$$\text{Coût énergétique}(kWhl^{-1}) = \frac{I}{V} \int_{t_i}^{t_n} (ddp) dt \dots \dots \dots (29)$$

Où la d.d.p. est mesurée en Volts, le courant appliquée (I) en Ampères (constante pendant tout le procédé) et le temps (t) en secondes.

L'intégrale est calculée avec la méthode numérique (d.d.p. vs t) et V est le volume (litres) de l'eau usée dans chaque expérience.

Cette d.d.p. appliquée peut être décomposée en trois termes comme il est indiqué à la Fig. 4. Ainsi les expériences ont été conçues afin de pouvoir modifier certains paramètres d'électrolyse qui influencent chacun des termes décrits à la Figure 21.

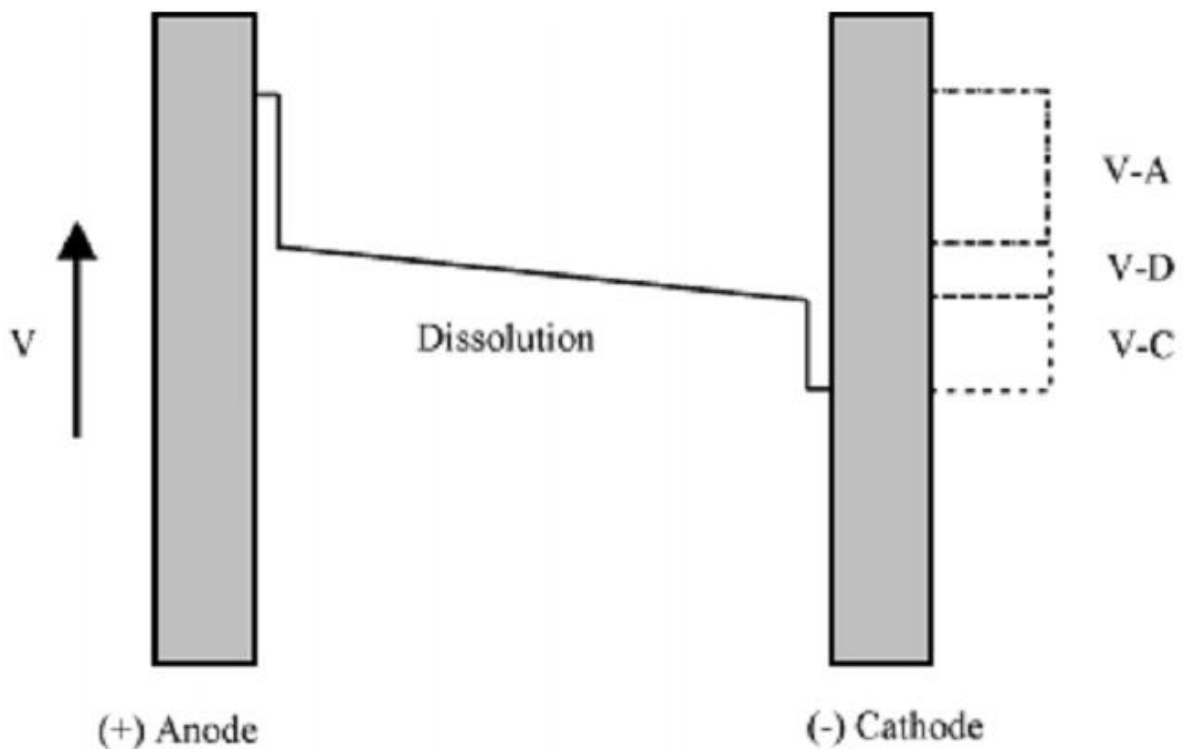


Figure 24. Distribution du potentiel électrique à l'intérieur de la cellule d'électrolyse. V-A: tension + surtension de l'anode; V-C: tension + surtension de la cathode; V-D: $i \text{ (A. cm}^{-2}) \times R \text{ (Ohm. cm}^2)$ chute ohmique à travers la dissolution. (Montiel, 2000).

- Détermination de l'énergie attribuée à l'élimination de la DCO

Les égalités suivantes montrent la démarche afin d'estimer l'énergie attribuée à l'élimination de la DCO (Avsaret al., 2007), nous avons :

$$DCO \text{ éliminé } (kgDCOm^{-3}) = \%d'abattementDCO \text{ en temps } t \times DCO_{initial} \dots \dots \dots (30)$$

Exemple : notre DCO initiale est de 1.5 kg.m⁻³(1500g.ml¹), le pourcentage d'abattement à t=50min est de 77% pour bipolaire fer. Donc, DCO éliminé à ce temps =0.77×1.5= 1.15 kgDCOm⁻³.

Pour exprimer la DCO éliminée en Watt, il suffit de diviser l'énergie consommé (kWhm⁻³) avec la DCO éliminé (kgDCOm⁻³) pour chaque temps « t »correspondant ; nous avons :

$$DCO(kWhkg^{-1} DCO) = \frac{Energie \text{ consommé}(kWhm^{-3})}{DCO \text{ éliminé } (kgDCOm^{-3})} \dots \dots \dots (31)$$

Les courbes d'étalonnages ainsi que le spectre de couleur marron, sont présentées en **Annexe2**.

- Effets Joule et perte d'énergie

L'objectif de cet indicateur est d'estimer la quantité d'énergie électrique transformée en chaleur lors du passage d'un courant dans notre réacteur (une résistance) et d'estimer l'absorption de cette chaleur par une masse d'eau donnée en mesurant l'augmentation de sa température.

On obtient l'énergie électrique Q_{él} fournie par l'élément chauffant en multipliant sa puissance P par le temps t de chauffage. (Q_{él} sera exprimée en Joule si P est en watt et t en seconde).

L'énergie électrique s'évalue donc avec la relation suivante:

$$Q_{él} = VIt$$

Sachant dans notre cas que le ddp est en fonction de temps $\int_{t_i}^{t_n} (ddp) dt$ donc :

$$Q_{él}(Joule) = I \int_{t_i}^{t_n} (ddp) dt \dots \dots \dots (32)$$

On calcule, par ailleurs, l'énergie thermique utile au chauffage de l'eau qu'elle est perdue dans notre cas (Q_p) en tenant compte de la quantité d'eau et de l'augmentation de la température. Cette énergie se calcule avec la relation suivante:

$$Q_p = mc\Delta T = mc(T - T_0)$$

Où c est la chaleur spécifique en J/(°C•kg), m la masse en kg, et (T - T₀) la variation de température en °C. La chaleur spécifique est une caractéristique de la substance que l'on chauffe et représente l'énergie nécessaire pour augmenter de 1°C la température de 1 kilogramme de la substance. Pour l'eau, la chaleur spécifique est c= 4186 J/°Ckg.

Les températures (C°) sont variables en fonction du temps, en conservant la même méthode d'intégrale que le ddp, nous avons :

$$Q_p(Joule) = mc \int_{t_i}^{t_n} (T^\circ) dt \dots \dots \dots (33)$$

En développant l'intégrale nous aurons :

$$\begin{aligned}
 F \int_{t_i}^{t_n} [at^2 + bt + c] dt &= F \sum_{t_i}^{t_n} \left[\frac{a}{3} t^3 + \frac{b}{2} t^2 + ct \right] \\
 &= F \left[\frac{a}{3} (t_2^3 - t_1^3) + \frac{b}{2} (t_2^2 - t_1^2) + c(t_2 - t_1) \right] \\
 &+ F \left[\frac{a}{3} (t_3^3 - t_2^3) + \frac{b}{2} (t_3^2 - t_2^2) + c(t_3 - t_2) \right] \dots + F \left[\frac{a}{3} (t_n^3 - t_{n-1}^3) + \frac{b}{2} (t_n^2 - t_{n-1}^2) \right. \\
 &\left. + c(t_n - t_{n-1}) \right]
 \end{aligned}$$

Où :

a, b, c, sont les facteurs variables de l'équation de deuxième degré.

F= I/V ; pour la différence de potentiel

F= mc, pour les températures.

F= I, pour la quantité d'énergie.

Les nuages des points expérimentaux ainsi que les équations des courbes de tendance sont présentés en **Annexe3**.

PARTIE 3.

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 5. CARACTERISATION DE L'EFFLUENT

5.1. Résultats de l'analyse physico-chimique

Le tableau 6, présente les résultats expérimentaux de l'analyse physico-chimique de l'effluent issus de l'unité LINER de TONIC emballage.

Tableau 6. Caractérisation de l'effluent

Paramètres	Unité	Effluents	Normes générales des effluents industriels
Couleur	-	Gris marron	
pH	-	6,7 – 7,4	6,5 - 8,5
Conductivité	mS/cm	1.2 – 2.2	
Turbidité	NFT	730	
MES	mg.L ⁻¹	433	35 - 40
DCO	mg O ₂ .L ⁻¹	1480	120 - 130
DBO ₅	mg O ₂ .L ⁻¹	330	35 - 40
DBO ₅ / DCO	-	0,22	
Alcalinité	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	833	
Chlorures	mg.L ⁻¹	696	
Nitrites	mg.L ⁻¹	71,2	
Nitrates	mg.L ⁻¹	8,4	
Azote kjeldahl	mg.L ⁻¹	49	30 - 40
Germes totaux	germes/ml	3.10 ⁶	

L'effluent étudié est fortement chargé en matière organique et présente un pH neutre légèrement acide. La conductivité est faible avec une turbidité élevée. Les valeurs enregistrées de DCO, DBO5 et MES sont élevées. L'effluent est difficilement ou non biodégradable. Ces effluents ne contiennent que très peu de matières azotées.

La valeur de la pollution organique dépasse les valeurs limites relatives aux normes des rejets d'effluents liquides industriels (JORADP, 2006) (voir **Annexe 2.**).

Selon Tezcan et al. (2007), le rapport de la biodégradabilité DBO₅/ DCO doit être supérieur à 0,6 pour que l'effluent soit biodégradable or notre effluent possède un indice de 0.22. Donc, un traitement physicochimique s'impose.

Sachant que durant le processus de la fabrication du papier, des additifs chimiques pour la préparation de la pâte, ont été ajoutés, tels que : le sulfate d'alumine, une résine, l'amidon, des colorants et des polyamines, qui peuvent être à l'origine de ce caractère récalcitrant de notre effluent.

Le Tableau 7, nous indique les quantités ajoutées de chaque produit pour préparer 1 tonne de pâte chimique.

Tableau 7. Les produits chimiques utilisés pour la préparation de 1 tonne de pâte (LINER).

Produit chimique	Quantité ajouté	Objectifs	Rôle
Sulfate d'alumine	3 à 3.5%	Collage	Assure la liaison de colle entre la résine et la fibre de cellulose (ajusté le pH à 4 - 5) car les fibres de cellulose ont un pH basique.
Résine	1 à 1.5%	Collage	Résistance de papier
Amidon	50 kg/tonne	Résistance mécanique	Est utilisé dans la pâte cellulosique pour augmenter la résistance mécanique. Ce produit est utilisé seulement pour le type de papier« fleuting ».
Colorant (marron ou rouge)	8kg/tonne	Coloration « teinte »	Est utilisé pour assurer la teinte selon la demande clientèle.
Polyamine « polymère »	0.1 à 0.3 g/l	Rétention	Est utilisé pour améliorer la rétention des fibres au niveau de la table de fabrication (fait la liaison fibre –fibre et assure une bonne formation de la feuille).

Selon, Bassompierre (2007) et d'un point de vue chimique, les additifs insérés lors du procédé de fabrication sont principalement de l'amidon modifié, des minéraux organiques, des polymères synthétiques. Ces additifs sont présents en quantités importantes dans les eaux de rejet.

5.2. Résultats de l'analyse microbiologique

L'analyse microbiologique (Tableau 7) indique que l'effluent (avant traitement) est caractérisé par une charge microbienne. Toutefois, elle est indénombrable pour les coliformes totaux et les coliformes fécaux.

En effet, selon CEAEQ (2005), Un dénombrement atteignant quelques milliers par millilitre peuvent témoigner d'une pollution d'origine organique ce qui est le cas pour notre effluent.

Tableau 8. Résultats de l'analyse microbiologique

Paramètres microbiologiques	Solution mère, (avant traitement) <i>méthode par Filtration</i>
Germes totaux	Ind
Coliformes totaux	Ind
Coliformes fécaux	Ind
<i>E. coli</i>	ind Confirmation
Entérocoques	Ind
Staphylocoques	ind
Selmonelle/shigelle	/
Clostridium	ind/ présence
Vibrion	Abs
Levure et moisissure	-ind

CHAPITRE 6. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTROCOAGULATION

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les performances du traitement par électrocoagulation.

6.1. Essais préliminaires

6.1.1. Temps de traitement

Avant d'étudier l'influence des différents paramètres, des essais préliminaires ont été effectués sans rajout de sel et sans ajustement du pH.

Les résultats obtenus, exprimés en pourcentage d'abattement de la DCO(%) en fonction du temps de traitement (minutes) (Figure 25).

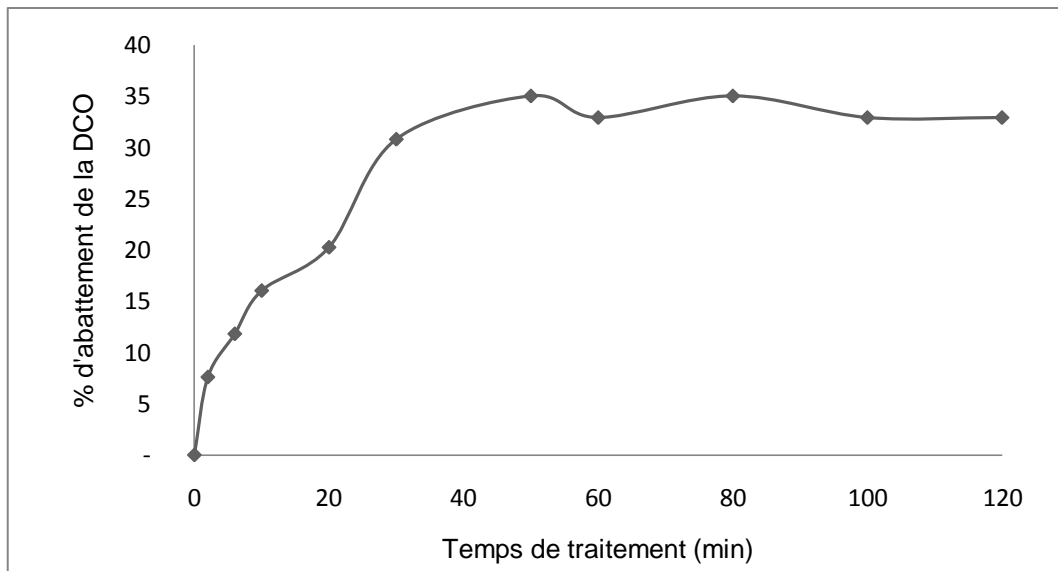


Figure 25. Evolution de l'abattement de la DCO lors du traitement
(Électrode en Aluminium, distance inter-électrode = 2 cm, vitesse d'agitation = 150 tr/ min, intensité = 0,7A, pH initial = 7,3, Conductivité = 1,8 mS/cm²).

Un taux d'abattement de la DCO maximal de 35% a été atteint au bout de 40 minutes et il se stabilise durant le traitement. Ces temps opératoires sont estimés très longs en traitement des eaux (Mameri et al., 1998). La conductivité de l'eau a été de l'ordre de 1,8mS/cm². Cette dernière limite l'intensité de courant (inférieur de 0,8 ampère).

Il est nécessaire d'ajuster la conductivité de l'effluent en ajoutant un électrolyte (un sel) dont l'influence sera étudiée en premier lieu. Il s'en suivra, par la suite, l'étude de l'influence des paramètres opératoires.

6.1.2. Choix de la conductivité initiale

Afin de déterminer la conductivité initiale minimale qui permettra d'opérer à des intensités de courant électrique plus élevés, un test de corrélation entre la concentration du sel et la conductivité électrique de notre effluent a été effectué. Nous constatons un accroissement de la conductivité avec une augmentation de la concentration en sel (figure26).

La Figure 27 présente l'intensité de courant en fonction de la conductivité choisie.

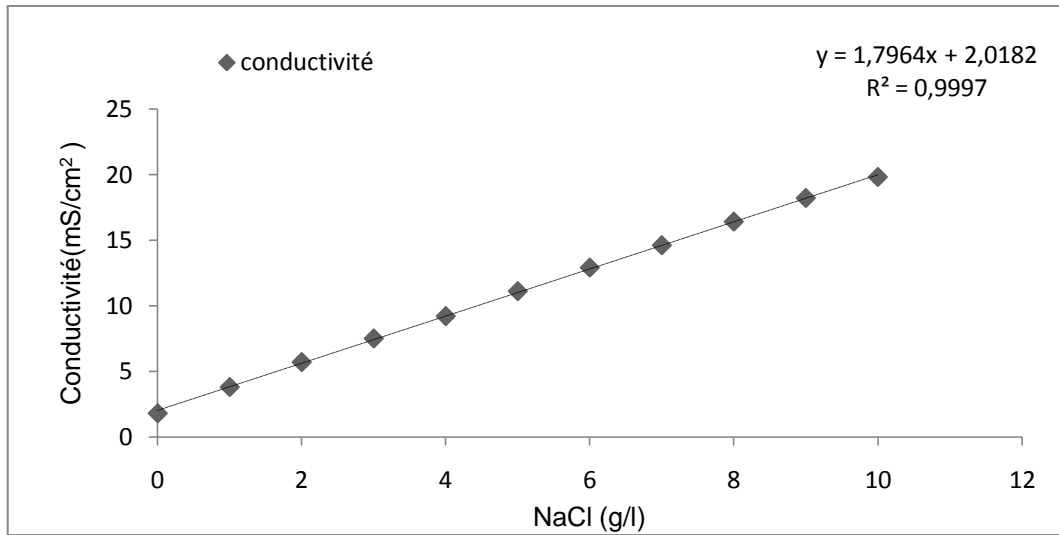


Figure 26. Influence de la concentration du NaCl sur la conductivité de l'effluent (pH initial = 7.05 ; conductivité initiale = 1.8mS/cm²)

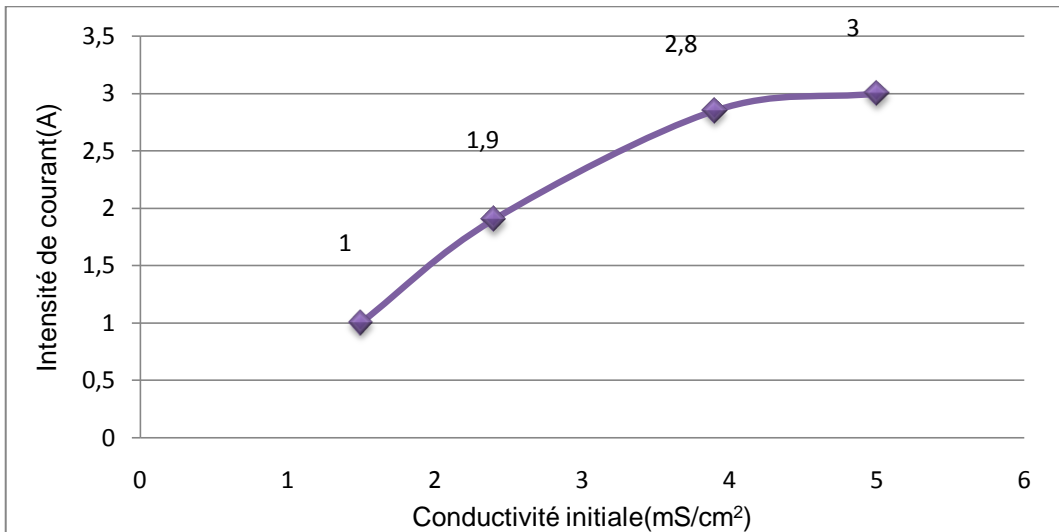


Figure 27. Intensité de courant en fonction de la conductivité choisie

La conductivité initiale choisie est de 3,9 mS/cm². Elle correspond à un ajout de 1g/l du sel (figure27). Cette dernière a été retenue suite à l'obtention d'un palier de l'intensité à des valeurs supérieures à 3,9 mS/cm².

Selon Zongo 2009, la tension de cellule représente la valeur relevée de la tension sur le générateur stabilisé. Cette valeur de tension est fonction de l'intensité du courant, du matériau d'électrode et de l'effluent. Pour un effluent dont la conductivité est élevée, la tension est faible s'il n'y a pas de dépôt sur la surface des électrodes qui empêcherait le passage du courant.

Nous avons travaillé avec une densité de courant de 500A/m² durant les premiers essais. La tension du courant étant de 27 volts en moyenne.

Les densités de courant les plus élevées correspondent à des tensions de cellule les plus importantes étant donné que l'intensité augmente suite au fait que la résistance ohmique ne varie pas (Zongo, 2009).

En utilisant la loi d'ohm :

$$V = RI \dots \dots \dots (34)$$

La résistance de cellule (R), dépend de la conductivité de l'effluent. (I) est l'intensité de courant. Donc On peut déduire que l'effluent possède une forte résistance ohmique qui est due à sa faible conductivité.

D'ailleurs, Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes.

Le problème de conductivité constitue un inconvénient majeur au fonctionnement d'un procédé d'électrocoagulation (Feuillade et al., 2001).

6.2. Effets de la conductivité initiale sur la DCO

-Un des principaux facteurs influençant le traitement d'une solution par la technique d'électrocoagulation est la conductivité de la solution elle-même. La conductivité peut être modifiée par utilisation d'un sel (électrolyte) ; Nous avons utilisé en faible quantité le chlorure de sodium (NaCl) pour cet objectif.

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'abattement de la DCO en fonction du temps réactionnel et la concentration de NaCl, sont présentés sur les Figures (28 et 29)

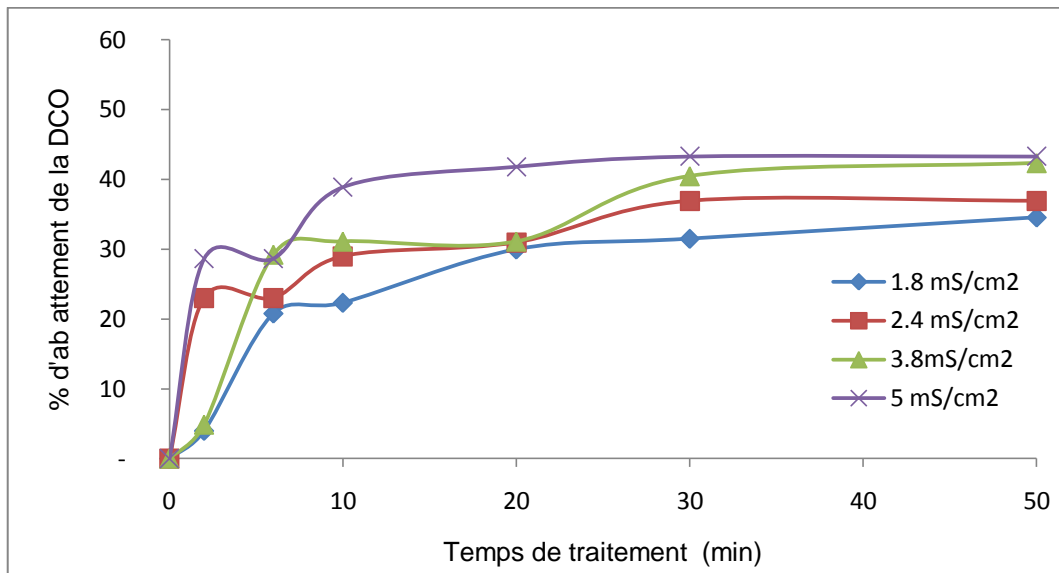


Figure 28. Effet de la conductivité sur l'abattement de la DCO

(Electrodes en Aluminium, distance inter-électrode = 2 cm, vitesse d'agitation = 150 tr/min, intensité = 1 A, pH initial = 7,37)

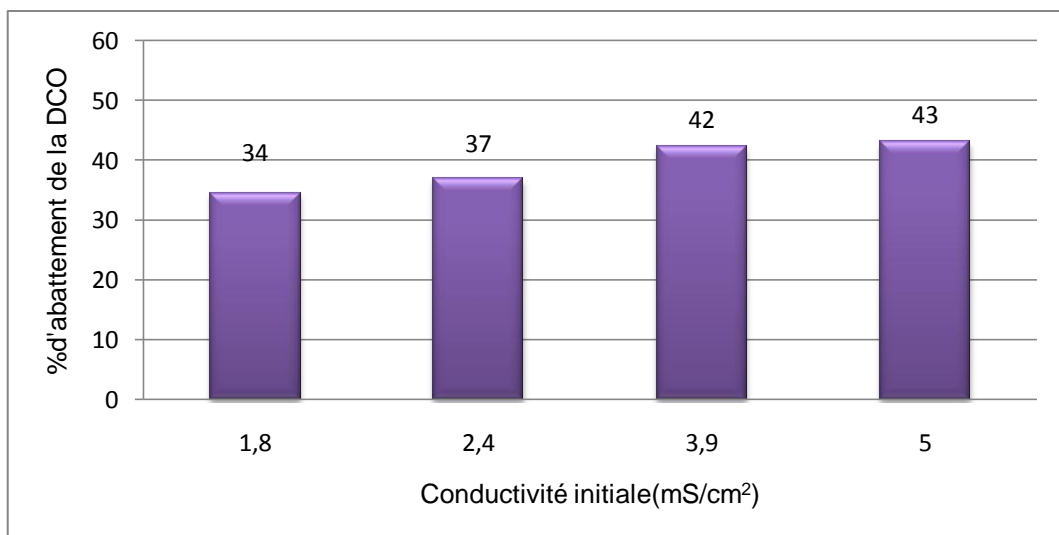


Figure 29. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la conductivité initiale à t=50min.

Electrodes en Aluminium, distance inter-électrode = 2 cm, vitesse d'agitation = 150 tr/min, intensité = 1 A, pH initial = 7,37)

Des variations dans la cinétique de l'abattement de la DCO ont été observées, on obtient des taux d'abattement de 34% à 43% pour un ajout de sel entre 0.4 à 2 g/l. L'abattement de la DCO est de 42 % pour la conductivité de 3.8mS/cm^2 qui correspond à un ajout de NaCl à raison de 1g/l.

L'effet de la conductivité via l'ajout d'un sel, en l'occurrence NaCl n'a permis l'accroissement de l'abattement de la DCO que de 9%. Le résultat indique une faible influence de la conductivité sur les performances de l'électrocoagulation. L'ajout d'ions chlorure permet aussi d'éviter la passivation des électrodes (Feuillade et al, 2001). Ainsi, La libération de chlore gazeux ou d'hypochlorite comme agent oxydant du milieu est aussi possible (Paul, 1996 ; Panizza et al., 2000).

Toutefois, le principal problème associé à cette production de chlore est qu'il peut être réduit à la cathode (Ferrigno, 1998). Le chlorure de sodium est couramment utilisé afin d'améliorer la conductivité du milieu, principalement pour son faible coût (Beauchesne, 2008).

6.3. Effet du temps de traitement

Dans les nouvelles conditions de la conductivité, nous avons déterminé les variations de l'abattement de la DCO en fonction du temps expérimental (Figure 30).

Les résultats indiquent que le temps de traitement de 50 minutes est suffisant où l'abattement de la DCO se stabilise et atteint le palier. Cependant on a remarqué que 80% du taux d'abattement ont été effectués au bout des 20 premières minutes.

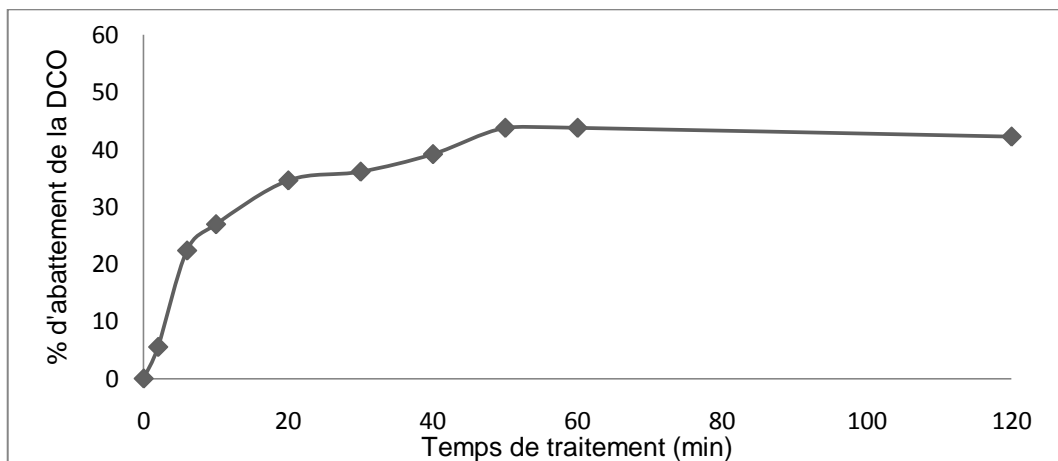


Figure 30. Influence de temps de traitement sur l'abattement de la DCO

(Électrode en Aluminium, distance inter-électrode = 2 cm, vitesse d'agitation = 150 tr/ min, intensité = 1 A, pH initial = 7,35, Conductivité = 3.8 mS/cm^2).

Xu & Zhu (2004) et TIR & Moulai-Mostefa (2008), ont obtenu des résultats similaires aux nôtres et où le temps de réaction optimal pour le traitement de l'eau usagée huileuse est de l'ordre 20 mn.

Orathai et al., (2009), durant son étude de traitement de l'eau usée biodiesel par l'électrocoagulation a indiqué que 25 minutes de temps de réaction est suffisant pour l'abattement de la DCO dans les conditions de pH=6 et tension de 20V.

6.4. Effets de la distance inter-électrode

Nous avons fait varier ce paramètre de 1 à 2,5 cm lors de notre étude expérimentale. La Figure 31, illustre l'influence de la distance inter-électrode sur l'abattement de la DCO.

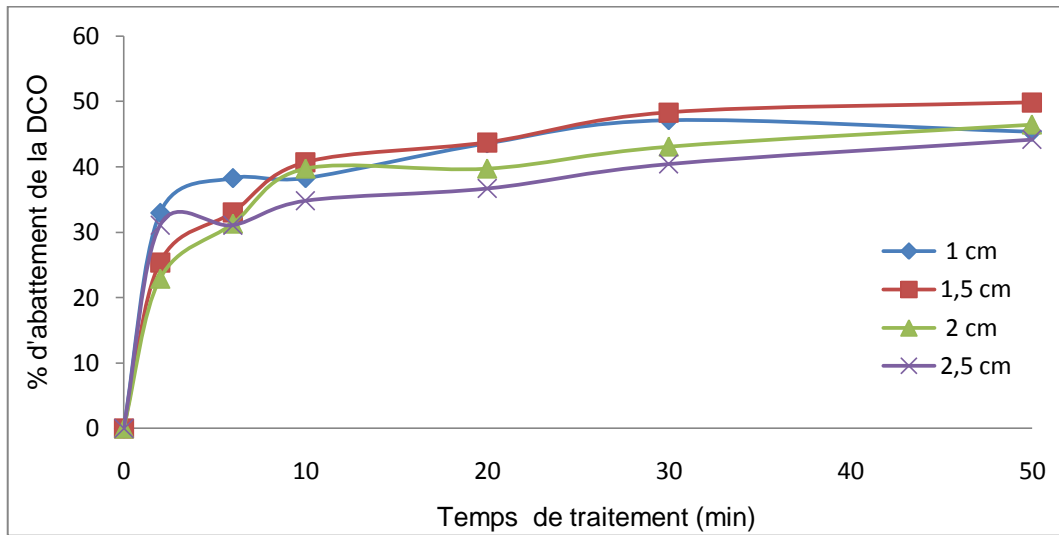


Figure 31. Influence de la distance inter-électrode sur l'abattement de la DCO
(Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150 tr/min, intensité = 1 A, pH initial = 7,2, Conductivité = 3,8 mS/cm²)

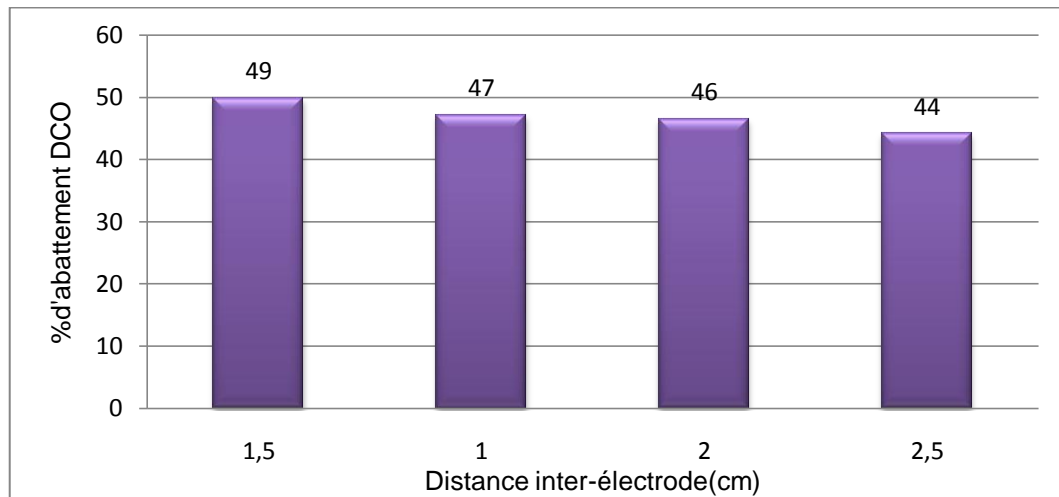


Figure 32. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la distance inter-électrode (cm) à t=50min.
(Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150 tr/min, intensité = 1 A, pH initial = 7,2, Conductivité = 3,8 mS/cm²)

La Figure 31 Montre que les cinétiques d'abattement de la DCO pour les différentes distances sont de même ordre de grandeur avec des allures similaires.

La distance inter-électrodes a une influence non significative sur les performances du process de ce fait la distance inter-électrodes de 1.5 cm peut être retenue pour la suite des expériences.

Zongo (2009), a affirmé que la distance inter-électrode est en relation étroite avec la conductivité et la section de l'électrode. Dans le dispositif où les électrodes planes sont placées en parallèle à une distance l'une de l'autre, nous avons :

$$R_s = \frac{d}{Ak} \dots \dots \dots (35)$$

Avec A qui représente la surface géométrique d'une face d'électrode et κ la conductivité de l'électrolyte. En effet, la résistance ohmique de l'électrolyte R_s est en relation étroite avec la distance inter-électrode. Daneshvar et al., (2003) avance l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la distance inter-électrodes, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes.

Mameri et al., (1998) explique qu'au cours du procédé d'électrocoagulation, lorsque les distances inter-électrodes sont faibles, la densité de courant devient très élevée et pourrait causer un court-circuit. La distance de 2 cm est généralement recommandée par plusieurs auteurs (Mameri et al.,1998 ; Daneshvar et al., 2003 ; Muruganathan et al., 2004).

Vu que la résistance ohmique élevée de l'effluent et la géométrie du réacteur la distance 1.5 cm a été retenue dans notre cas.

6.5. Effets de la vitesse d'agitation

La figure 33 présente l'influence de la vitesse d'agitation sur l'abattement de la DCO.

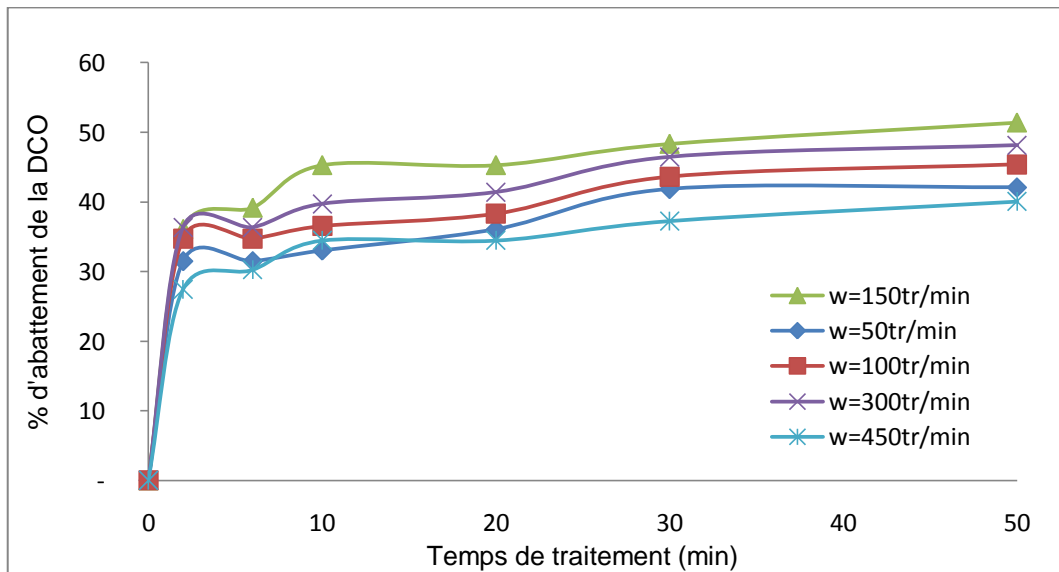


Figure 33. Influence de la vitesse d'agitation (w) sur le taux d'abattement de la DCO

(Électrode en Aluminium, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1 A, pH initial = 7,2, Conductivité = 3,8 mS/cm²)

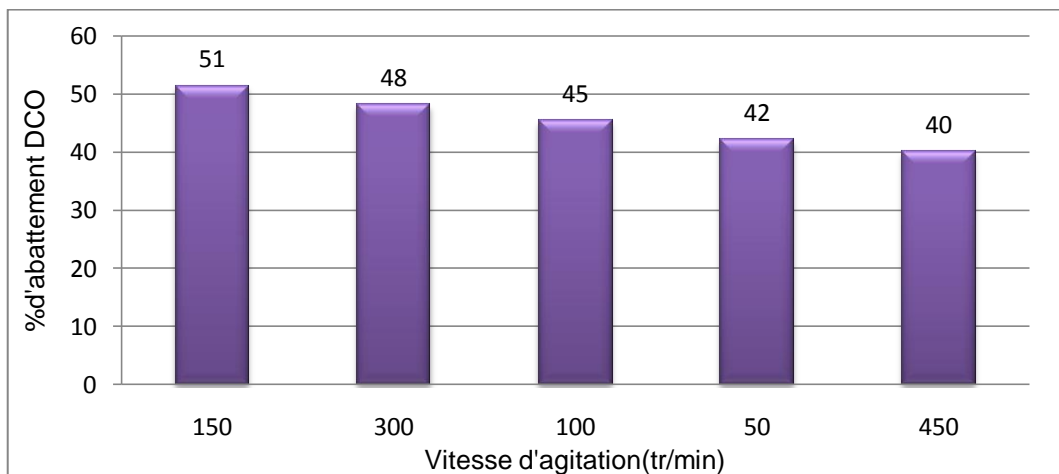


Figure 34. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation (tr/min) à t=50min.

(Électrode en Aluminium, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1 A, pH initial = 7,2, Conductivité = 3,8 mS/cm²)

D'après les deux Figures (33 et 34) nous constatons que la vitesse d'agitation 150 tr/min donne la meilleure cinétique d'abattement de la DCO et le meilleur taux d'abattement de 50% (figure 34). La notion et l'explication du rôle de l'agitation dans l'électrocoagulation se trouve dans le phénomène de l'agrégation des particules.

L'agrégation des particules est la coagulation et la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé (Zongo, 2009).

En régime turbulent, le gradient de vitesse est défini par la formule :

$$G = \left(\frac{P}{V\mu}\right)^{1/2} = k \left(\frac{P}{V}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (36)$$

- G = Gradient de vitesse moyen (s⁻¹)
- P = Puissance mécanique dissipée (W)
- V = Volume occupé par le fluide (m³)
- μ = Viscosité dynamique (Pa.s)

Donc, le gradient de vitesse moyen est en fonction d'un coefficient « k » qui est en relation avec la viscosité dynamique de l'effluent.

Or que l'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation (Figure 34.a.).

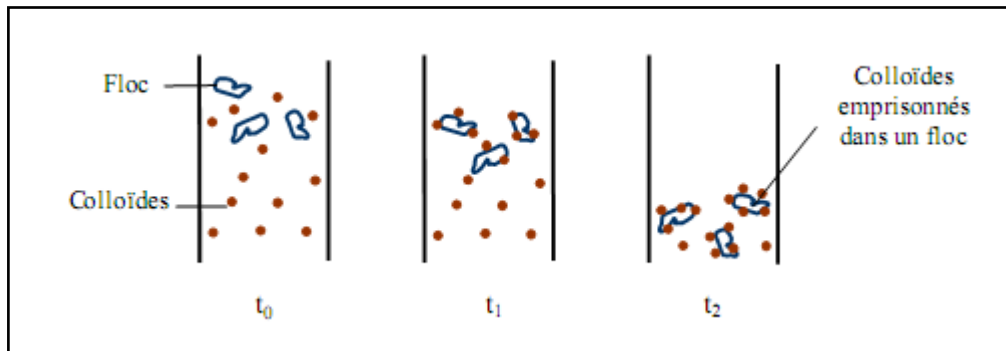


Figure 34.a. Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation (Zongo, 2009).

Cependant la vitesse d'agitation peut avoir un effet sur les vitesses de réaction chimique Bennajah, (2007) et pour rendre compte des vitesses de réactions, il faut considérer les différentes étapes qui interviennent lors d'une réaction électrochimique et qui sont présentées dans la Figure 34.b

La vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière, de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode (Brett et coll., 1993, Bard et Faulkner, 1983, Vargel, 1999).

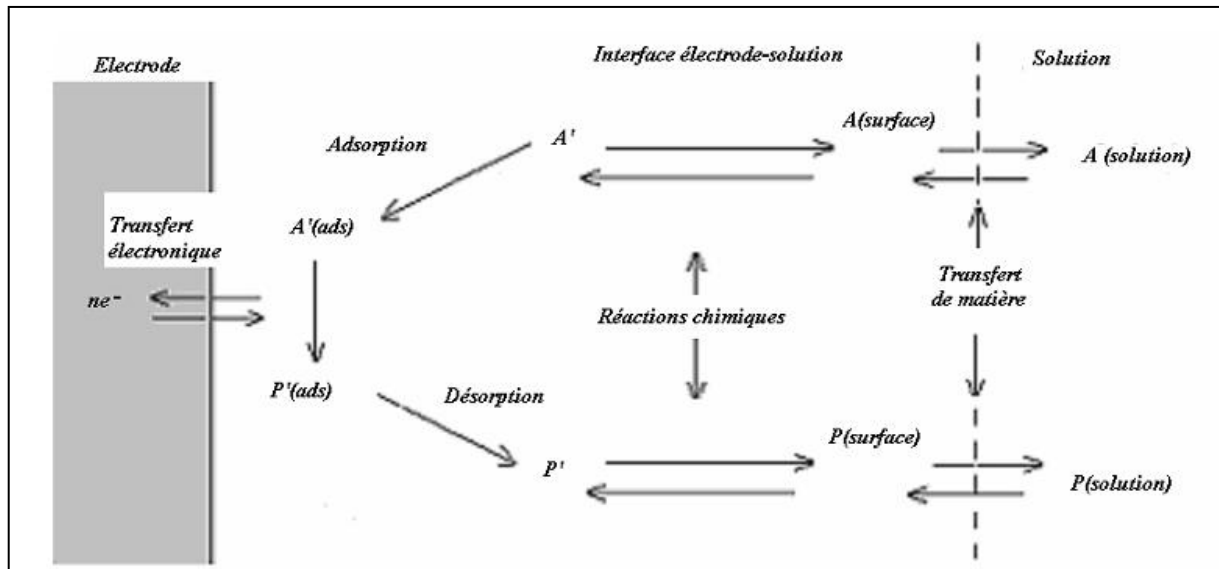


Figure 34.b. Différentes étapes d'une réaction électrochimique (Bard et Faulkner 1983) in (Bennajah,2007).

Cela implique, que la vitesse globale d'une réaction électrochimique est dépendante des cinétiques des réactions et des processus les plus lents, ces étapes limitent l'aspect cinétique du processus.

6.6. Effets de la densité de courant

La Figure 35, montre l'évolution du taux d'abattement de la DCO de l'effluent sous l'influence de la densité de courant au cours du traitement.

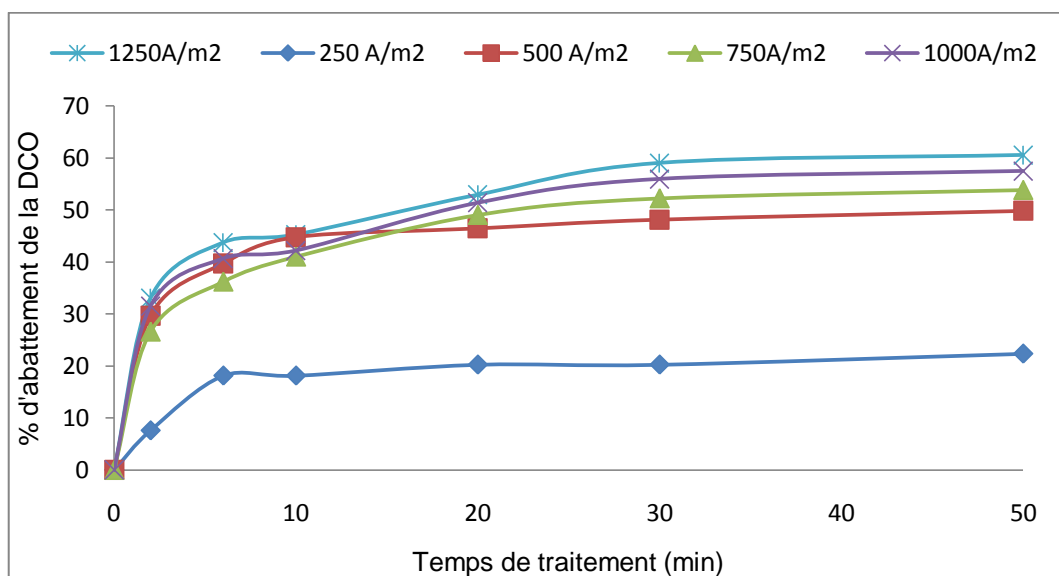


Figure 35. Influence de la densité de courant sur le taux d'abattement de la DCO de l'effluent. (Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, pH initial= 7,35, Conductivité = 3,8 mS/cm²).

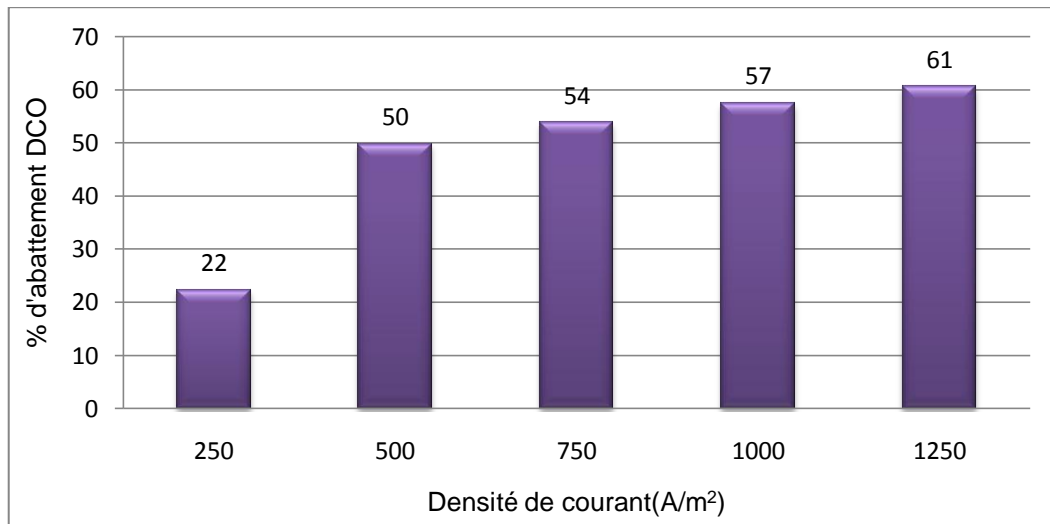


Figure 36. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de la densité de courant (A/m²) à t=50min. (Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, pH initial= 7,35, Conductivité = 3,8 mS/cm²).

Nous constatons (Figure 35) que la DCO finale diminue au cours du traitement pour atteindre un palier. Plus la densité de courant est élevée et plus cette réduction est rapide et importante.

Néanmoins, Au bout de 30 minutes de traitement l'abattement de la DCO se ralentit, ça pour les différentes densités étudiées (250A.m⁻² à 1250A.m⁻²) l'abattement de la DCO atteint est de 22 à 60 %.

La densité de courant à un effet très remarquable. Plus la densité de courant est élevée et plus cette réduction est rapide et importante. Kobya et al., (2007) a constaté que plus la densité de courant appliquée est élevée et plus cette valeur résiduelle de DCO est atteinte rapidement.

À cause du réchauffement de la solution à traiter et Afin de modérer le travail d'optimisation, nous avons choisis la densité 750A/m² qui correspond à un ampérage de 1,5 Ampère.

Selon, Beauchesne (2008), Les électrons étant les principaux réactifs impliqués dans les réactions électrochimiques, la vitesse des réactions électrochimiques est proportionnelle à la densité de courant appliquée. Ainsi, l'augmentation du courant circulant dans la cellule, et par le fait même de la densité de courant, augmente généralement le rendement chimique en accélérant les échanges d'électrons entre les électrodes et le milieu.

Toutefois, cette augmentation du courant peut favoriser d'autres réactions secondaires, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement faradique. En effet, les réactions secondaires, principalement l'évolution de H₂ sont alors augmentées (Juang & Wang 2000).

La relation de proportionnalité entre le courant Faradique et la vitesse d'électrolyse est (Bennajah, 2007) :

$$v = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \dots \dots \dots (37)$$

v : vitesse d'oxydation ou de réduction (mol.s⁻¹.cm⁻²). ; F : constante de Faraday.
 n : nombre d'électrons dans la réaction considérée. ; A : surface active de l'électrode (cm²).
 I : intensité de courant (A). ; i : densité de courant (A.cm²).

En appliquant l'équation 35, sachant que : pour l'aluminium où $n=3$, et F est une constante, alors la vitesse d'électrolyse est proportionnelle à la densité de courant, ce qui explique aussi les résultats de la Figure 36 dans la zone faradique.

Aux valeurs de densité de courant supérieures à 500 A/m^2 , nous opérons une zone critique et donc la relation 35 n'est pas applicable.

Quelles que soient les valeurs des densités de courant et la nature de l'effluent, la DCO des effluents diminue de façon régulière avec le temps de traitement pour atteindre une valeur résiduelle supérieure à Zéro. Les résultats au cours de cette étude sont confirmés par ceux obtenu par Zongo et al. (2009) et Koby et al. (2007) à savoir que plus la densité de courant appliquée est élevée et plus cette valeur résiduelle de DCO est atteinte rapidement.

6.7. Effet de pH

Dans l'électrocoagulation/électroflotation, le pH de la solution est connu pour jouer un rôle important dans l'élimination des polluants (Holt, 2002). La variation du taux d'abattement de la DCO à différentes valeurs initiales de pH, est présentée dans la Figure 37.

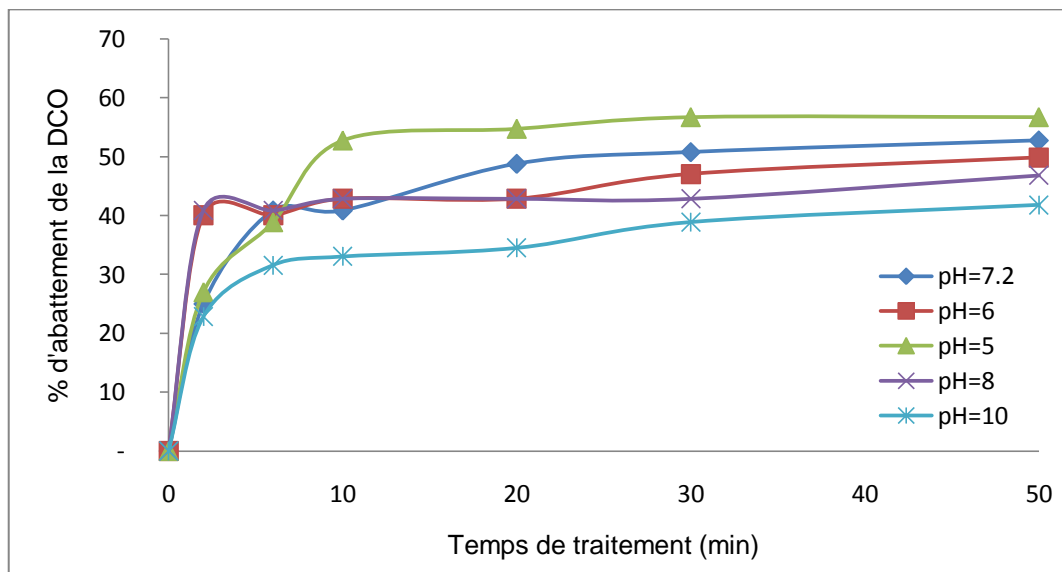


Figure 37. Influence du pH sur l'abattement de la DCO

(Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150 tr/min , distance inter-électrode = $1,5 \text{ cm}$, intensité = $1,5 \text{ A}$, Conductivité = $3,8 \text{ mS/cm}^2$)

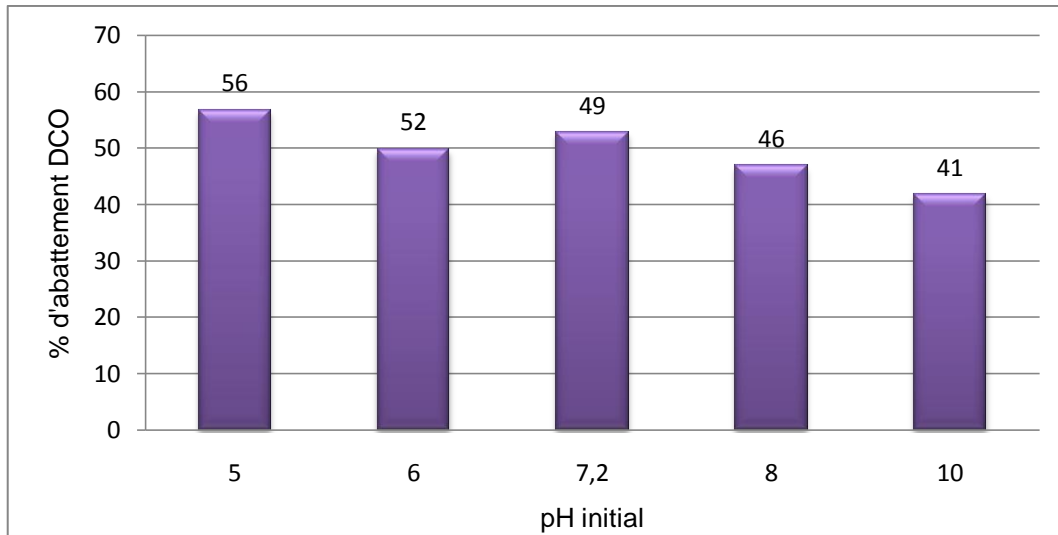


Figure 38. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du pH initial.
(Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3,8 mS/cm²)

Nous avons constaté, que le taux d'abattement était environ 41%, 46%, 49%, 52%, et 56% aux pH de 10, 8, 6, 7 et 5, respectivement. Le pH initial optimal de cette étude s'est avéré égale à pH= 5 où le taux d'abattement autour de 56%.

L'électrocoagulation est efficace à pH entre 5 et 7 alors qu'elle est inefficace à pH < 5 et pH > 9 (Paul, 1996).

Une explication de ce phénomène peut être proposée, basé sur l'observation du diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al_2(OH)_3$ (Figure 38.a) et en considérant uniquement les espèces monomères. En effet l'espèce non hydrolysé Al^{+3} et les éléments cationiques hydrolysés $Al(OH)^{+2}$ et $Al(OH)_2^+$ sont les espèces dominantes à un pH inférieur à 5 et à pH compris entre 7 et 9. Cela spécialement avec une concentration excessive d'aluminium, la précipitation des hydroxydes d'aluminiums amorphes devient importante (Gülsün et al., 2009).

Holt (2002) et Zongo (2009), confirment que l'ampleur de l'hydrolyse d' Al^{3+} dépend du pH. À un pH faible, Al^{3+} est favorisé dans la solution. L'effet de coagulation n'est pas significatif, ce qui se traduit par un faible rendement d'enlèvement de la DCO. En effet, la spéciation de l'aluminium change avec la concentration mais aussi en fonction du pH comme le montre la Figure 16 (chapitre 2).

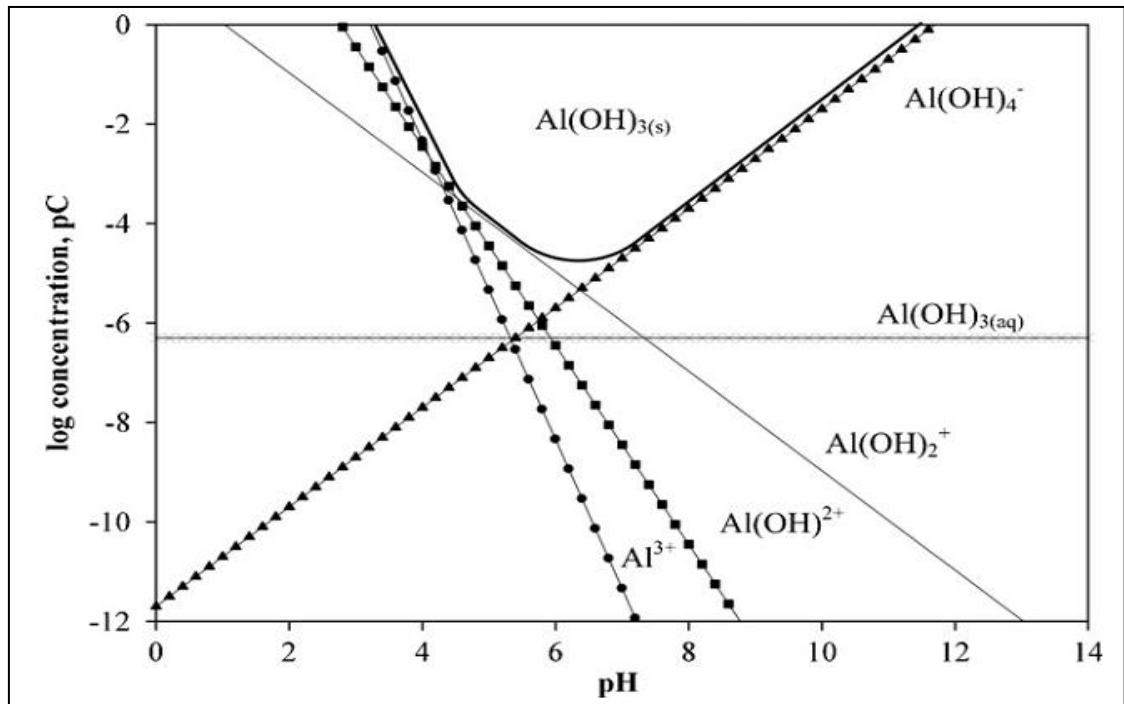


Figure 38.a. Diagramme de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ considérant que la forme monomère (Gülsün et al 2009).

Gürses et al., (2002) ont obtenu un optimum de l'abattement des particules colloïdales dans la gamme 4-7 de pH où il y a la formation des précipités amorphes d'hydroxyde et d'autres complexes d'hydroxyde d'aluminium obtenus à partir des ions d'hydroxyde et des espèces polymères.

Tir et Moulai-Mostefa (2008), ont constaté qu'à un pH basique, il y a eu un déclin dans le taux d'abattement de la DCO, qui est due à une réduction de la formation des réactifs floes de l'hydroxyde d'aluminium dans la gamme de pH basique, les ions d'hydroxyde d'aluminium peuvent former les ions de charge négative tels qu' $Al(OH)^{4-}$ et $Al(OH)^{5-}$, réduisant ainsi le phénomène de floculation.

L'évolution du pH, durant le traitement, est présentée dans la figure 38.b

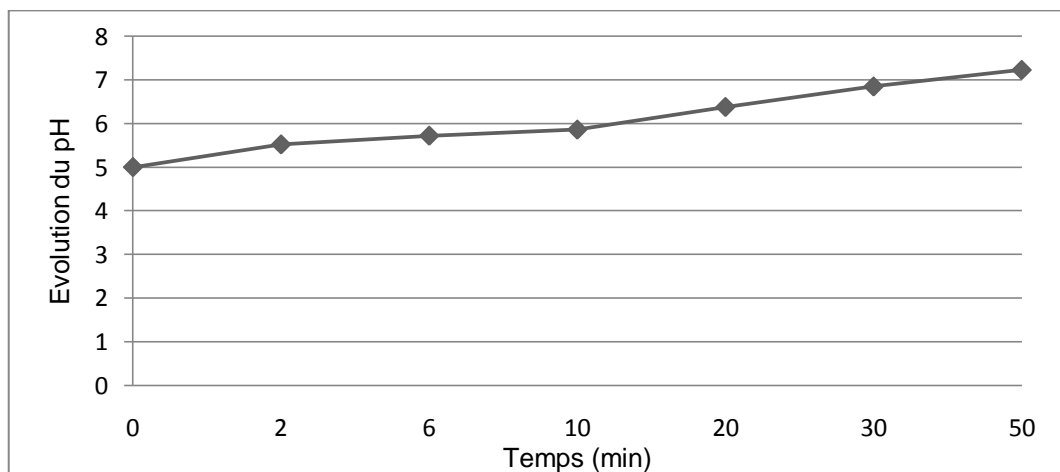


Figure 38.b. Evolution du pH au cours du traitement.
 (Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1.5 cm, intensité = 1.5 A, Conductivité = 3.8 mS/cm²)

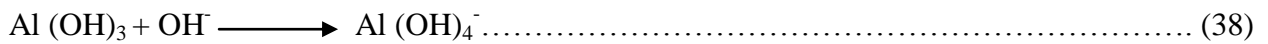
Selon la figure 38.b, nous avons une augmentation du pH de la valeur 5 à 7 durant le traitement. Ces résultats suit à ceux obtenus par Chen, et al.(2000) ; Kobya, et al.,(2003).

En effet ces chercheurs ont obtenu que le pH de la solution augmentait pendant l'électrocoagulation si le pH initial avait une valeur inférieure à 8, et une diminuait lorsque le pH initial était supérieur à 8.

Zongo, (2009) a affirmé que le pH augmente au cours du traitement et que cette augmentation est d'autant plus importante que la densité de courant est élevée. Cette augmentation du pH quel que soit le matériau d'électrode est due à la production d'ions OH⁻ par la cathode. Can et al., (2003) préconise un pH en dessous de 6 pendant l'électrocoagulation pour une plus haute performance de l'élimination de la DCO.

Donc, l'électrocoagulation montre un certain pouvoir tampon de pH, particulièrement dans un milieu alcalin. L'augmentation du pH est attribuée à la formation d'OH⁻ à la cathode.

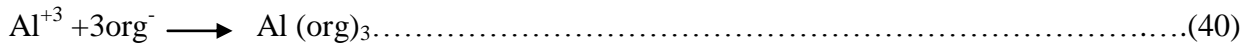
La dissolution du Al(OH)₃ diminue le pH pour un pH initial élevé ,selon la réaction suivante (Vik, et al(1984) ; Mouedhen, et al (2008)):



En outre, il y a également réaction d'oxydation des hydroxydes à l'anode qui contribue à la baisse du pH. Quand le potentiel anodique est suffisamment élevé, la réaction secondaire suivante, peut se produire (Mouedhen, G., Feki, M., De Petris Wery, M., & Ayedi, H.F. (2008). - Mollah, M.Y.A(2004).) :



Cependant, l'aluminium peut former des complexes avec les matières organiques naturelles tels que les dérivés d'acides humiques, les protéines, les micelles et les colloïdes. La matière organique réagit plus facilement avec l'aluminium en milieu acide (pH < 4,5) qu'en milieu basique ou neutre (figure 38.c). La détermination des constantes de formation des complexes Al-Org n'est pas bien établie à ce jour. Un modèle cité par Bennajah(2007) et d'après Martell (1990) et Driscoll (1994), le modèle représente le groupement de 3 molécules organiques avec une molécule d'aluminium selon la réaction:



La Figure 38.c. représente la spéciation de l'ion Al³⁺ et des complexes Al-Org.

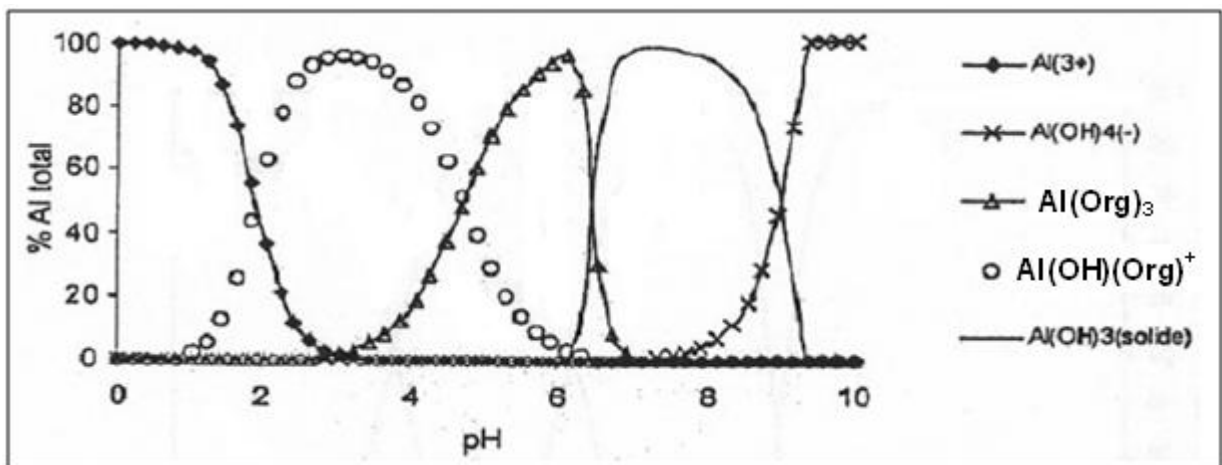


Figure 38.c. Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution d'aluminium et de matière organique (acide fulvique), (Driscoll et al.1994).

6.8. Effets du mode de connexion

Nous avons retenu les optimums des différentes conditions opératoires précédemment étudiées et nous avons essayé d'améliorer d'avantage l'efficacité du traitement par une augmentation du nombre d'électrodes sacrificielles en connectant celles-ci en mode bipolaire et monopolaire.

La Figure 39 présente l'influence du mode de connexion sur l'abattement de la DCO.

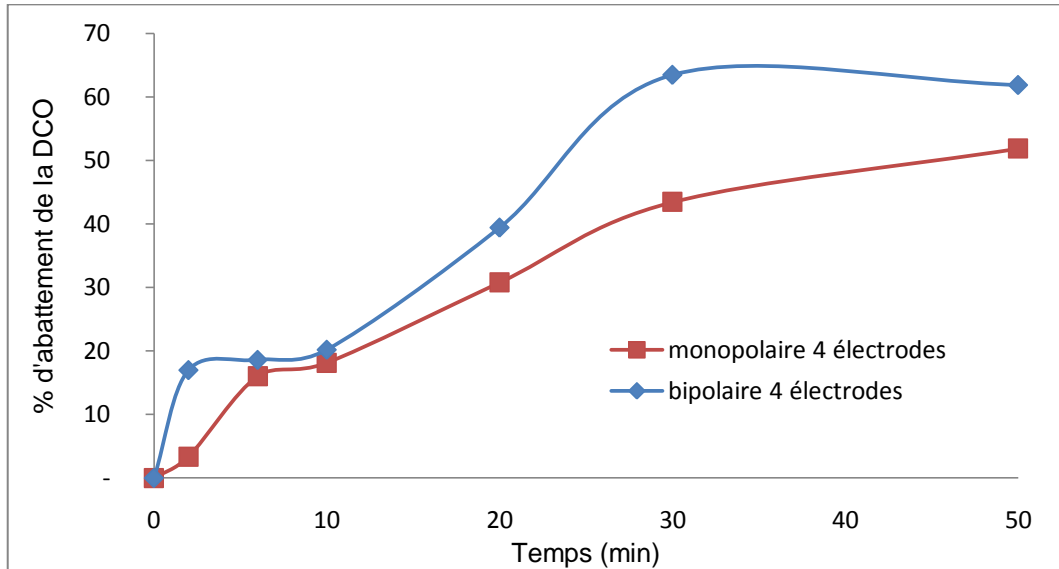


Figure 39. Influence de mode de connexion sur l'abattement de la DCO
(Électrode en Aluminium, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1.5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3,8 mS/cm, pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

Le mode bipolaire donne le meilleur abattement 63% par rapport à celui monopolaire et avec le même nombre d'électrodes. Brett & Brett (1993) et Rajeswhar & Ibanez (1997) estiment que le mode série est plus judicieux et conseillent le mode bipolaire qui nécessite que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Selon Papp (1994), la distribution de courant est alors meilleure avec le mode bipolaire, il existe un gain de tension et l'intensité de courant nécessaire est moindre puisque le même courant passe dans toutes les cellules.

6.9. Comparaison Aluminium- Fer

6.9.1. Effets d'électrode anodique

La figure 40, présente l'influence du type d'électrode sur le taux d'abattement de la DCO

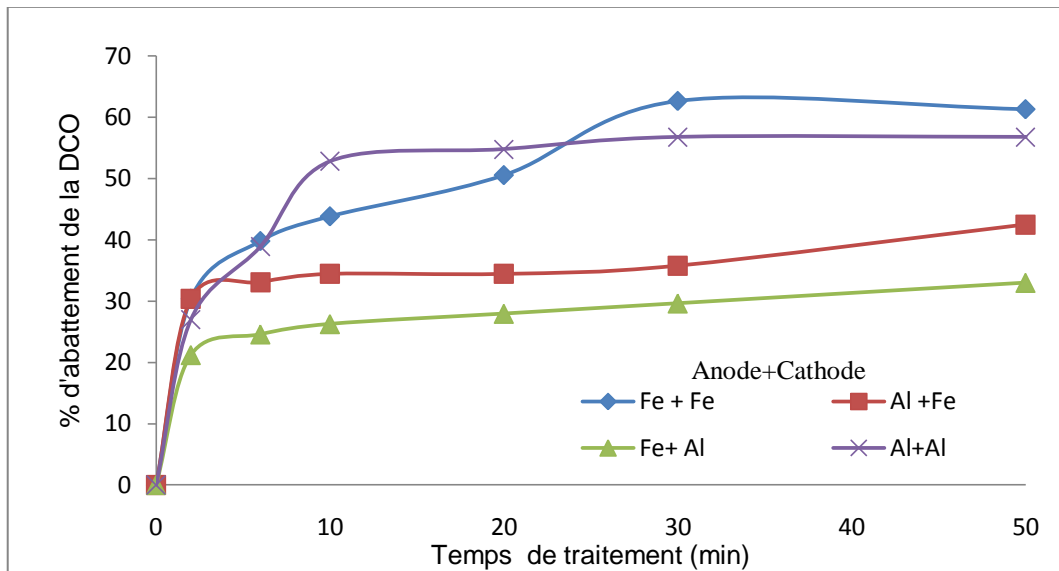


Figure 40. Influence de l'électrode anodique sur l'abattement de la DCO.

(Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 2)

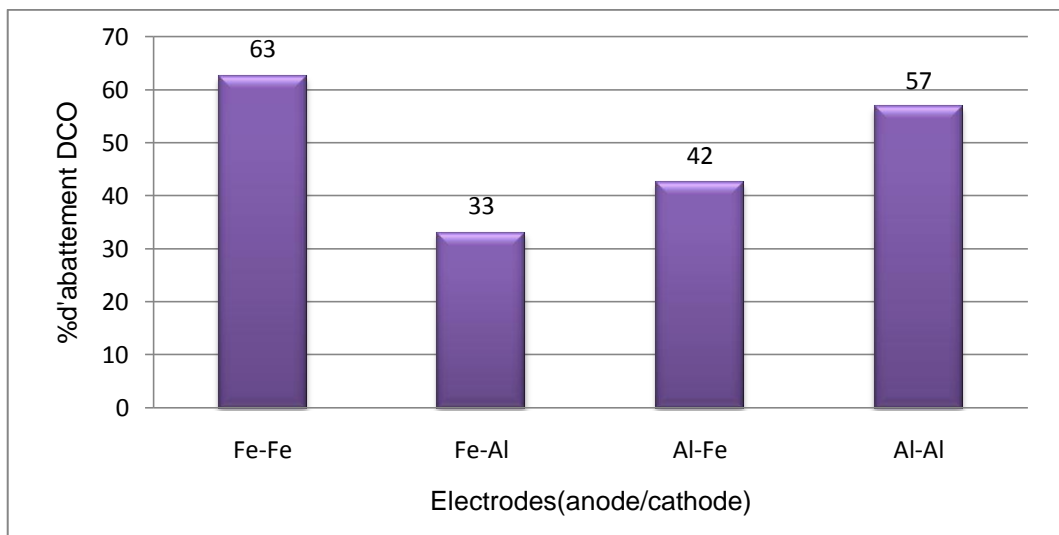


Figure 41. Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction de l'électrode anodique.

(Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3,8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 2)

A partir des résultats des figures numéros 40 et 41 nous avons mis en évidence que, quelque soit le type de l'électrode, les combinaisons du même type d'électrode donne les meilleurs résultats.

En effet le couple (Fe-Fe) donne le meilleur taux d'abattement (63%) suivi de celui Al-Al (57%).

6.9.2. Comparaison entre Aluminium et Fer en mode connexion bipolaire

La Figure 42 présente une comparaison entre les électrodes en aluminium et en fer opérant en mode bipolaire.

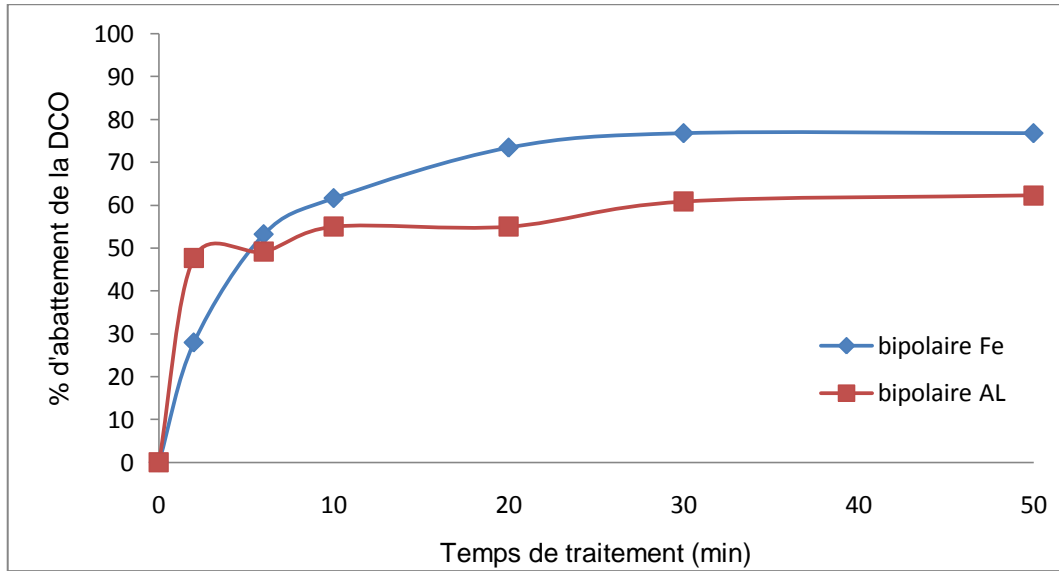


Figure 42. Influence de la connexion bipolaire sur l'abattement de la DCO (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

Le fer donne les meilleurs résultats de l'abattement de la DCO atteignant des rendements de l'ordre de 77%.

L'évolution du pH durant le traitement est présentée sur la Figure 42.a.

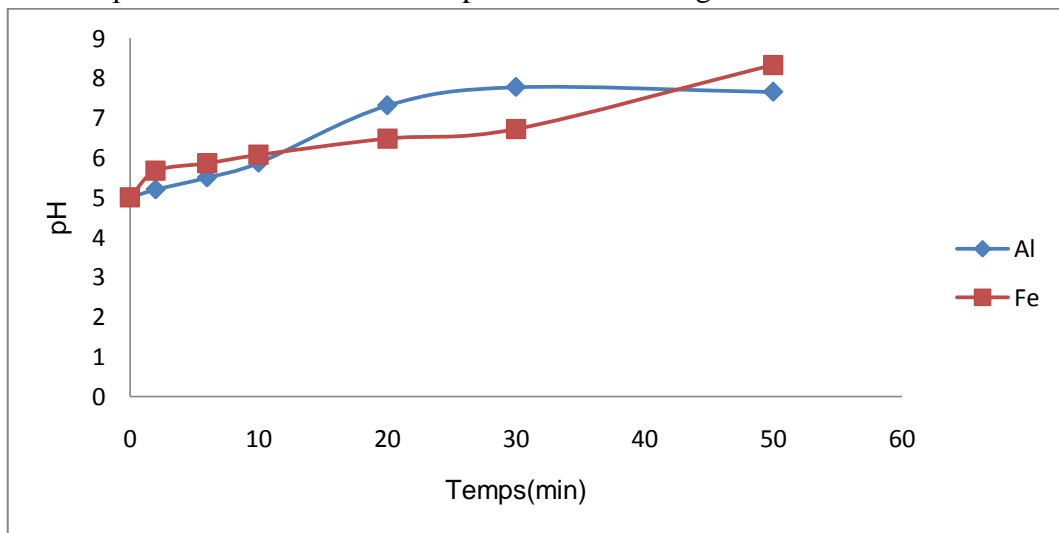


Figure 42.a. Variation du pH au cours de traitement. (Bipolaire à 4 électrodes). (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

Suite à la lecture des figures 42 et 42.a, nous observons un palier au bout de 30 minutes de traitement pour les deux types des électrodes. À ce temps, le pH est de l'ordre de 7 pour le fer et de 8 pour l'aluminium.

L'effet du pH sur les performances des électrodes en fer en mode bipolaire (électrodes ayant donné les meilleures performances) est présenté sur la figure 42.b.

Nous observons que le pH= 5 donne des performances supérieures à celles obtenus avec les pH plus acides.

Ces résultats ont été signalés par d'autres auteurs tels Linares-Hernández et al., (2009) qui affirment qu'à pH 5-9, la majorité de complexes de fer (coagulants) est formé et c'est la gamme de l'optimum du pH pour l'électrocoagulation mise en œuvre. La réduction minimale de DCO obtenue à pH 2, cela peut s'expliquer par le faite que les ions d'hydroxyde produits à la cathode ont été neutralisés par des ions de H⁺, limitant ainsi la formation des complexes d'hydroxyde de fer.

Notre résultat confirme les résultats obtenus par ces auteurs (Figure 42.b).

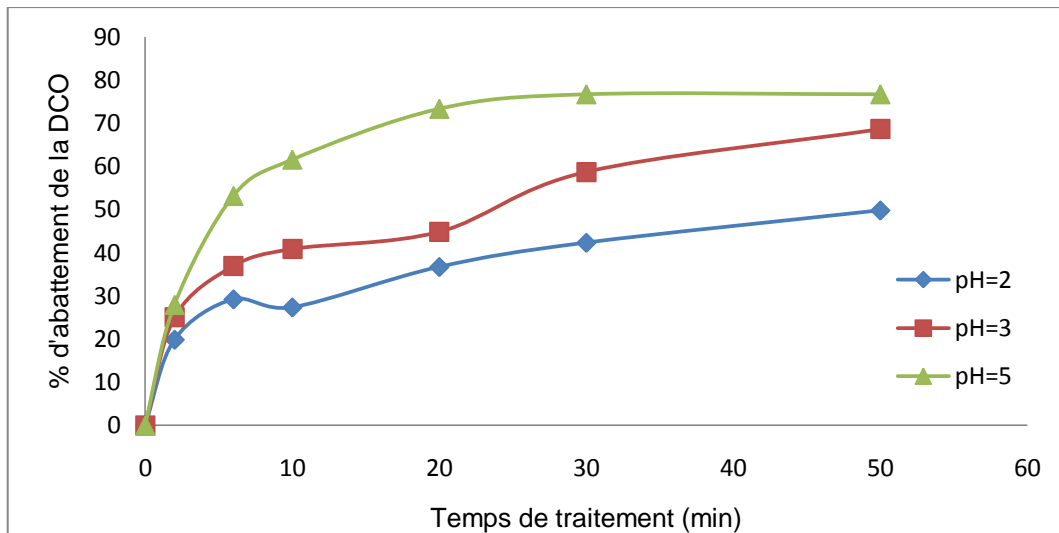


Figure 42.b. Effets de pH dans la gamme acide sur l'abattement de la DCO

(Électrode bipolaire en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3,8 mS/cm, pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

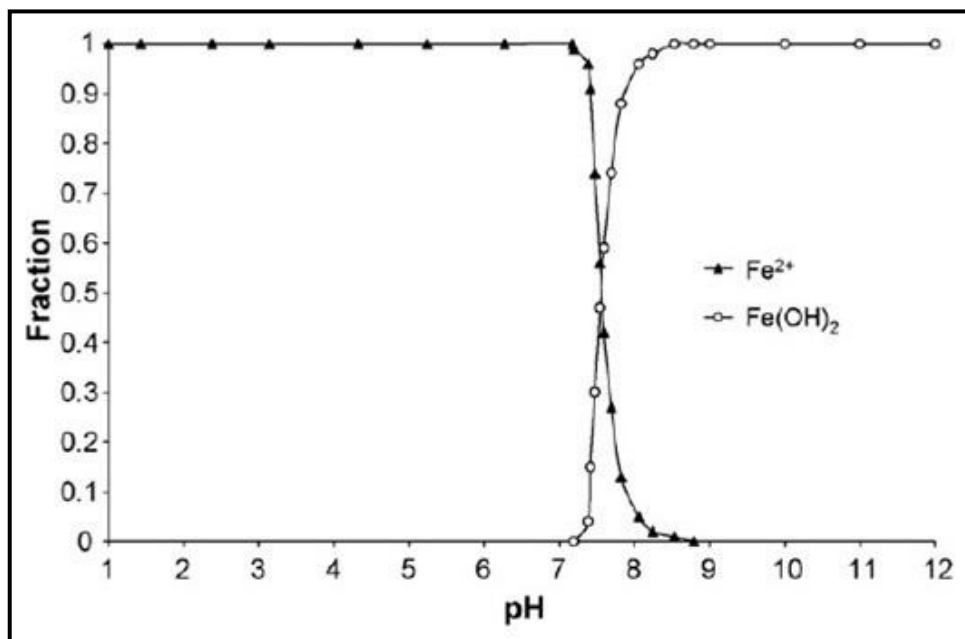


Figure 42.c. Diagramme de distribution des espèces Fe²⁺ dans l'eau usée en fonction de pH.

La Figure 42.c, présente la distribution des espèces Fe²⁺ en fonction du pH.

En effet, la réduction de DCO est tout à fait semblable pour des pH 4 à 8. En revanche, Linares-Hernández et al. (2009) préconise un ajustement du pH à 9.5, pour améliorer la précipitation d'hydroxyde de fer.

Pour bien comprendre l'avantage de fer par rapport à l'aluminium et ses effets sur la matière organique, les travaux de (Zongo et al., 2009), ont abouti dans le cas de polluants organiques qu'un ppm du carbone organique correspond approximativement à un niveau de DCO de 4 ppm. Il a indiqué qu'un atome de fer complexe autour de lui jusqu'à 9 atomes de carbone, tandis que celui d'aluminium permettrait la complexation que de 3 atomes de carbone. En effet, Les nombres de compléxation ci-dessus prévus de « coordination » du fer ou d'aluminim dépendent en grande partie de l'eau usée à traiter puisqu'un atome d'aluminium est impliqué dans la complexation d'une matière beaucoup plus organique dans le traitement des suspensions concentrées d'huile par exemple.

Tsai et al., (1997) a observé également une efficacité légèrement meilleure de l'électrocoagulation par le fer sur des lixiviat. Le fer est généralement plus efficace que l'aluminium (Bayramoglu et al., 2004 et Kobya et al., 2003) ce résultat a été justifié par le fait que la DCO d'eaux contenant des teintures serait éliminée par électrocoagulation et électro-oxydation avec des électrodes en fer mais seulement par électrocoagulation avec des électrodes en aluminium.

Ainsi Labonowski, (2004) a ajouté que quelques soient les conditions de traitement, la coagulation et l'électrocoagulation n'éliminent jamais la totalité de la matière organique d'un lixiviat. Il a montré que parmi les dérivés ligno-cellulosiques, un fragment guaiacyl (G6) et un fragment syringyl (S6) sont encore identifiés après traitement et que la totalité des autres fragments semble avoir été éliminés, notamment tous les fragments *p*-hydroxyphényl.

Lors du traitement par l'aluminium de matières organiques dissoutes terrestres et aquatiques, différents auteurs relatent l'abattement des fragments d'origine ligneuse mais aussi la présence dans le résiduel (après traitement) de plusieurs dérivés ligno-cellulosiques (Bruchet et al., 1990 ; Chow et al., 1999 ; Page et al.,2003). Bruchet et al. (1990) et Page et al. (2003) rapportent surtout la présence, après traitement, de fragments issus de polysaccharides et traduisant le caractère réfractaire des dérivés celluloses

6.9.3. Effets du traitement sur l'abattement de la turbidité et la couleur à 415nm

L'absorbance permet d'estimer la coloration de l'effluent de façon indirecte. Nous avons procédé au balayage des échantillons bruts afin de trouver la longueur d'onde la plus représentative de l'absorbance des effluents: Cette longueur d'onde correspondant à un maximum de l'absorbance de 415 nm.

Le lectur des valeurs de la turbidité a été faite après un certain temps de décantation à l'ordre de 18 heures.

Les résultats de l'abattement de la turbidité et la couleur à $\lambda = 415\text{nm}$ sont présentés sur les Figures (43 et 44)

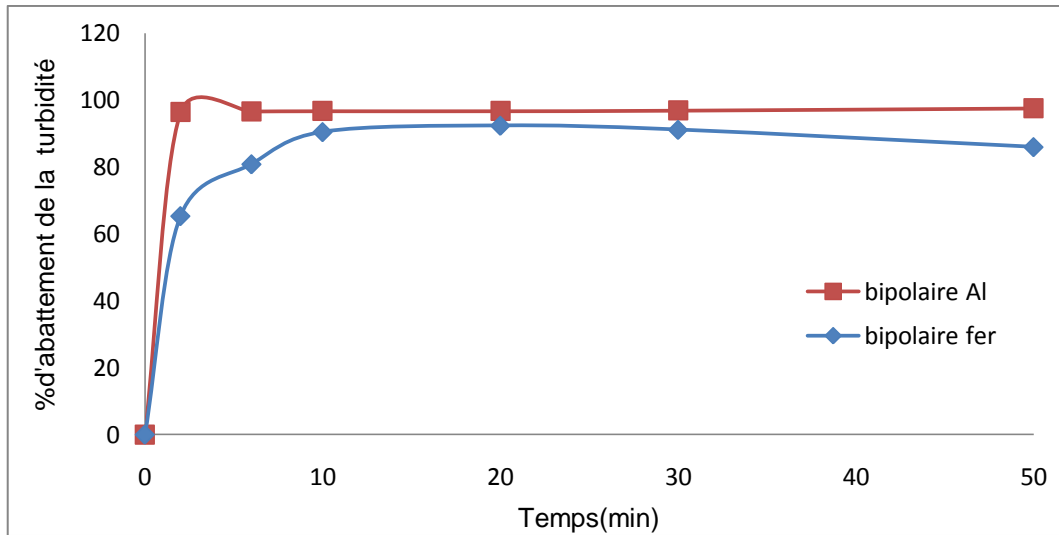


Figure 43. Variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps.
 (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

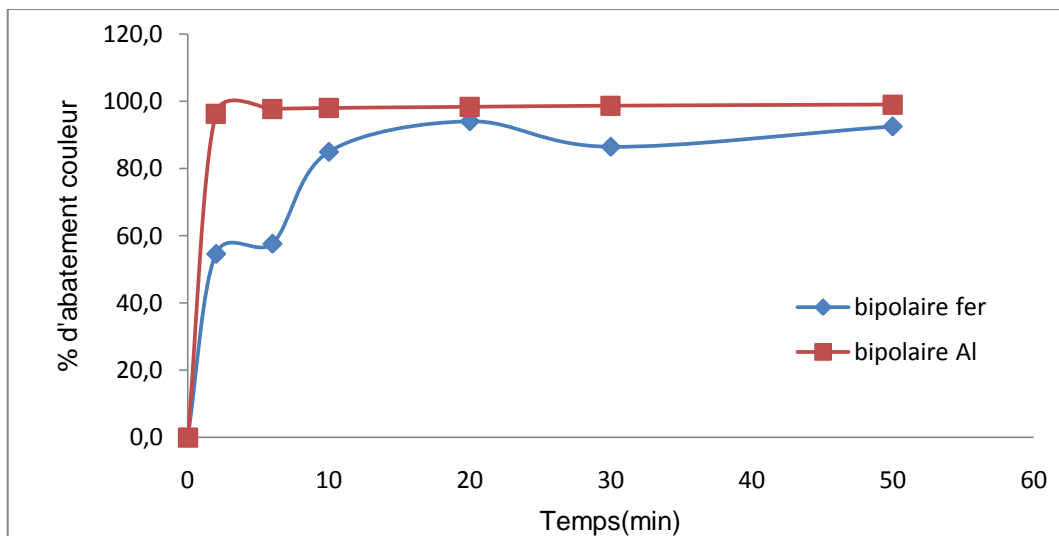


Figure 44. Variation du taux d'abattement de la couleur en fonction du temps.
 (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

Les résultats de la turbidité montrent que les taux d'abatte-ments maximums de la turbidité sont de 97% et 92% pour l'aluminium et le fer respectivement. Par contre, l'abattement de la couleur atteint les 99% pour l'aluminium et 94% pour le fer.

Ces résultats indiquent une efficacité des électrodes d'aluminium et du fer dans l'abattement de la turbidité et la couleur avec des taux très élevés. Toutefois l'aluminium paraît de légèrement plus efficace que le fer

Daneshvar et al., 2007 a trouvé un taux d'abattement de la DCO de 69% et une élimination complète de la couleur dans les conditions optimales de ses travaux de recherche en utilisant le fer comme électrode. Beauchesne, (2008), indique que L'aluminium a privilégié le fer car l'effluent devient plus clair et stable.

6.9.4. Effets du traitement sur la charge biologique

Le Tableau 9 rapporte les résultats de l'analyse biologique après traitement électrochimique en mode bipolaire :

Tableau 9. Résultats de l'analyse microbiologique après traitement

Paramètres microbiologiques	Après traitement Méthode (NPP)	
	Fer	Aluminium
Germes totaux	/	/
Coliformes totaux	<1	<1
Coliformes fécaux	<1	<1
<i>E. coli</i>	<1	<1
Entérocoques	<1	<1
Staphylocoques	Abs	Abs
Selmonelle/shigelle	/	/
Clostridium	Abs	Abs
Vibrion	Abs	Abs
Levure et moisissure	Ind (Moisi)	Ind (moisi)

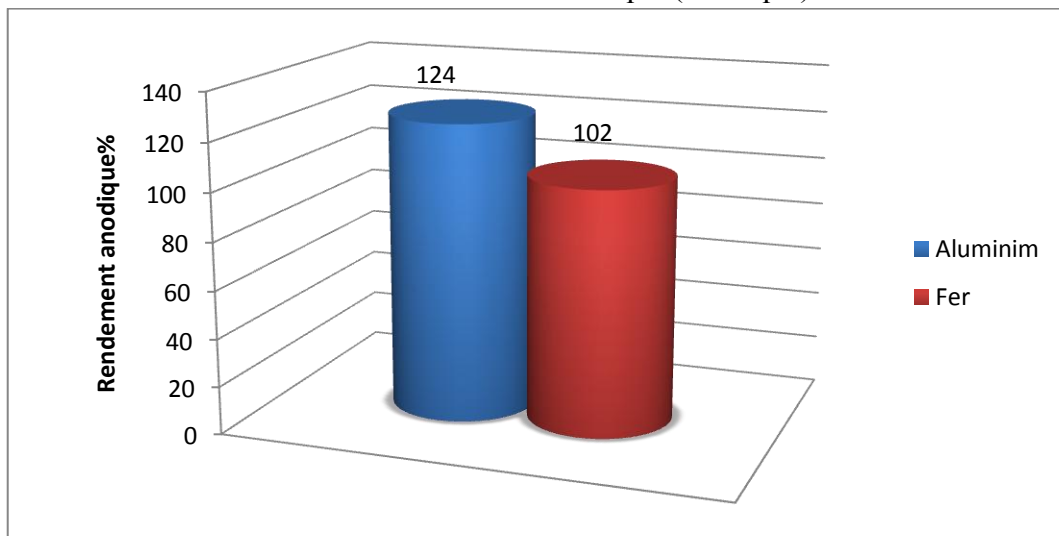
Les résultats après traitement montrent l'abattement presque total des germes par la technique d'électrocoagulation et cela aussi bien avec le fer ou par l'aluminium comme électrodes. Ce qui démontre l'effet désinfectant du procédé.

CHAPITRE 7.EVALUATION ENERGETIQUE DU PROCEDE

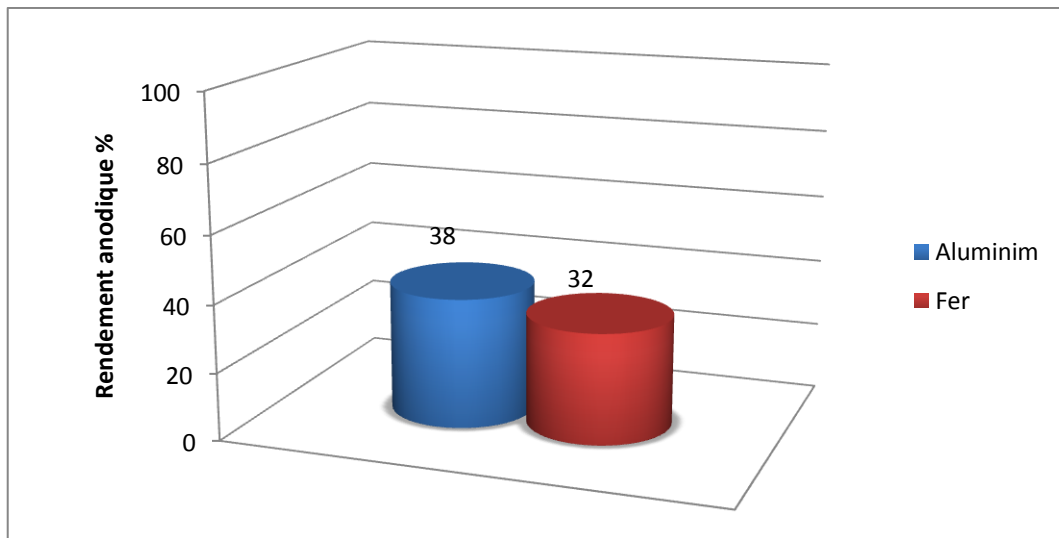
Afin d'évaluer énergétiquement notre unité d'électrocoagulation, nous avons procédé au début à la détermination de la dissolution des électrodes par le biais de la notion du rendement faradique. Ensuite, nous avons déterminé la consommation de l'énergie et enfin, nous avons estimé les pertes de l'énergie par l'effet Joule en considérant l'élévation de la température. Notons que les formules de calcul ont été préalablement présentées à la partie II, **chapitre 4.** et que les équations de la ddp en fonction de temps et pour chaque mode sont en **Annexe 3**

7.1. Rendement faradique

Les histogrammes suivants (Figure 45) présentent une comparaison entre les électrodes de fer et d'aluminium dans le sens du rendement faradique (anodique).



(a)



(b)

Figure 45. Comparaison entre aluminium (Al^{3+}) et le Fer (Fe^{+2}) en le sens du rendement faradique.
 (a) : Monopolaire à 2 électrodes. ; (b) Bipolaire à 4 électrodes.

Nous avons un rendement faradique supérieur à 100% pour les deux électrodes dans le cas monopolaire à deux électrodes. Picard et al. (2000) affirme qu'un rendement d'environ 120% et attribue à la production d'ions Al^{3+} . Préalablement, Mameri et al. (1998) attribuent la surdissolution anodique à la corrosion par piquuration suites à la présence des ions chlorures.

Nous remarquons que le fer a un rendement légèrement faible par apport l'aluminium et que le mode bipolaire présente pratiquement la moitié en comparaison avec le mode monopolaire en temps de performance.

En effet, pour les deux types d'électrodes, nous pouvons expliquer ces observations par les relations suivantes :

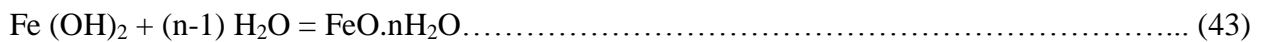
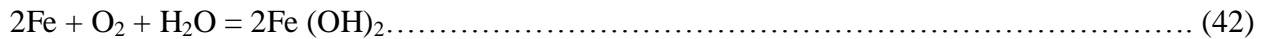
Dans l'eau l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais on l'écrit sous la forme Al^{3+} pour simplifier l'écriture. L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes (Moreno et al., 2007) :

- l'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux

Ce composé consiste en une oxydation de fer en présence d'eau pour former dans un premier temps l'hydroxyde ferreux puis ensuite la réaction se poursuit en présence d'eau toujours pour donner l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes :



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

- l'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique

À la surface extérieure soumise aussi à la corrosion, l'exposition à l'air par la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique selon la réaction suivante :



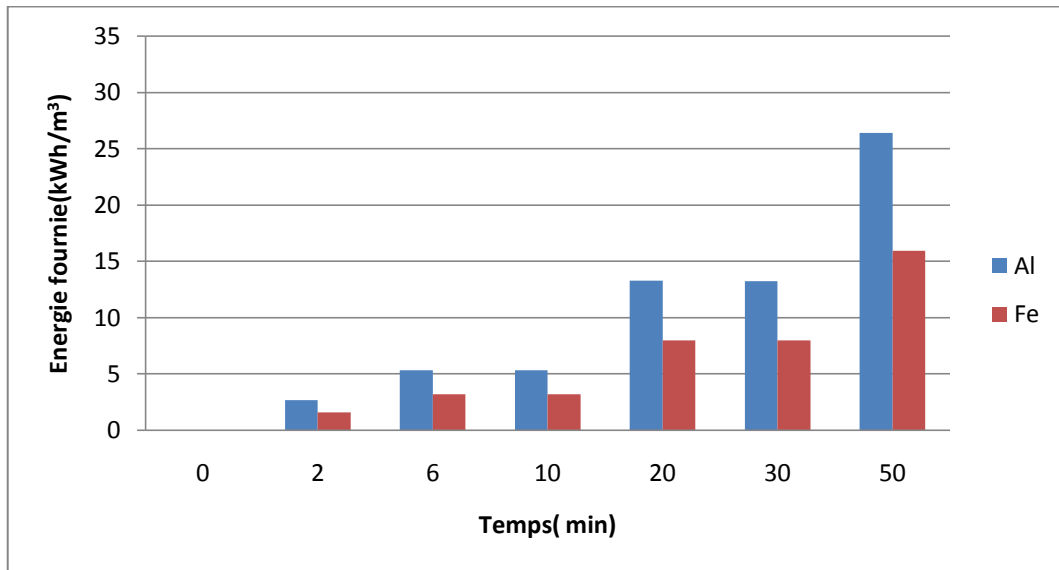
Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge-brune pouvant être très sombre. Donc, malgré la faible dissolution du fer en comparaison à l'aluminium, le fer possède l'avantage d'avoir les deux mécanismes de réaction d'oxydation que ça soit avec Fe^{+2} ou Fe^{+3} ce qui favorise la complexation avec les polluants.

7.2. Consommation d'énergie du procédé d'électrocoagulation

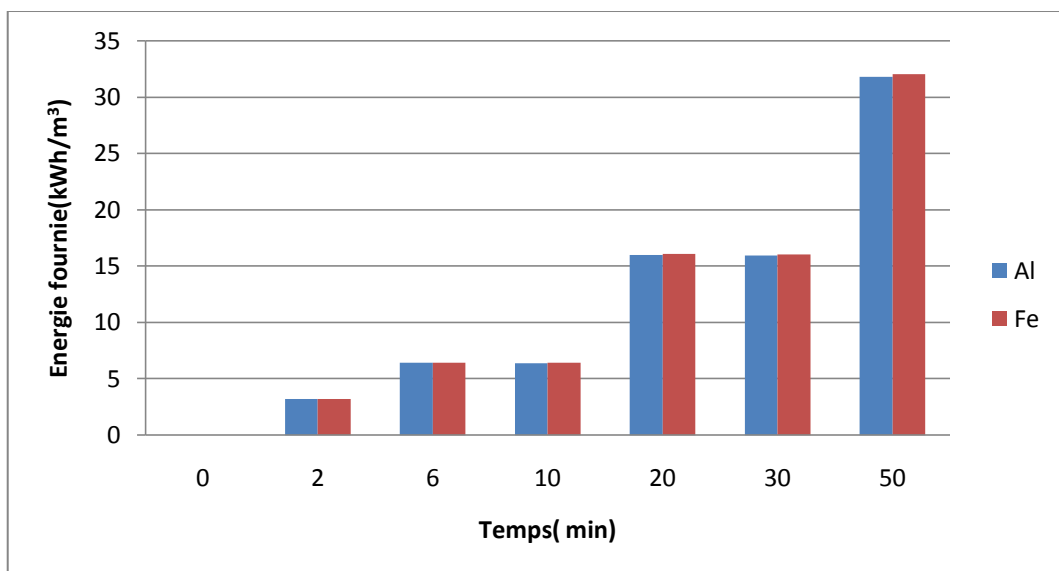
7.2.1. Consommation d'énergie « totale »

Afin d'évaluer le procédé d'électrocoagulation, nous avons procédé au calcul de la consommation d'énergie ou le coût énergétique.

Les résultats obtenus par l'aluminium et le fer sont présentés sur les Figures 46 :



(a)



(b)

Figure 46. Consommation de l'énergie (kWhm⁻³) «totale »
 (a) : Monopolaire à 2 électrodes. ; (b) Bipolaire à 4 électrodes

D'après ces résultats nous observons que l'évolution de la consommation d'énergie présente la même allure de variation pour les deux modes (Monopolaire et Bipolaire).en effet, il apparait d'après la figure 46.a que lors de l'opération en mode monopolaire, les électrodes en aluminium sont plus énergivores que celle du fer avec des taux d'abattement de la DCO de même ordre de grandeur (56% Al et 62% Fe). Ces résultats sont confirmés par Bayramoglu et

al., (2004), qui ont obtenu que le fer induit une plus faible consommation d'énergie alors que l'aluminium conduit à une plus faible consommation des électrodes mais plus cher en coût d'utilisation.

Pour le mode bipolaire la consommation d'énergie est pratiquement la même pour les deux types d'électrodes, elle est de l'ordre de 31 kWh/m³ à la fin du traitement.

7.3. Détermination de l'énergie attribuée à l'élimination de la DCO

En prenant en compte seulement le mode bipolaire à 4 électrodes, les résultats donnant l'énergie utilisée pour l'élimination de la DCO en fonction du temps expérimental sont mentionnés sur les histogrammes suivants :

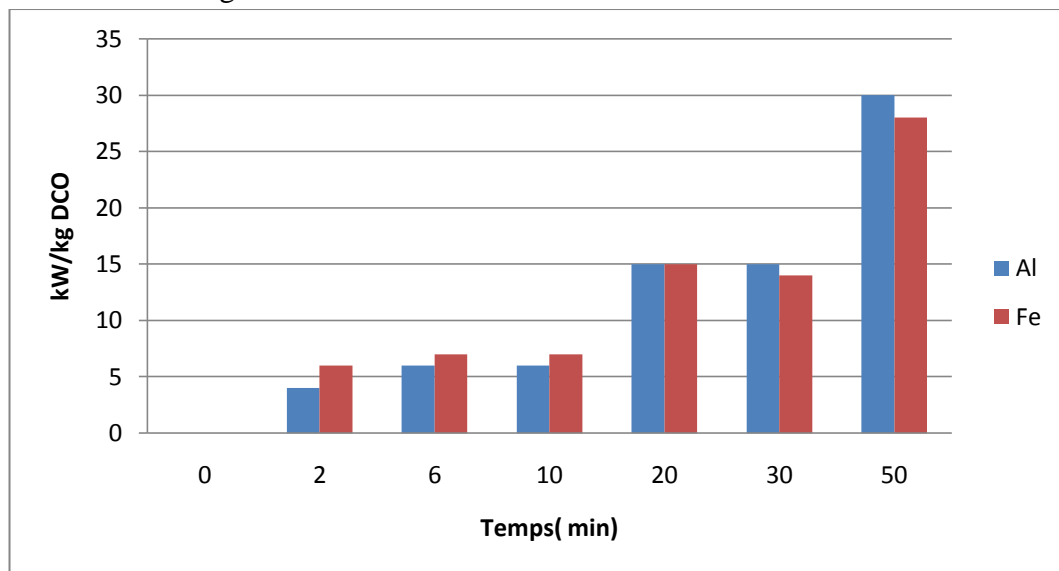


Figure 47. Energie attribuée à la DCO (kWkg⁻¹DCO) (Bipolaire à 4 électrodes).
 (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

Nous constatons que d'une manière générale la consommation d'énergie est du même ordre de grandeur pour les deux types d'électrodes.

La figure 48, suivante, présente les énergies moyennes fournies lors du traitement avec des électrodes en Aluminium, en fer et celle utilisée pour l'abattement de la DCO.



Figure 48. Comparaison entre les moyennes de l’Energie attribuée à la DCO (kWkg⁻¹DCO) et celle de l’énergie fournie (Bipolaire à 4 électrodes).

Nous remarquons que l’énergie fournie, aussi bien pour les électrodes Al et Fe, est pratiquement entièrement utilisée pour éliminer la charge polluante.

A ce stade, il faut mentionner que l’énergie fournie est pour toute la DCO brute. Toute fois signalons que, la DCO mesurée est celle de la DCO soluble et après une filtration à 0.6µm.

Le pourcentage d’abattement de la DCO dans notre cas ne présente que la partie soluble de la DCO totale.

Pour indiquer l’importance de la filtration une fiche de GIS Biostep (2010), a montré que l’analyse de la DCO dissoute effectuée après filtration permet de se rendre compte si l’élimination de la fraction biodégradable (DCO dissoute – DCO réfractaire) réalisée par les bactéries hétérotrophes a été affectée par le toxique.

Cette concentration en DCO dissoute biodégradable peut être approchée avec les 2 paramètres concentration en DCO brute (ou totale) et concentration en MES en utilisant la formule :

$$\text{DCO soluble biodégradable} = \text{DCO brute} - (1,2 \times \text{MES}) - \text{DCO réfractaire}$$

Où :

1 g de MES apporte 1,2 g de DCO ou 0,5 g de DBO₅ ; La DCO réfractaire peut être estimée pour des ERU (Eau Résiduaires Urbaines) normalement concentrées à 35 mg/Lou à 5% de la DCO totale.

Ces résultats nous indiquent que nous avons plusieurs fractions à partir de la DCO totale. **(Voir partieI.chapitre2 page28)**

Ainsi, Porras (2003), a fait l’hypothèse que la filtration à 0,45 µm permet une séparation acceptable de la partie soluble, alors qu’au niveau des essais par coagulation il a constaté que 12 à 25% de la DCO du filtrat correspond en fait à des matières colloïdales ou particulières qui traversent le filtre.

Donc nous pouvons dire que le pourcentage d'abattement de la DCO est influencé par la décantation et la filtration après le traitement électrochimique dans le cas où nous avons une séparation acceptable de la DCO soluble.

7.4. Estimation d'énergie perdue par l'effet Joule

Il faut signaler que les quantités des énergies calculées sont présentés en **Annexe 4**.

7.4.1. Essais avec de l'effluent réel

En effet, nous avons remarqué que durant le traitement une augmentation des températures pour les deux types des électrodes.

La figure 49, montre les variations des températures durant le traitement

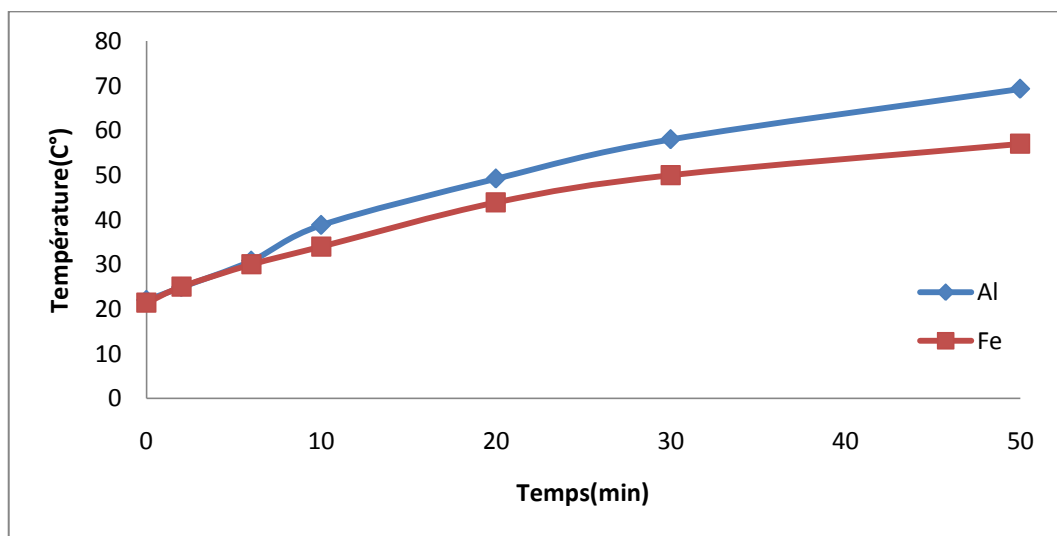


Figure 49. Variations des températures aux cours de traitement. (Bipolaire à 4 électrodes). (Électrode en Aluminium et en fer, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

En effet l'allure de l'évolution de la température est la même chez les deux types d'électrodes ; ainsi que les températures les plus élevés sont obtenues chez l'aluminium.

Rappelons que lorsqu'un courant circule dans un fil, le métal du fil offre une résistance au passage du courant, ce qui entraîne une transformation de l'énergie électrique en énergie thermique. Le rythme de production de cette énergie, la puissance P, est égal au produit de la différence de potentiel V appliquée aux extrémités du fil et du courant I qui y circule; $P=VI$.

Zongo, (2009) affirme qu'il y aura une relation étroite entre la perte de l'énergie et la température. (**Figure 24 Chapitre 4**).

À la lecture des tableaux en **Annexe 4**, qui résument les principaux résultats concernant les quantités d'énergies fournies et celle perdues par l'effet Joule et au terme énergie ; Nous avons pratiquement la même énergie totale pour les deux types des électrodes au mode bipolaire, et avec une même perte d'énergie par l'effet Joule autour de 30%. Donc notre réacteur électrochimique fournit autour de 70% d'énergie utile sans tenir compte des autres pertes.

Notons que :

Q_{él} : c'est la quantité d'énergie électrique totale (Joule). Q_j : Quantité d'énergie perdue (Joule). ; Q_{él}-Q_j : l'énergie utile.

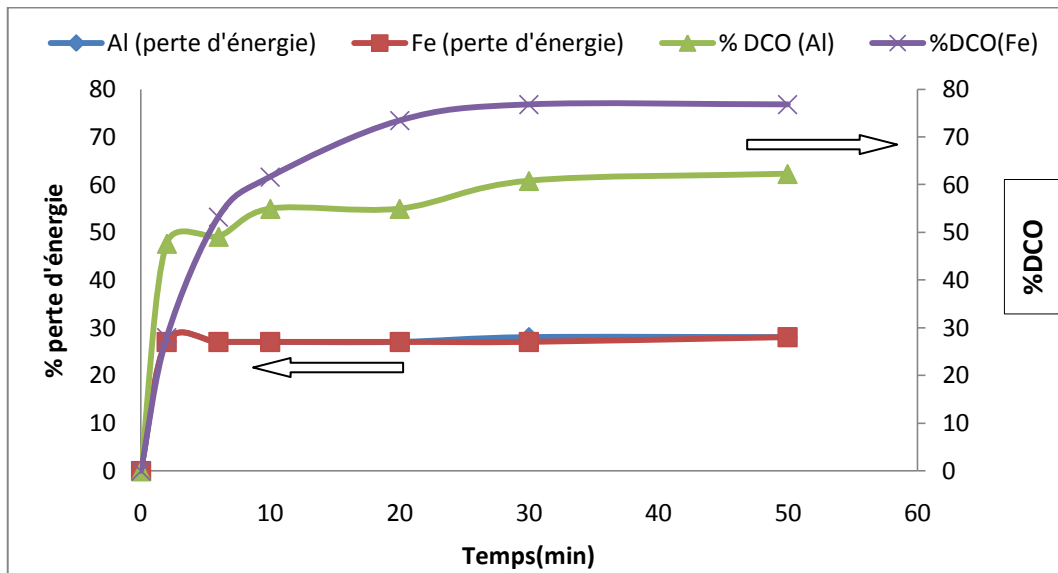


Figure 50. Relation entre l'abattement de la DCO et pourcentage de perte d'énergie.

Selon la figure 50, le pourcentage de perte d'énergie est constant durant le traitement pour les deux types d'électrodes ; où l'abattement de la DCO présente un palier à partir de la vingtième minute.

Avec une cinétique de perte d'énergie constante, et en considérant le coût énergétique, nous pouvons dire que 30 minutes de traitement suffisent pour avoir un abattement DCO acceptable.

7.4.2. Essais avec de l'eau synthétique

La figure 51, montre les variations des températures avec de l'eau synthétisée, et dans les mêmes conditions opératoires.

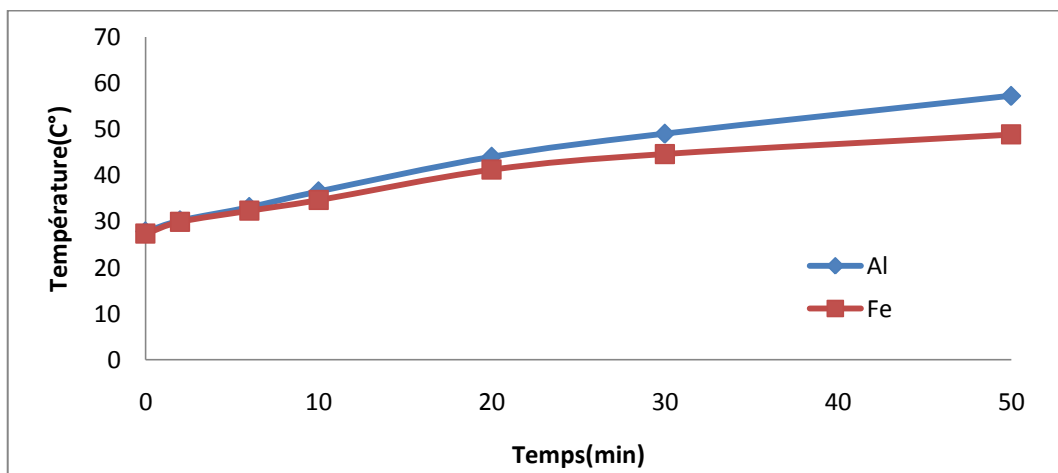


Figure 51. Variation des températures au cours de traitement (Bipolaire à 4 électrodes).

(Électrode en Aluminium et en fer, eau distillée, vitesse d'agitation = 150tr/min, distance inter-électrode = 1,5 cm, intensité = 1,5 A, Conductivité = 3.8 mS/cm², pH = 5, nombre d'électrodes = 4)

En comparant l'évolution de la température de l'eau à celle de l'effluent, nous avons la même allure d'évolution de la température; avec une différence autour de 10°C pour les deux types d'électrodes.

Afin de vérifier nos résultats sur les énergies, nous avons procédé la même démarche de calcul mais avec de l'eau synthétique où notre réacteur est considéré comme une résistance.

Selon les tableaux en **Annexe 4**, nous pouvons affirmer que notre réacteur fournit le même taux d'énergie utile dans les deux cas de l'effluent (réel ou synthétique). Sachant que 70% d'effet Joule dans le cas synthétique sont des énergies utiles à l'échauffement de l'eau.

Donc, nous pouvons évaluer notre procédé en termes de quantité d'énergie, et dire qu'il présente une efficacité de 70% avec 30% de perte d'énergie par l'effet Joule.

Une comparaison entre les moyennes de perte d'énergie est faite (Figure 52 et 53)

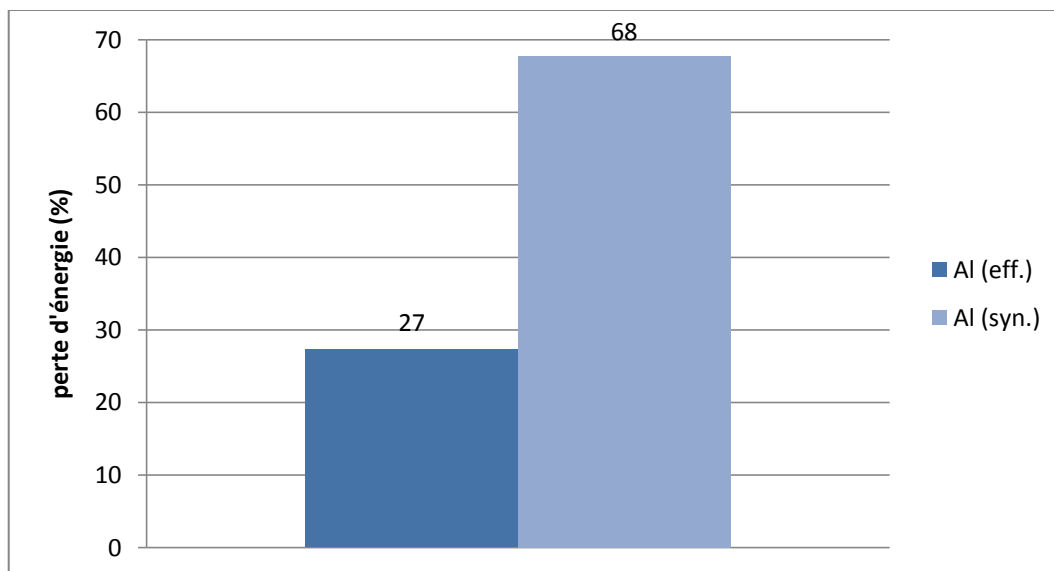


Figure 52. Pourcentage Moyen de perte d'énergie (Bipolaire Al, Effluent réel et synthétique).

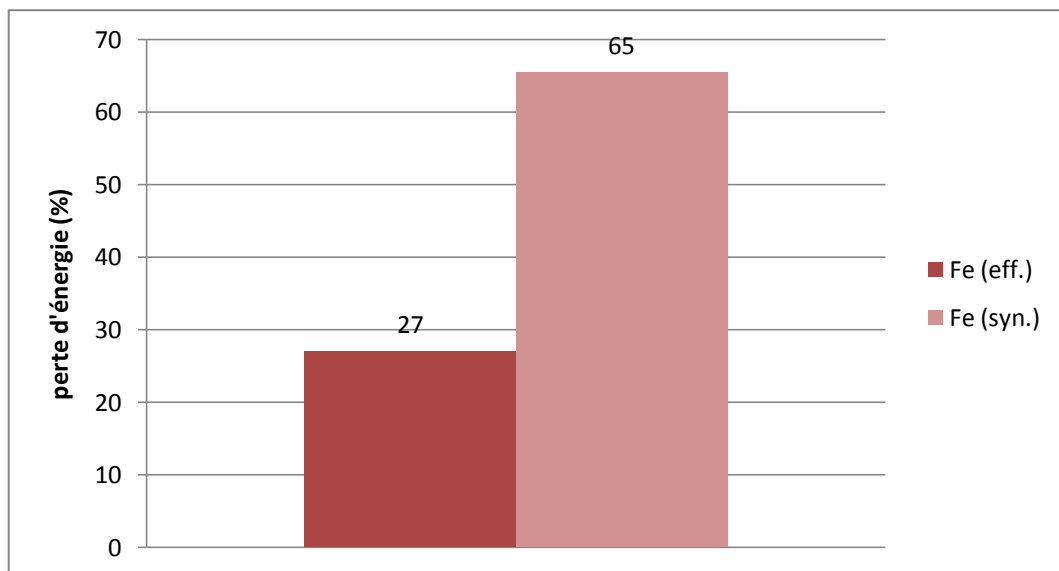


Figure 53. Pourcentage Moyen de perte d'énergie (Bipolaire Fe, Effluent réel et synthétique).

À la lecture de ces figures nous pouvons constater une différence très hautement significative entre l'effluent réel et celle synthétique au terme d'effet Joule.

Le taux d'énergie utile obtenu lors de l'essai pour l'eau a été réduit à 30% ce qui pourrait s'expliquer par l'absence de matières organiques oxydables. En effet lors du traitement de l'effluent nous avons obtenu un taux de 70% en présence de ces matières organiques. Lors de l'essai avec l'eau, nous avons tout simplement dissociée cette dernière pour produire de l'O₂ et H₂ par électrolyse d'où une augmentation de l'énergie en Joules qui est passé de 30% du traitement de l'effluent à 70% pour l'eau.

En termes de l'effet Joule qui se manifeste par les températures, nous avons une différence de 40% entre l'effluent réel et l'eau synthétisée. Nous pouvons supposer dans notre cas que la température participe théoriquement à 40% au terme d'énergie pour créer les conditions favorable à l'oxydation de la matière organique.

Selon Rajkumar et al. (2007), l'effet de la température est complexe. L'augmentation de la température devrait augmenter le taux de toutes les réactions impliquées dans le processus tel que la dégradation de lignine et la perte d'hypochlorite par la réduction cathodique et l'oxydation anodique. En outre, quand la température augmente suffisamment, la solubilité du Cl₂ dans la solution diminue avec une réduction conséquente de la teneur en hypochlorite de la solution

Il reste de mentionner que selon Israilides et al. (1997), la cinétique des réactions d'oxydation peut être améliorée par une hausse de température, de la densité de courant, un pH neutre ou légèrement acide et la présence d'ions ferriques. Ce qui est en concordance avec nos résultats.

Conclusion générale

Le traitement des effluents de l'industrie de la pâte et papier « papiers de récupération » par procédé d'électrocoagulation a été réalisé lors de cette étude.

Il ressort de cette étude que ces effluents se caractérisent par une charge organique importante exprimé en DCO, tout en notant que la majorité des paramètres de pollutions analysés dépasse les normes des rejets admises.

- ❖ L'optimisation des conditions opératoires de l'électrocoagulation a montré que :

L'effluent, caractérisé par une faible conductivité, a nécessité une amélioration de cette dernière par un ajout de NaCl à des concentrations de l'ordre de 1g/l pour permettre au procédé d'électrocoagulation d'être plus efficace.

La distance inter-électrode, la vitesse d'agitation n'ont pas un grand effet sur l'abattement de la DCO. Par contre l'intensité de courant favorise bien l'enlèvement des polluants jusqu'à des taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 57%. Le pH optimal obtenu se situe à des valeurs acides de l'ordre de 5.

La conductivité, l'intensité de courant et le pH sont les paramètres les plus influençant.

Les résultats de l'effet de l'électrode anodique ont montré que l'utilisation des électrodes (anode / cathode) de même nature (fer et/ou aluminium) donne les meilleures performances par rapport à celles avec des électrodes de nature différente.

L'utilisation d'un réacteur Bipolaire à quatre électrodes en fer nous a permis d'atteindre des taux d'abattement de DCO supérieurs à ceux obtenus avec des électrodes en aluminium en mode de fonctionnement identique.

En effet Les rendements optimaux d'abattement de la DCO obtenus sont de l'ordre de 77% et de 63% en utilisant des électrodes en fer et en aluminium en mode bipolaire, respectivement.

Par ailleurs, pour l'abattement de la turbidité et la réduction de la couleur de la solution l'aluminium a donné les meilleurs résultats par rapport au fer dans les conditions optimales de traitement. Les taux d'abattements maximums de la turbidité sont de 97% et 92% pour l'Aluminium et le fer successivement. L'abattement de la couleur atteint les 99% pour l'aluminium et 94% pour le fer.

Le caractère désinfectant de l'électrocoagulation est bien constaté lors de l'analyse microbiologique.

- ❖ L'évaluation énergétique du procédé a donné les résultats suivants :

Au terme de la consommation d'énergie totale « fournie » nous avons un différence claire entre l'aluminium et le fer (26 et 16 kWh/m³) dans le cas de mode monopolaire à deux électrodes tandis qu'elle est semblable dans le cas de mode bipolaire à quatre électrodes, de l'ordre de 31 (kWh/m³).

Les électrodes en aluminium sont plus énergivores que celles du fer.

L'énergie attribuée à l'élimination de la DCO est du même ordre de grandeur pour les deux types d'électrodes.

L'énergie fournie aussi bien pour les électrodes Al et Fe est pratiquement entièrement utilisée pour éliminer la charge polluante. Le pourcentage d'abattement de la DCO est influencé par la décantation et la filtration après le traitement électrochimique et dans notre cas où nous avons une séparation acceptable de la DCO soluble.

Les résultats d'estimation de l'énergie perdue par l'effet Joule montrent que nous avons pratiquement la même énergie totale pour les deux types des électrodes au mode bipolaire, et avec une même perte d'énergie par l'effet Joule avoisinent les 30%. Notre réacteur électrochimique fournit autour de 70% d'énergie utile sans tenir compte des autres pertes.

En considérant le coût énergétique, nous pouvons dire que 30 minutes de traitement suffisent pour avoir un abattement DCO acceptable.

Pour les deux types d'électrodes nous constatons une différence significative entre l'effluent réel et celle synthétique. En termes d'effet Joule, elle est de l'ordre de 30% pour l'effluent et de 70% pour l'eau synthétique.

La température et au terme d'énergie participe à la création des conditions favorables à l'oxydation de la matière organique.

Les taux d'abattement de la DCO et la consommation de l'énergie, dépendent de nature de l'effluent industriel.

- Perspectives et recommandations

Afin d'intégrer un tel système d'électrocoagulation dans une station de traitement des eaux avec une consommation d'énergie modérée, nous recommandons de faire des études sur des différentes géométries des unités d'électrocoagulation pour l'obtention d'un rapport optimal entre le volume à traiter et la surface de l'électrode à utiliser. Cela permettra d'avoir plus d'énergie utile que celle perdue et valorisé économiquement le procédé d'électrocoagulation.

Nous savons maintenant que l'électrocoagulation comme technique électrochimique a la capacité de traiter la majorité des rejets liquides industriels ou urbains. Toute fois, elle devra être combiné dans le cas de traitement d'effluents récalcitrants à d'autres techniques telles les procédés membranaires et celles à oxydation avancée afin d'affiner le traitement.

Références bibliographiques

A

Ahmad, A.L., Wong, S.S., Teng, T.T., & Zuhairi, A. (2006). Optimization of coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials* 45. 162–168.

Aitken, Y., Cadel, F., & Voillot, C. (1988). Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons. Pratique de l'analyse. *Centre Technique de l'Industrie des papiers, cartons et celluloses*. p 272

Aksu, Z., Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Proceedings of Biochemistry* 39 (5), 599–613.

Ali, M., Sreekrishnan, T.R., (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper

Ashok, P. (2004). Concise Encyclopedia of Bioresource Technology. *Food products press.NEW-YORK*. P:734.

Asselin, M., Drogui, P., Kaur Brar, S., Benmoussa, S., & Blais J.F. (2008). Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials* 151. 446–455.

Avsar, Y., Kurt, U., & Gonullu, T. (2007). Comparison of classical chemical and electrochemical. processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 148. 340–345

B

Babu, R.R., Bhadrinarayana, N.S., Begum, K.M.M.S., & Anantharaman, N. (2007). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 42 201-206.

Bassompierre, C. (2007). Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. Thèse doctorat. Grenoble. 230p.

Bejankiwar, R.S. (2002). Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Water Research* 36 . 4386-4390.

Ben Mansour, L., Ksentini, I., & Elleuch, B. (2007). Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation, *Desalination* 208 .34–41.

Bennajah, M. (2007). Electrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse .N° d'ordre : 2558. Pp : 201.

Brett, C.M.A., & Brett, A.M.O. (1993). In electrochemistry: principles, methods and applications. *Oxford Science Publication*. 427p.

Bureau, M-A. (2004). Stabilisation et traitement électrochimique des boues d'épuration municipales et industrielles. Thèse pour l'obtention d'un grade de maître en science. Université du Québec Institut national de la recherche scientifique Eau. *Terre et Environnement*. Pp.107.

C

Camilleri, C. (1980). Les techniques de flottation- Application à l'épuration des eaux usées industrielles et urbaines et à la préparation des eaux potables, *Tribune Cebedeau* 33 . 497-505

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

CAR/PP. (2005). Prévention de la pollution dans le secteur du papier. Barcelona-Espagne- : *Centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP)*, pp:322.

Casqueira R G., Torem M L., & Kohler H M. (2006). The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Minerals Engineering*. 1388 – 1392.

Cauchon, D., Martin, S., Tarraga,G., & Villafuerte, N. (2009). L'industrie des pâtes et papier. *Cours : Gestion des Opérations & développement durable*.

CEEPC. (2009). Recyclage. Edition : *Association de l'industrie canadienne du papier, le Conseil de l'environnement des emballages de papier et de carton (CEEPC)*.p3

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38. 41-11.

Ciorba, G., Radovan, C., Vlaincu, I., & Pitulice, L. (2000). Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater. *Electrochimical Acta*. 303-297, (3-2) 46.

CRES. (2005). Centre de Ressources Environnement & Sécurité, Eau les rejets industriels et leurs caractéristiques. Basse normandie. P3.

D

Daneschvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., & Tizpar,A. (2003). Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 153-162.

Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., & Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials B* 129 .116-122.

Darchen, A. (2010). Etude comparative du traitement d'eaux blanches artificielles par coagulation et électrocoagulation avec anode d'aluminium. *Sciences Chimiques de Rennes Groupe MICDR*. Pp35.

Debillemont, P. (1996). Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 10. 129-136.

Degrémont, S. (2005). *Mémento technique de l'eau*, dixième édition, Tome 1 et 2 .

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

Duan, J. & Gregory, J.(2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advanced in colloid and interface science Sci.*, 100-102, 475- 502.

E

Erisction, G., & Larsson, A. (2000). DNA A dots in perch (*Perca fluviatilis*)in coastal water pollution with bleachen in pulp mill effluents. *Ecotoxicol Environmental Safer*;46:167– 73.

Essadki, A.H., Bennajah, M., Gourich, B., Ch. Vial, Azzi, M., & Delmas, H. (2007). Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, *Chemical Engineering process*. In press April .

El-Ashtoukhya, E.-S.Z., Amina, N.K., Abdelwahabb, O. (2009). Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal* 146, 205–210.

G

Garrote, I., Bao, M., Castro, P., & Bao M.J. (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process, *Water Research* 29. 2605-2608.

GIS Biostep (2010). Questions / Réponses sur les problématiques « dysfonctionnements biologiques ». Fiche de laboratoire. P.4.

Golder, A. K., Samanta, A.N., & Ray, S. (2006). Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent- Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal* 122. 107-115.

Gürses, A., Yalcin, M., Dogar, C. (2002). Electrocoagulation of some reactive dyes: A statistical investigation of some electrochemical variables. *Wastes Management*, 22: 491-499.

H

Hadj-Sadok, Z.M. (1999). Modélisation et estimation dans les bioréacteurs; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau. Th : Sciences de l'Ingénieur, Nice – Sophia Antipolis, 267 p.

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

Hector, A. M., Castillas, L., David, A., Jewel, A.G., & Gomes, P., Morkovsky., J. R. Parga., & Peterson., E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology* ., 204-211,

Heidmann, I., Calmano, W. (2007). Removal of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes, *Separation and Purification Technology* 61 . 15-41.

Henrik, K., Hansen, P., Nuñez, D., Raboy, I., Chippacasse. S., & Grandon, R. (2007). Electrocoagulation in wastewater containing arsenic : comparing different process designs, *Electrochimica Acta*, 3464-3470.

Holt, P.K., Barton, G.W., & Mitchell, C.A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Separation and Purification Technology Volume 59, Issue 3* , Pages 355-367.

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., & Mitchell, C.A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surface., A* 221. 248-223.

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, Met., Mitchell, C.A. (1999). Electrocoagulation as a wastewater treatment. *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*. Castlemaine, Victoria. 23-26.

Hu, C. Y., Lo, S. L., & Kuan, W. H.(2007). Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes *Journal of Hazardous Materials*. in press.

I

Irdemez, S., Demircioglu, N., Yildiz, Y.S., & Bingül, Z.(2006). The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes, *Separation and Purification Technology* 52 . 218- 223.

J

Jiang, J Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G. H., & Brandon, N. (2002). Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water ressource.*, 36 : 4064- 4078.

Johansson, I., Pavasars, I., Borén, H., & Allard, B. (2000). Analysis of water leachable organic components in incineration residues. *Journal of Environment. An. Ch.*, 78, 305-313.

Jordao, C.P., Pereira, J.L., & Jham, G.N. (1997). Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais, Brazil, *The Science of the Total Environment* 207 1-11.7

K

Kannan, N., Karthikeyan, G., & Tamilselvan, N. (2006). Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon, *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1803-1809.

Khansorthong, S., & Hunsom, M. (2009). Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technic. *Journal of chemical engineering and technology*. 151. 228-254.

- Kobyas, M., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, *Journal of Hazardous Materials B* 100 . 163-178.
- Kobyas, M., Bayramoglu, M., & Ayvaz, M. (2007). Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials* 148. 311-318.
- Kobyas, M., demirbas, E., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2006). Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous materials B* 132. 183-188.
- Kongjao, S., Damronglerd, S., Hunsom, M. (2007). Simultaneous removal of chromium and organic pollutants in tannery wastewater by electroprecipitation technique, *Korean J. Chem. Eng.* 24 .730–735.
- Kongjao, S., Damronglerd, S., Hunsom, M. (2008). Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater by using electrocoagulation technique, *Korean journal of chemical engineering.* 25 .703–709.
- Kumar, A., & Doble, M. (2005). *Biotreatment of Industrial Effluents*. Oxford –UK- : Elsevier Butterworth–Heinemann. Pp.197-207
- Kwon J.Y., Chung P.G., Lim I.H. (2004). Removal of residual COD in biologically treated paper-mill effluent and degradation of lignin using nonthermal plasma unit. *Journal of Environmental Science and Health*, A39(7), p. 1853-1865.
- L**
-
- Labonowski, J.(2004). *Matières organique naturelles et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation*. Thèse de doctorat. Université de LIMOGES.p.197.
- Lacorte, S., Latorre, A., Barcelo, D., Rigo, A., Malmqvista, A., & Welander, T. (2003). Organic compounds in paper mill process waters and effluents. *Trends in analytic chemical.*, 22 (10), p 725-737.
- Lai, C.L., & Lin, K.S. (2006). Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials B* 136 . 183-187.
- Larue, O., & Vorobiev, E. (2003). Electrocoagulation of wastewaters, *Inter. j. min. proc.*, 71, 1.
- Leask, R.A. (1987). *Pulp and Paper Manufacture*. Plusieurs volumes traitant des principes de fabrication des pâtes et des papiers. Troisième édition. *Joint Textbook Committee of the Paper Industry, CPPA*.
- Lindstrom-Seppa, P., Hunskonen, S., Kotelevtsev, S., Mikkelson, P., Rannen, T., & Stepanova, L. (1998). Toxicity and mutagenicity of waste waters from Baikalsk pulp and paper mill: evaluation of pollutant contamination in lake Baikal. *Materials and environmental resource*;46(1– 5): 273– 7.

M

Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2006). Electrochemical degradation of pulp and paper mill waste water. Part 1. COD and color removal, Ind. Eng. *Chemical Resource*. 45 . 2830–2839.

Makris, S.P., Banerjee, S. (2002). Fate of resin acids in pulp mills secondary treatment systems. *Water Resource* 36:2878– 82.

Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., & Bariou,(1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrods. *Water Ressource* 1604-1612.

Mandal, T.N., & Bandana T.N. (1996). Studies on physicochemical and biological characteristics of pulp and paper mill effluents and its impact on human beings. *J Freshw Biol* 1996;8(4):191– 6.

Martin, B. H. (2006). Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. 3 eme Edition: *Elsevier Science & Technology Books*. ISBN: 0120887967.pp.777.

Martinez, F. (2007). Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulation y coagulación convencional. Memoria al grado de doctor en ingeniera química.p258.

Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., & Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation – science and application. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 29-41.

Montiel, V., García-Garcíaa, V., González-Garcíaa, J., Pérez-Mallolb, J. R., Sanchez-Canob, G., Aldaza A. (2000). Étude de viabilité d'un traitement des eaux résiduaires industrielles par voie électrochimique. Un exemple réel. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3, 269-274.

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

Murphy, O.J., Hitchens, D.G., Kaba, L., & Verostko, C.E. (1992). Direct electrochemical oxidation of organic for wastewater treatment. *Water Ressource* 26 (4). 443-451.

Muruganathan, M., Bhaskar, R., & Prabhaskar, S. (2004). Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. *Separation and Purification Technology* . 69-75.

N

Ni'am, M.F., Othman, F., Sohaili, J., & Fauzia, Z. (2006). Combined Magnetic Field and Electrocoagulation Process for Suspended Solid Removal from Wastewater. *Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology* 24-25th July 2006; Putrajaya, Malaysia, 384-393.

O

Orathi, C., & Maneerat, O. (2009). Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. edition: *Journal of Environmental science* 21.,1491-1496.

Owens, J.W., Swanson, S.M., & Birkholz, D.A. (1994). Environmental monitoring of bleached kraft pulp mill chlorophenolic compounds in a Northern Canadian River system. *Chemosphere*;29(1): 89– 109.

P

Papp, R.(1994). Réacteurs électrochimiques: cellules d'électrolyse. *Technique de l'ingénieur*. J 4800.20-1.

Parama Kalyanin, K.S., Balasubramanian, N., & Srinivasakannan, C. (2009). Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation . *Chemical Engineering Journal* 151. 97–104.

Persin, F., & Rumeau, M. (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *tribune de l'eau*, 42, 539, 45-56.

Petit-conil, M. (2005). Procédés papetiers : Fabrication des pâtes. p :10.

Ping, G., Xueming, C., Feng, S., & Guohua, C. (2005). Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, *Separation and Purification Technology* ., 43, 117- 123(2005).

Pokhrel, D., & Viraraghvan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater ; a review. *Sci. Tot. Environ.* 333. 37-58.

Porras, P. (2003). Protocoles de fractionnement de la DCO des eaux résiduaires urbaines et impact sur les résultats de simulation d'une station à boues activées par le modèle ASM1. *MEMOIRE de DEA« Mécanique et Ingénierie Option Sciences de l'eau »*. Université Louis Pasteur Strasbourg I & Ecole Nationale de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg. pp.66.

R

Raju, G.B., Karuppiah, M.T., Latha, S.S., Parvathy, S., & Prabhakar, S. (2008). Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation, *Chemical Engineering Journal* 144 . 51-58.

Roberts, J.C. (1996). The chemistry of paper. Department of paper Science, UMIST, Manchester. *The royal society of chemistry*. p:190.

S

SAPPI. (2003). La fabrication du papier, Du bois jusqu'au papier couché. *Edition : Europe SA*. Brussels. Pp16.

Schnell, A., Steel, P., Melcer, H., Hodson, P.V., & Carey, J.H. (2000). Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents: II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish. *Water Resource b*;34(2):501–9

Shen, Z.M., Yang, J., Hu, X.F., Lei, Y.M., Ji, X.L., Jia, J.P., Wang, W.H. (2005). Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode, *Environmental science technology*. 39 .1819–1826.

T

Tambosi, J.L., DiDomenico, M., Schirmer W.N., Jose H.J., & Moreira, R. (2006). Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and biotechnology*. 81, 1426-1432.

Temmink, H., & Grolle, K. (2005). Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater. *Bioresource Technology*, 96, p. 1683-1689.

Tezcan, U., Ogutveren, U.U.B., & Koparal, A.S. (2007). Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminium electrode. *Journal of environmental Management* 90 (2009). 428-433.

Thakur, I.S., (2004). Screening and identification of microbial strains for removal of colour and adsorbable organic halogens in pulp and paper mill effluent. *Proceedings of Biochemistry* 39 (11), 1693–1699.

Tir, M., Moulai-Mostefa, N. (2008). Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials B* 158: 107-115.

Tsouri C., DePaoli D W., Shor J T., Hu M Z-C., & Ying T-Y. (2001). Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles. *Colloids Surface ; A : Physicochemical Engineering Aspects* 177 : 223- 233.

U

Ugurlu, M., Gurses, A., Dogar, C., Yalcin, M. (2007). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation, *Journal of Environment Management*. 22 . 52–61.

V

Vass, K.K., Mukopadhyay, M.K., Mishra , K., & Joshi, H.C. (1996). Respiratory stresses in fishes exposed to paper and pulp wastewater. *Environ Ecol*;14(4):895– 7.

Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., & Gjessing, E.T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Research* 18. 1355-1360.

W

Wang, B., Kong, W., & Ma, H. (2007). Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode, *Journal of Hazardous Materials B* 146 (2007) 295–301.

Warnier, L. (2007). Application de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles. Thèse de doctorat en science appliqué. Université catholique de Louvain. p :328.

Y

Yldiz Y. S., Kopora, A. S. I, Keskinler, B. (2007). Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, *in press*.

Yousuf, M.A., Schennach, R., Parga, J.R. & Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications, *Journal of Hazardous Materials B* B84, pp.29–41.

Z

Zaied, M., Bellakhal, N.(2009). Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials B* 163 . 995–1000

Zhu, B., Clifford, D.A., & Chellam, S. (2005). Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pre-treatment for enhanced virus removal using microfiltration, *Water Research* 39 . 3098-3108.

Zongo, I. (2009). Etude expérimentale et théorique du procédé d'EC: Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Lorraine.INP: NANCY. P.224.

Zongo, I., Maiga, A.H., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J.P., Paternotte, G., & Lapique, F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes compared variation of COD levels, turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials B* 169 . 70-76.

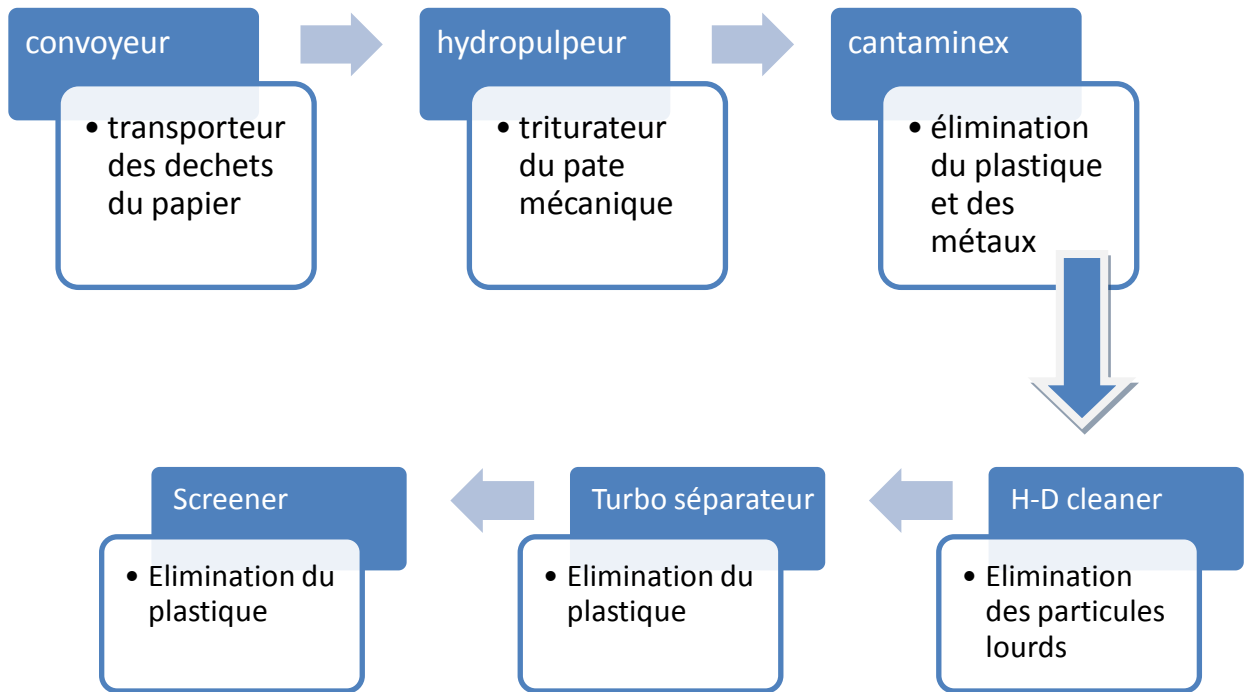
Zuo, Q., Chen, X., Li, W., & Chen, G. (2008).- Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water, *Journal of Hazardous Materials* 159 452-457.

ANNEXES

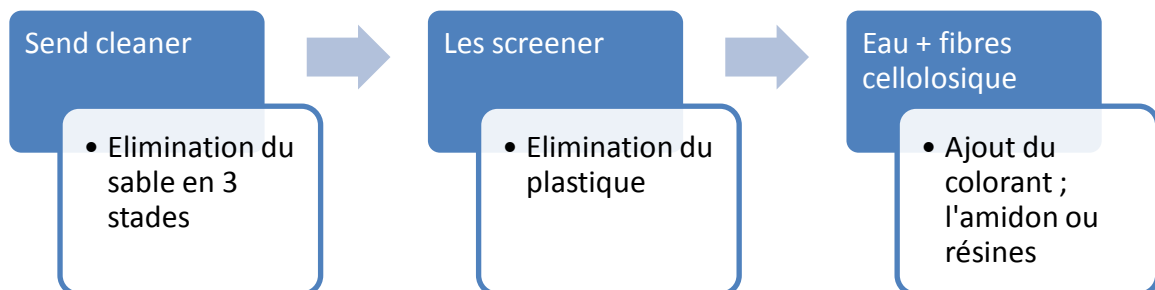
Annexe I.

I.1. La chaîne de fabrication : préparation de la pâte

Phase 1. Elimination du métal et du plastique ; préparation de la pate mécanique



Phase 2. Elimination du sable et du plastique ; préparation de la pâte chimique



I.2. Table de formation

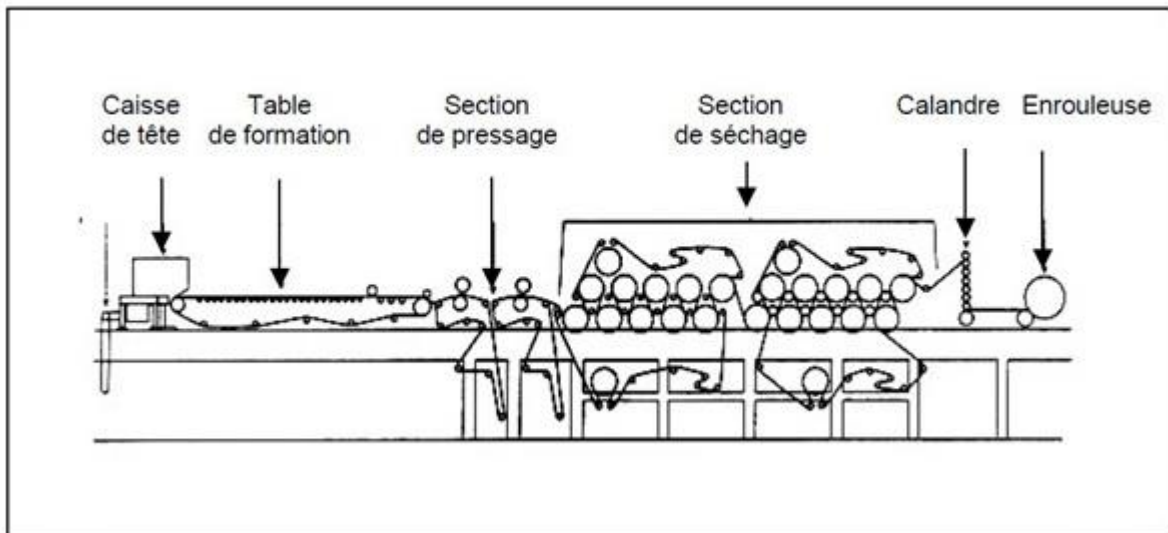


Figure A.1. ligne de production de papier équipée d'une machine de type Fourdrinier

I.2.1. Section de pressage et de séchage

Lorsqu'elle sort de la table de formation, la galette a déjà acquis 20 % de consistance : elle est considérée comme une feuille humide de faible résistance.

Cette étape favorise les liaisons inter-fibres, permet de modifier les propriétés de surface de la feuille et de sécher la feuille jusqu'à atteindre environ 94-97 % de solides. L'humidité finale de la bobine doit être contrôlée car si le papier est trop sec il devient fragile.

La figure 4.3.19. Représente le profil de drainage d'une machine Fourdrinier

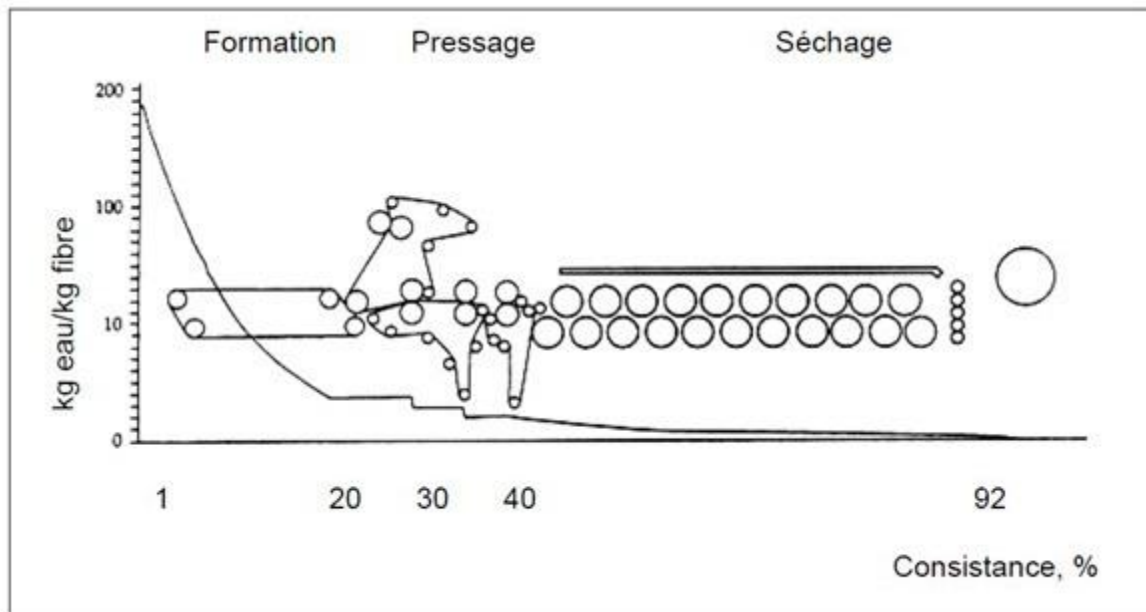


Figure A.2. profil de drainage d'une machine fourdrinier.

I.3. Les type des papiers fabriqués

Tableau A.1. Papier fabriqué aux Papeteries LINER

papier fabriqué	Source (déchet papier)	Grammage	Machine	Produits ajoutés
Fleuting de base	Ancien papier (OCC)	95 à 100g/m ²	BOTTOM	sans amidon, d'une couleur marron
Fleuting HPF	Ancien papier des déchets carton	140 à 145 g/m ² .	BOTTOM	Amidon à 20% (200kg/m ³) et CMT (colorant marron) à 20%.
Test liner brun	Déchets Carton (bottom) kraft (top play)	130g/m ²	BOTTOM TOP PLAY	Colorant brun à 50%
White top test liner (WTTL)	Déchets Carton (BOTTOM) Déchets blancs (TOP PLAY)	130g/m ²	BOTTOM TOP PLAY	/
Test liner coller	Déchet carton (BOTTOM)	130g/m ²	BOTTOM	-Résine : en sac (solide) ou en AWC(liquide blanc) - sulfate d'alumine.

NB. Avant que la pâte entre dans le BOTTOM il y a l'ajout de l'iode pour papier blanc et l'ajout du NAOH pour carton.

Annexe II.

II.1. Les normes des rejets liquides

Selon le Journal Officiel De La République Algérienne N° 26 du 23 avril 2006.

Tableau A.2. Présente des normes générale des rejets liquides.

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40

II.2. Présentation des courbes d'étalonnages

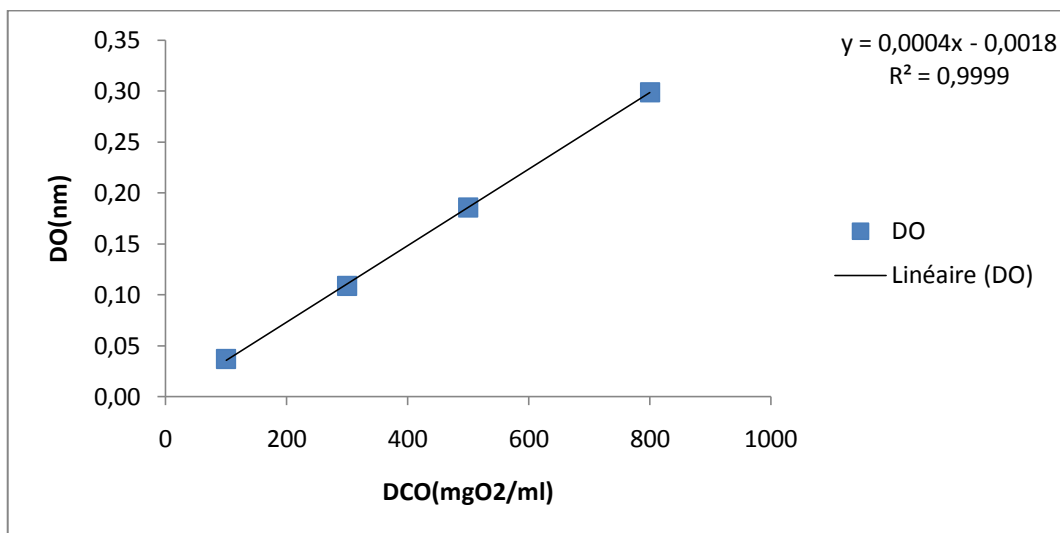


Figure A.3. Courbe d'étalonnage de la DCO.

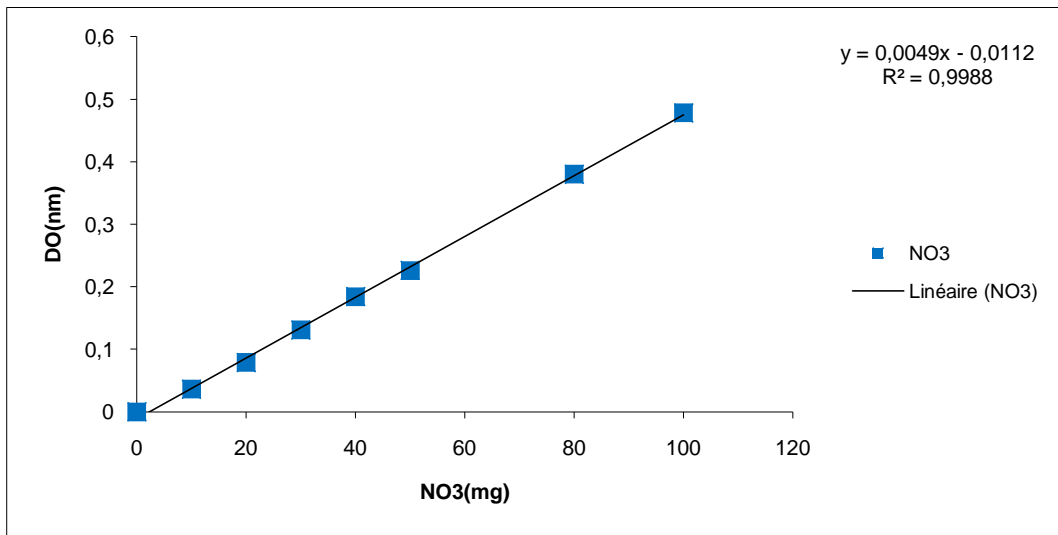


Figure A.4. Courbe d'étalonnage de nitrate

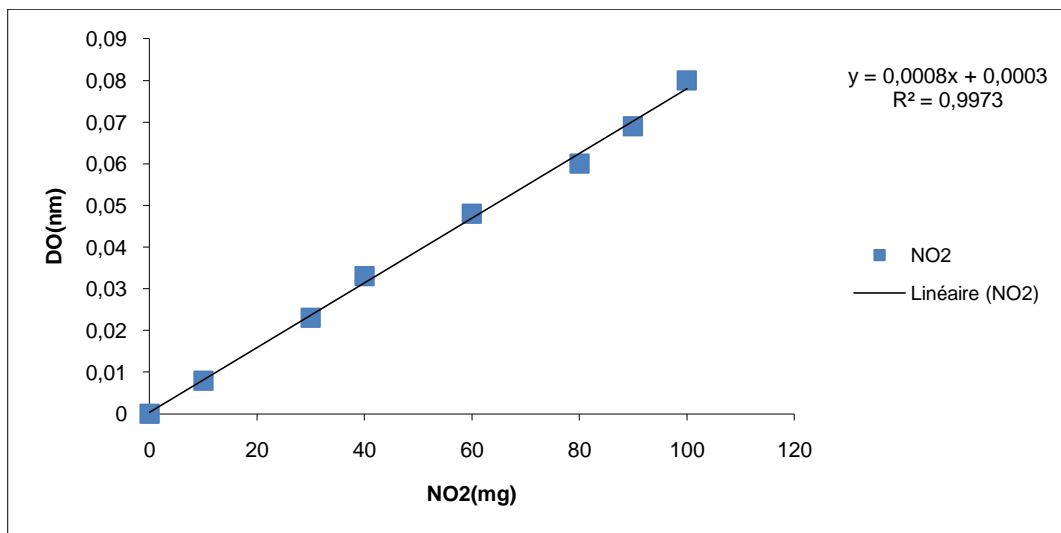


Figure A.5. Courbe d'étalonnage nitrite

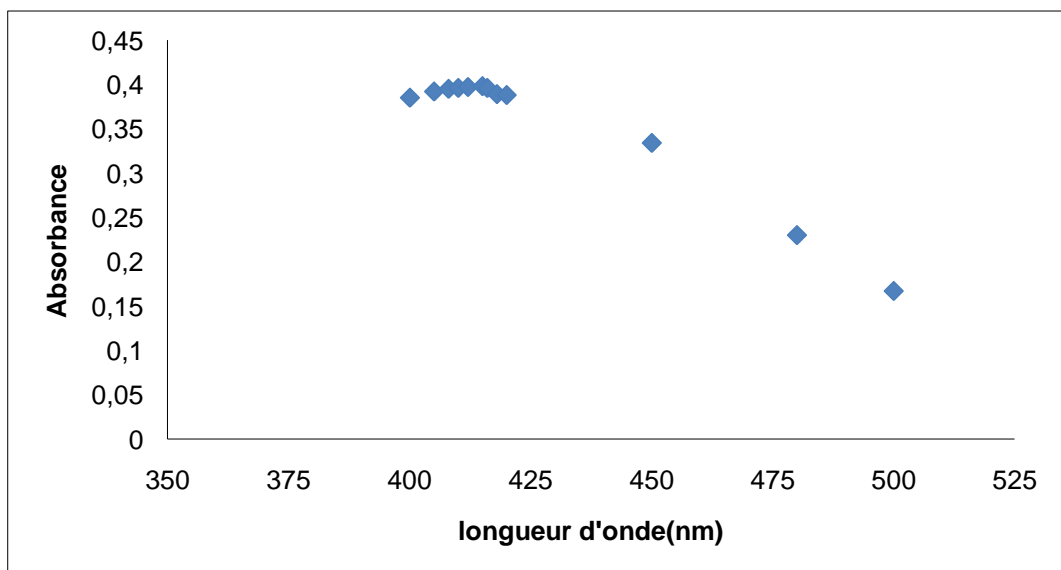


Figure A.6. Détermination de la longueur d'onde de l'absorbance maximum de la couleur

Annexe III.

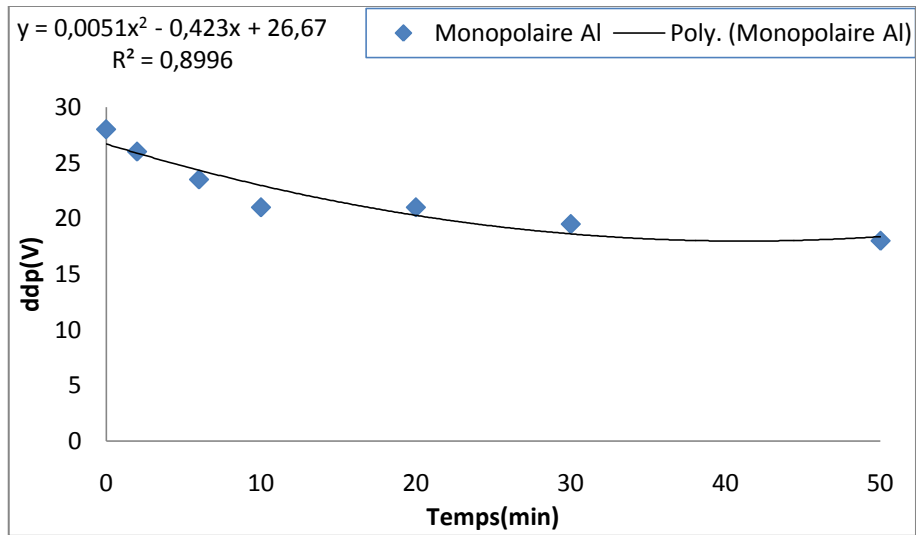


Figure A.7. Différence de potentiel en fonction du temps (Monopolaire Al, effluent réel).

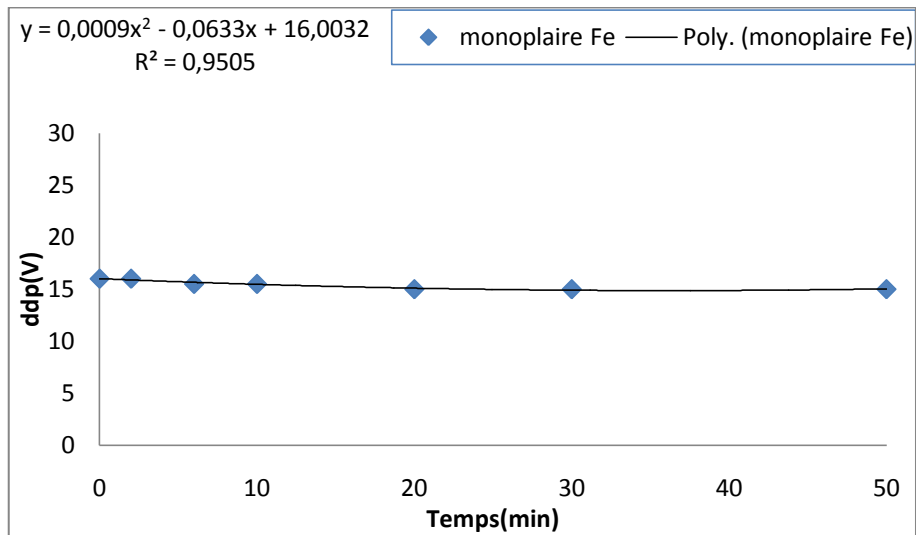


Figure A.8. Différence de potentiel en fonction du temps (Monopolaire Fe, effluent réel).

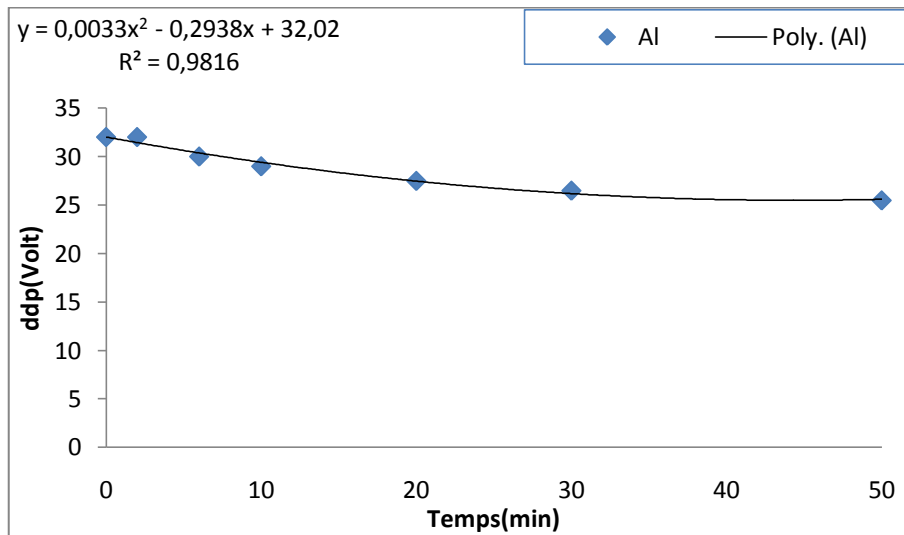


Figure A.9. Différence de potentiel en fonction du temps (Bipolaire Al, effluent réel).

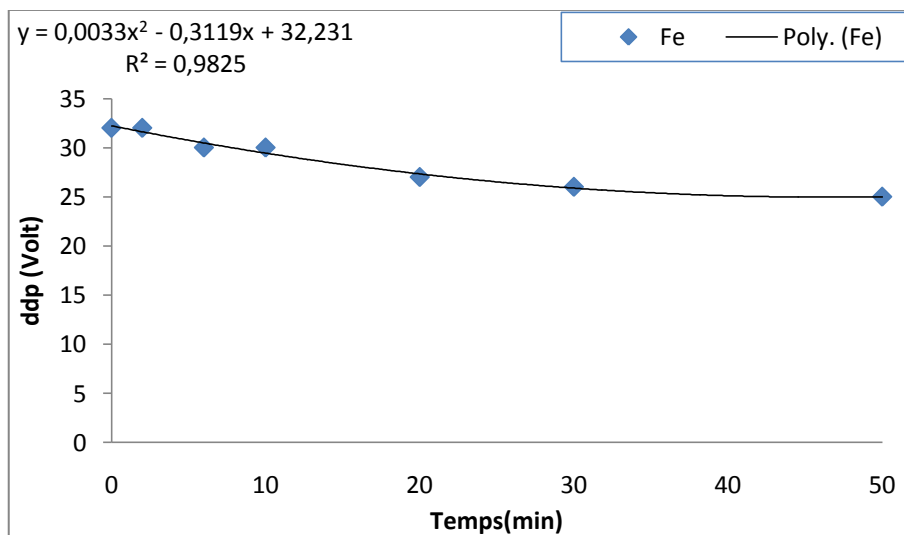


Figure A.10. Différence de potentiel en fonction du temps (Bipolaire Fe, effluent réel).

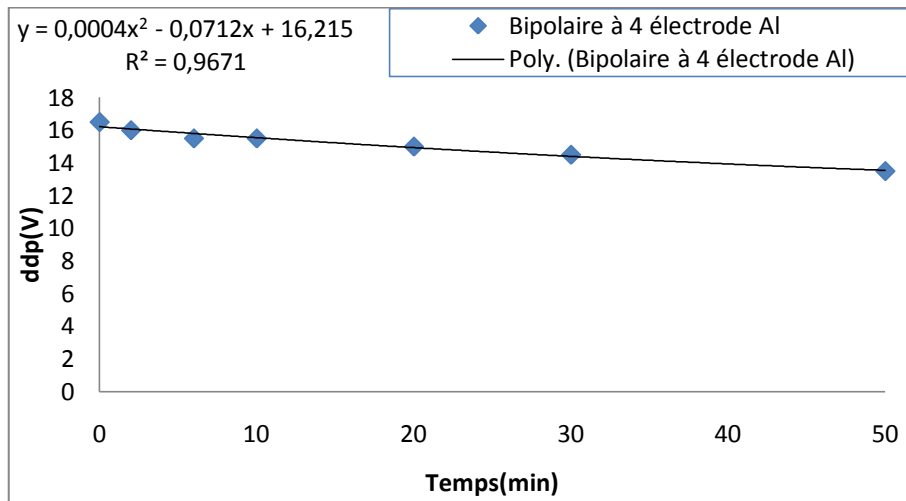


Figure A.11. Différence de potentiel en fonction du temps (Bipolaire Fe, effluent synthétique).

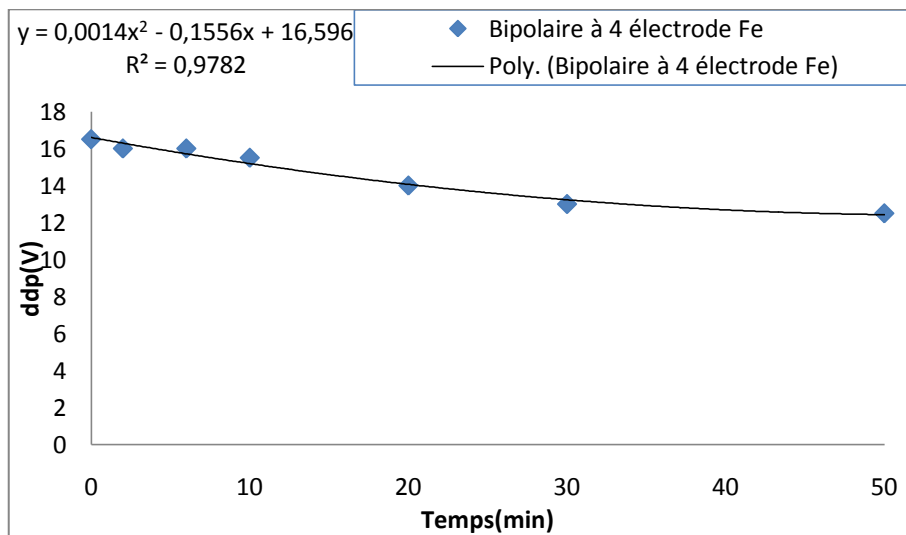


Figure A.12. Différence de potentiel en fonction du temps (Bipolaire Fe, effluent synthétique).

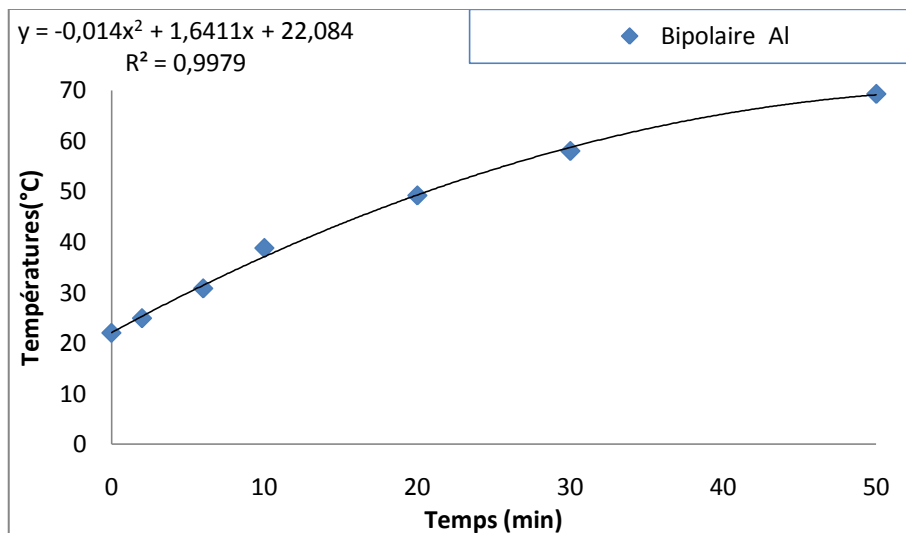


Figure A.13. Température en fonction du temps (Bipolaire Al, effluent réel).

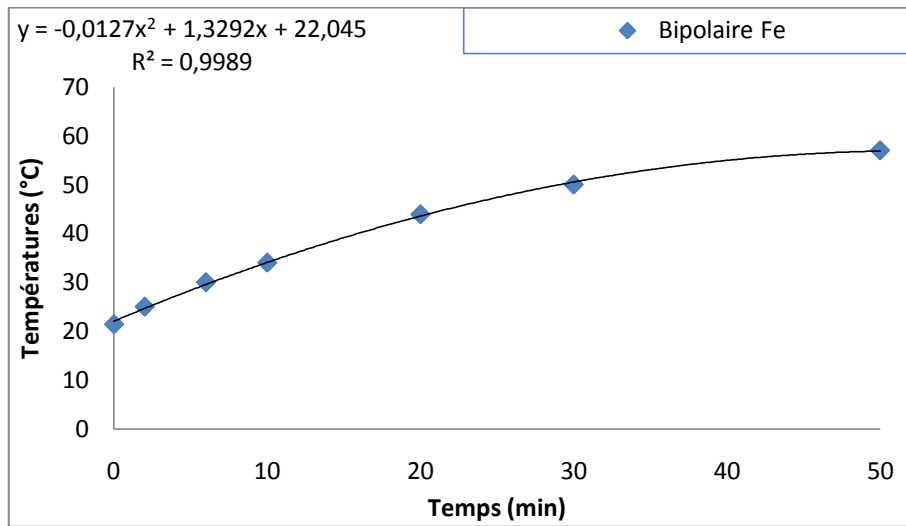


Figure A.14.Température en fonction du temps (Bipolaire Fe, effluent réel).

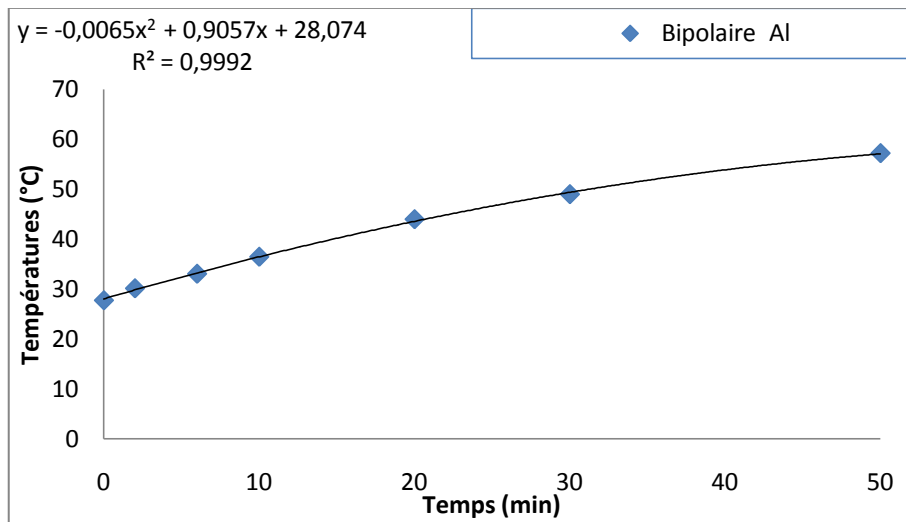


Figure A.15.Température en fonction du temps (Bipolaire Al, eau synthétique).

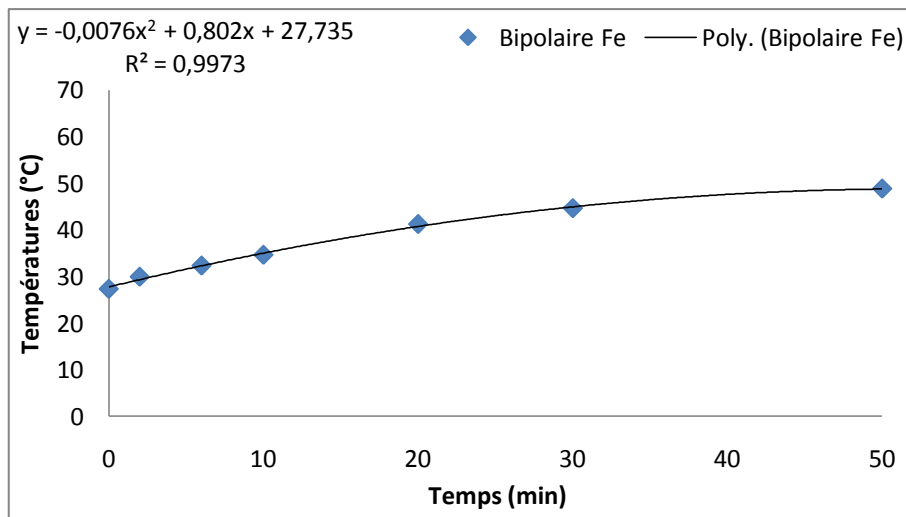


Figure A.16.Température en fonction du temps (Bipolaire Fe, eau synthétique).

Annexe VI.

Les résultats des quantités d'énergies sont mentionnées aux tableaux suivants, elles correspondent au temps de traitement : 0, 2, 6, 10, 20, 30, 50 minutes.

Tableau. A.3. Résultats des quantités d'énergie dans le cas de l'effluent.

		Effluents (Joule)				
		Q _{él}	Q _j	Q _{él} -Q _j	(Q _j /Q _{él})*100	(Q _{él} -Q _j)/Q _é *100
		-	-	-	-	-
Bipolaire Al		5763	1542	4220	27	73
		11520	3096	8424	27	73
		11513	3111	8402	27	73
		28752	7845	20907	27	73
		28709	7940	20769	28	72
		57287	16163	41124	28	72
		-	-	-	-	-
Bipolaire Fe		5800	1539	4261	27	73
		11595	3088	8507	27	73
		11588	3100	8488	27	73
		28937	7804	21133	27	73
		28891	7881	21010	27	73
		57643	15991	41652	28	72

Tableau. A.4. Résultats des quantités d'énergie dans le cas de l'eau synthétisé.

		Synthétique (Joule)				
		Q _{él}	Q _j	Q _{él} -Q _j	(Q _j /Q _{él})*100	(Q _{él} -Q _j)/Q _é *100
		-	-	-	-	-
Bipolaire Al		2918	1959	959	67	33
		5836	3925	1911	67	33
		5834	3934	1900	67	33
		14578	9871	4707	68	32
		14567	9923	4644	68	32
		29102	20003	9099	69	31
		-	-	-	-	-
Bipolaire Fe		2986	1936	1050	65	35
		5969	3877	2092	65	35
		5965	3884	2081	65	35
		14896	9743	5153	65	35
		14873	9789	5084	66	34
		29676	19717	9959	66	34