

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2020

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

Traitement des eaux résiduaires de Laiterie par Electrocoagulation et Couplage en mode dynamique

Présentée par: M^{me} Eulmi Amina

Devant le jury composé de :

Mr. DELIMI Rachid	Président	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. HAZOURLI Sabir	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. SEHILI Tahar	Examineur	Professeur	Université Mentouri Constantine-1-
Mr. GHORAB M. Fouzi	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba

Au meilleur des pères RACHID

A ma très chère maman FELLA

Pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donné beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux difficultés et problèmes de la vie... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont faits avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A ma très Chère sœur AYA

A mes très chers frères BRAHIM et ISHAK

A mon cher mari MOHAMED

A mes ENFANTS ALAE et YAHYIA

A ma nièce SIDRA LINA

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux que j'ai oublié, merci !

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels** de l'université de Badji Mokhtar- Annaba, sous la direction de monsieur le professeur **Sabir HAZOURLI** que je tiens à remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui ai reconnaissant d'avoir bénéficié de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, sa disponibilité (y compris les week-ends !) et sa confiance qui sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Il a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, et critique. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur **DELIMI Rachid** qui a bien accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et remerciements à Monsieur le Professeur **SEHILI Tahar** de l'Université Mentouri-Constantine d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour son déplacement à Annaba.

Je tiens à exprimer aussi mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **GHORAB M^{ed} Fouzi** de l'Université de Badji-Mokhtar annaba pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. pour leurs gentilles et courtoisies à mon égard.

Mes remerciements spéciaux vont également à Sana, Fatima, Samia, Hanene, Lamia, Karima, Assia, Abla, Samira, Rahma, Marwa, Wafa, Hadjer, Kotbia et Zahia.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations et Symboles

Introduction générale 1

Références bibliographiques 5

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES EAUX RESIDUAIRES DE LAITERIE

I.1. Introduction 6

I.2. Origine de la pollution des eaux de laiterie 6

I.3. Polluants des eaux de laiterie 7

I.4. Paramètres de caractérisation de la pollution 7

I.4.1. Paramètres organoleptiques 7

I.4.1.1. Couleur 8

I.4.1.2. Odeur 8

I.4.1.3. La turbidité 8

I.4.2. Paramètres physico-chimiques 8

I.4.2.1. Température 8

I.4.2.2. Potentiel d'hydrogène « pH » 9

I.4.2.3. La Conductivité 9

I.4.2.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO) 9

I.4.2.5. Demande Biochimique en Oxygène (DBO) 10

I.4.2.6. Matières en suspension (MES) 10

I.4.3. Paramètres indésirables 11

I.4.3.1. Hydrocarbures 11

I.4.3.2. Chlorures et sulfates en solution 11

I.4.3.3. Les nitrates 11

12

I.4.4. Paramètres toxiques	
I.4.5. Paramètres microbiologiques	12
• Virus	12
• Les streptocoques fécaux et Enterococcus	12
• Les bactéries coliformes	13
I.5. Impact de la pollution des eaux de laiterie sur l'environnement	13
I.6. Aspect réglementaire	14
I.7. Conclusion	15
Références bibliographiques	16

CHAPITRE II. TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES DE LAITERIE

II.1. Introduction	19
II.2. Traitements Biologiques	19
II.2.1. Les procédés biologiques aérobies	20
II.2.2. Les procédés biologiques anaérobies	20
II.3. Bref aperçu sur les traitements physico-chimiques utilisés	20
II.3.1. Traitement d'Electrocoagulation	21
II.3.1.1. Introduction	21
II.3.1.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation	21
II.3.1.3. Principe de l'électrocoagulation	22
II.3.1.4. Différentes réactions aux électrodes et diagrammes pH (Al, Fer)	24
II.3.1.5. Différents réacteurs et modes de circulation utilisés dans le procédé d'électrocoagulation	27
II.3.1.6. Différents modes de connexions électriques	27
II.3.1.7. Lois régissant l'électrolyse (seconde loi de Faraday)	29
II.3.1.8. Rendement de Faraday et rendement énergétique	29
II.3.1.9. Energie consommée	30
II.3.2.0. Application de l'électrocoagulation	31
II.3.2.1. Avantages et inconvénients	32
II.3.2. Traitement par Adsorption	34
II.3.2.1. Définition de l'adsorption	34
II.3.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	35

II.3.2.3. Adsorption physique (ou physisorption)	35
II.3.2.4. Description du mécanisme d'adsorption	36
II.3.2.5. Isothermes d'adsorption	37
II.3.2.6. Modélisation de l'adsorption	39
II.3.2.6.1. Isotherme de Langmuir	39
II.3.2.6.2. Isotherme de Freundlich	40
II.3.2.7 Matériaux adsorbants	41
II.3.2.7.1. Matériaux classiques (conventionnels)	42
• Le Charbon actif	42
• Zéolithes	43
• Les argiles	44
II.3.2.7.2. Bioadsorbant	46
II.3.3. Les procédés d'oxydation avancée	47
II.3.4. Traitements couplés avec l'EC	48
II .4. Conclusion	50
Références Bibliographiques	51

CHAPITRE III. Matériels et méthodes

III.1. Echantillonnage et paramètres analysés	65
III.2. Procédure expérimentale	65
III.2.1. Réacteur d'EC et procédure expérimentale	65
III.2.2. Expériences d'adsorption	67
III.2.3. Expériences d'oxydation avancée	67
III.2.4. Expériences de couplage	68
Références bibliographiques	69

Chapitre IV. Résultats et Discussion

IV.1 .Introduction	70
IV.2. Caractérisation de l'eau résiduaire de laiterie	70
IV.3. Résultats du traitement d'EC des eaux résiduaires de laiterie	72
IV.3.1. Effet de la densité de courant et du temps de réaction	72

IV.3.2. Effet de débit	74
IV.3.3. Effet de la turbidité initiale	75
IV.3.4. Effet du pH	77
IV.3.5. Effet d'agitation du réacteur d'EC sur l'efficacité du traitement	79
IV.3.6. Effet de l'utilisation répétée des électrodes sur l'efficacité du traitement	81
IV.3.7. Influence du matériau d'électrode sur l'efficacité de traitement d'EC	83
IV.4. Résultats du traitement d'adsorption des eaux résiduaires de laiterie	85
IV.4.1. Adsorption sur CAG	85
IV.4.1.1. Effet de la concentration de l'adsorbant	86
IV.4.1.2. Effet de la turbidité initiale	88
IV.4.2. Adsorption sur noyau de datte	89
IV.4.2.1. Effet de la concentration de l'adsorbant	89
IV.4.2.2. Effet de la turbidité initiale	91
IV.4.3. Adsorption sur la diatomite	92
IV.4.3.1. Effet de la concentration de l'adsorbant	92
IV.4.3.2. Effet de la turbidité initiale	93
IV.4.4. Résultats comparatives de l'adsorption des eaux de laiterie sur différents matériaux	95
IV.4.5. Cinétique de digestion de matière organique	96
IV.5. Résultats du traitement d'Oxydation avancé des eaux résiduaires de laiterie	98
IV.5. 1. Résultats de l'oxydation chimique des eaux résiduaires de laiterie par H ₂ O ₂ et K ₂ S ₂ O ₈	98
IV.5.2. Résultats d'EC/Fenton	101
IV.5.2.1. EC/Fenton et effet du pH en présence et absence de H ₂ O ₂	101
IV.5.2.2. EC/Fenton et effet de la surface active de l'électrode en présence et absence de H ₂ O ₂	103
IV.6. Résultats du traitement par couplage EC/Adsorption	107
IV.6.1. Couplage EC/adsorption (CAG dans le réacteur EC)	107
IV.6.2. Adsorption sur CAG dans le réacteur suivi par EC	108
IV.6.3. Adsorption Batch sur CAG suivi par EC	110
IV.6.4. EC suivi par adsorption en batch sur CAG	111

IV.6.5. EC suivi par adsorption en dynamique sur CAG	112
IV.6.6. Mécanismes	115
IV.6.7. Cout opérationnel du couplage EC/ adsorption sur CAG	117
Références bibliographiques	118
Conclusion générale	124
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Publication	

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma de principe de l'électrocoagulation	23
Figure II. 2	Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC	24
Figure II.3	Répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH	25
Figure II.4	Répartition des espèces hydrolysées du Fer en fonction du pH	26
Figure II.5	Les différents modes de fonctionnement envisageables pour une cellule d'EC et les circuits électriques associés	28
Figure II.6	Mécanisme de transfert de matière de l'adsorbat vers l'adsorbant	37
Figure II.7	Classification des isothermes d'adsorption	38
Figure II.8	Quelques structures des zéolites	43
Figure II.9	Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches	44
Figure II.10	Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires.	45
Chapitre III		
Figure III.1	Montage d'EC et photo correspondante	66
Figure III.2	Equipement employé EC/adsorption sur CAG	68
Chapitre V		
Figure IV.1	Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité de l'EC	73
Figure IV.2	Effet du débit sur l'efficacité de traitement de la DCO(a). Effet du débit sur l'efficacité de traitement de la turbidité(b)	74 75
Figure IV.3	Effet de la turbidité initiale sur l'efficacité de traitement de la DCO(a) et de la turbidité (b).	76

Figure IV.4	Effet du pH sur l'efficacité de traitement de la DCO(a) et de la turbidité (b).	78
FigureIV.5	Résultats de l'effet de l'agitation du réacteur d'EC sur l'efficacité du traitement De la DCO (a) et de la turbidité (b)	80
FigureIV.6	Résultats de l'effet de l'utilisation répétée (a) et perte de masse à l'Anode sacrificielle (b) sur l'efficacité du traitement	82
Figure IV.7	Evolution de l'abattement de la DCO(a) en fonction de la nature des électrodes	84
Figure IV.7	Evolution de l'abattement de la turbidité (b) en fonction de la nature des électrodes	85
Figure IV.8	Résultats de l'effet de la concentration de l'adsorbant (CAG) sur le traitement de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	87
Figure IV.9	Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.	88
Figure IV.9	Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	89
Figure IV.10	Résultats de l'effet de la concentration de l'adsorbant(N.D) sur l'efficacité de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	90
Figure IV.11	Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité de traitement de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	91
Figure IV.12	Résultats de l'effet de la concentration de DT sur l'efficacité de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.	92
Figure IV.12	Résultats de l'effet de la concentration de DT sur l'efficacité de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	93
Figure IV.13	Résultats de l'effet de la turbidité initiale de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.	94
Figure IV.14	Résultats comparatives de l'adsorption des eaux de laiterie de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.	95

Figure IV.14	Résultats comparatives de l'adsorption des eaux de laiterie de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie	96
Figure IV. 15	Effet du temps de dégradation de la matière organique sur la mesure de la DCO en utilisant (a) CAG (b) ND	97
Figure IV.16	Effets de la concentration (a) et de la température (b) sur l'oxydation des eaux de laiterie par H ₂ O ₂	99
Figure IV.17	Effets de la concentration (a) et de la température (b) sur l'oxydation des eaux de laiterie par K ₂ S ₂ O ₈ .	100
Figure IV.18	Effet du pH en présence et absence de H ₂ O ₂	102
Figure IV.19	Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H ₂ O ₂ à pH=7 (a) Turbidité	103
Figure IV.19	Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H ₂ O ₂ à pH=7 (b) DCO	104
FigureIV.20	Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H ₂ O ₂ à pH=3 sur le traitement de la turbidité (a)	104
FigureIV.20	Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H ₂ O ₂ à pH=3 sur le traitement de la DCO (b).	105
Figure IV.21	Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en présence de H ₂ O ₂ à pH=3 sur le traitement de la turbidité (a) et la DCO (b).	106
FigureIV.22	Effet du couplage EC/adsorption sur CAG dans le réacteur pour le traitement de la DCO (a)	107
FigureIV.22	Effet du couplage EC/adsorption sur CAG dans le réacteur pour le traitement de la turbidité (b).	108
Figure IV23	Effet du couplage adsorption sur CAG suivi par EC dans le réacteur pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).	109

Figure IV.24	Effet d'adsorption batch sur CAG suivi par EC pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).	110
FigureIV.25	Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption batch sur CAG pour traiter la DCO (a)	111
FigureIV.25	Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption batch sur CAG pour traiter la turbidité (b).	112
FigureIV.26	Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption sur colonne de CAG pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).	114
FigureIV.27	Représentation des mécanismes impliqués dans le traitement combiné EC/ adsorption CAG	116

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industriels	14
Chapitre II		
Tableau II.1	Quelques applications du procédé d'EC	31
Tableau II.2	Comparaison entre l'adsorption physique et chimique	35
Tableau II.3	Quelques applications récentes de biomatériaux en traitement des eaux	47
Tableau II.4	Différents procédés d'oxydation avancée	48
Tableau II.5	Récentes études de couplage de l'EC avec d'autres techniques en traitement des eaux.	49
Chapitre VI		
Tableau IV.1	Variations extrêmes sur 4 jours d'analyses de quelques paramètres de pollution des eaux résiduaires de laiterie	71
Tableau IV.2	Analyse des eaux résiduaires de laiterie avant et après un traitement combiné EC/Adsorption CAG.	113

ABREVIATION ET SYMBOLE

DBO : demande biologique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

NTU : unités néphélométriques

S/m : siemens par mètre

$\mu\text{S}/\text{cm}$: micro-siemens par centimètre

STEP : station d'épuration

MES : matières en suspension

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

HAM : hydrocarbures aromatiques monocycliques

C.E.E : normes de la Communauté Européenne

O.M.S : l'Organisation Mondiale de la Santé

J.O.R.A : Journal officiel République Algérienne

C.M.A : Concentration Maximale Admissible

EC : Electrocoagulation

m : masse du métal dissout ou du gaz formé à l'électrode (g)

I : intensité imposée (A)

t : durée de l'électrolyse(s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g mol^{-1})

F : constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$)

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

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e_0 : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

A : l'espèce oxydante

P : l'espèce réductrice produite

n_e : étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

Q_0 : La quantité d'électricité

$I \text{ théorique} \times t$: la quantité d'électricité nécessaire pour produire v_p mole de P

$I \times t$: la quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse

R_E : Le rendement énergétique

R_F : Le rendement en courant ou rendement de Faraday

$I_{théorique} \times E_{eq}$: l'énergie minimale nécessaire pour produire n_p moles de P

$I_{Consommée} \times E_{app}$: l'énergie réellement consommée pendant l'électrolyse

E_{eq} : potentiel d'équilibre et $E_{eq} = E_0$ (anode) – E_0 (cathode)

E_{app} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur

R_T : le rendement en tension

E : énergie consommée (kWh/m^3)

U : tension d'électrolyse (V)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

V : volume de l'effluent traité (m^3).

C_e : la concentration dans la phase liquide à l'équilibre

q_e : la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

S : Sigmoide

L : Langmuir

H : Haute affinité

C : partition Constante

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g^{-1}),

q^0 : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg. g^{-1}),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L^{-1}),

K_L : constante de Langmuir

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g^{-1}),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L^{-1}),

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption

K_d : coefficient de distribution (L kg^{-1})

Θ : le taux de recouvrement

T : les couches tétraédriques

O : les couches octaédriques

d : distance basale

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

TSS : total solide suspension

TS : total solide

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La forte croissance urbaine associée à l'évolution des activités industrielles et agricoles ont augmenté les besoins en eau, entraînant une production de plus en plus importante d'eaux usées. Ces eaux, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives (Deronzier et Choubert, 2004). A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leurs impacts sur la faune et la flore sont néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve l'agro-alimentaire notamment les laiteries industrielles. En effet, l'industrie laitière, comme toutes les industries agro-alimentaires, consomme énormément d'eau pour la production du lait et de ses dérivés (Mostafapour et al, 2015). De plus, elle génère d'importants volumes d'eaux résiduaires avec une charge essentiellement organique (Shivayogimath et Naik, 2014). Ces eaux si elles ne sont pas traitées, ont pour conséquence de réduire l'oxygène de l'eau et de provoquer une eutrophisation possible des milieux récepteurs (eaux de surface et de mer) (Bharati et al, 2013). Compte tenu de la composition et du degré de pollution élevé de ces eaux résiduaires, beaucoup d'auteurs préconisent des traitements biologiques en aérobie ou anaérobie (Moletta et Torrijos, 1999). Les difficultés économiques de beaucoup de pays, rendent difficile l'application de filières performantes de traitement dont les coûts d'investissement et de fonctionnement sont élevés. C'est la raison pour laquelle, un prétraitement de clarification physicochimique adapté, peut répondre aux exigences économiques de traitement, tout en préservant les critères et normes de rejets industriels.

INTRODUCTION GENERALE

A cet effet, il a été opté de clarifier les eaux résiduaires d'une laiterie locale, par combinaison de l'électrocoagulation en continu (EC), avec l'adsorption dans une colonne remplie de charbon actif en grains (CAG). Ce type de couplage est utilisé pour la première fois avec des eaux résiduaires, en traitement continu et dans les conditions étudiées. Cependant, d'autres types de couplages de ces eaux, ont été rapportés sur la coagulation chimique/Fenton (Mostafapour et al, 2015), anaerobic filter-sequencing batch reactor systems (Garrido et al, 2001) et l'EC combinée à l'électro-oxydation (Chakchouk et al, 2017) etc. L'EC fonctionne sur le principe de l'anode sacrificielle (Aluminium ou fer), où le métal servant à la coagulation, est généré lors de l'application d'une densité électrique adéquate. La présence de substances organiques et ou métalliques dans l'eau à traiter, peut provoquer la formation de floccs décantables, d'où la clarification (Chen G, 2004). Bien que ce procédé soit connu depuis longtemps, néanmoins il reste très sollicité dans beaucoup d'activités industrielles, médicales et autres (Koby et al, 2007). L'intérêt porté à cette technologie est lié à sa facilité d'emploi, son efficacité, son faible cout opérationnel, ainsi que sa faible nuisance à l'environnement en comparaison avec d'autres techniques (Dermouchi et al, 2015). Pour la technique d'adsorption, elle repose sur le principe de l'emploi d'un matériau adsorbant, ayant la capacité de réduire ou d'éliminer complètement des substances organiques et ou métalliques de l'eau à traiter. L'efficacité du procédé, est fonction de la structure et la texture du matériau choisi, ainsi que des conditions opératoires de filtration. Le couplage de ces deux techniques de traitement par EC et de filtration sur CAG, nous avons étudié, pour atteindre le maximum de clarification et de réduction de la matière organique. L'efficacité du traitement a été évaluée, en étudiant l'influence de certains paramètres opératoires importants, relatifs à chacun des procédés choisis. Pour l'EC en réacteur continu avec des électrodes en Aluminium, il a été étudié les influences de la densité de courant, le pH initial de l'effluent, le débit etc. Pour la filtration sur colonne de CAG, nous avons essayé : la masse de matériau, et la turbidité initiale. Il est à noter que d'autres techniques de traitement comme l'électro-oxydation en présence de H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations et pH, l'électrocoagulation /fenton à différentes surfaces actives en fer, ont été testées aussi afin de constater une amélioration possible du traitement d'EC.

INTRODUCTION GENERALE

L'optimisation des techniques de traitement, a été réalisée sur la base du taux de réduction de la turbidité et de la DCO initiales de l'eau résiduaire étudiée. Le choix de ces deux paramètres, a été opté en raison de leurs représentativités de la clarification pour la turbidité et de la charge polluante organique de l'eau pour la DCO. D'autres paramètres comme la DBO₅, les graisses et le phosphore, ont été contrôlés ponctuellement avant et après les traitements choisis.

Le premier chapitre présente des généralités sur les eaux résiduaires de laiterie. Le second donne un aperçu sur les procédés de traitement des eaux résiduaires de laiterie utilisés. Le troisième est destiné à la présentation du matériel et méthodes employés. Le -dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions avec des calculs de coût opérationnel et une proposition de mécanisme expliquant les différentes interactions et phénomènes intervenants dans ce couplage EC/adsorption CAG. Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés avec des perspectives sur la thématique.

INTRODUCTION GENERALE

Références bibliographiques

B

Bharati S.S., Shinkar N.P. (2013). Dairy industry wastewaters sources, characteristic&its effets on environment, International Journal of Current Engineering and Technology (3), p. 1611-1615.

C

Chakchouk I., Elloumi N., Belaid C., Seddi S. M, Chaari L., Kallel M. (2017). A Combined Electrocoagulation–Electrooxidation Treatment for Dairy Wastewater. Journal of Chemical Engineering 34, p. 109–17.

Chen G. (2004). Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Separation and Purification Technology 38, p. 11–41.

D

Dermouchi A., Bencheikh L. M., Arris S., Nedeff V., Barsan N.(2015). Aspects Regarding the Electrocoagulation Applications inthe Water and Wastewater Treatment. Journal of Engineering Studies and Research 21, p. 26–33.

Deronzier G., Choubert J. M. (2004). Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.

G

Garrido J. M., Omil F., Arrojo B., Mendez R., Lema J. M. (2001). Carbon and Nitrogen Removal from a Wastewater of an Industrial Dairy Laboratory with a Coupled Anaerobic Filter-Sequencing Batch Reactor Systems. Water Science and Technology 43, p. 249–56.

K

Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M. (2007).Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. Journal of Hazardous Materials 148, p. 311–318.

INTRODUCTION GENERALE



Moletta R., Torrijos M. (1999). Technique de l'Ingénieur ; impact environnemental de la filière laitière. Article F 1500, p. 1-9.

Mostafapour F. K., Bazrafshan E., Balarak D., Tahsini M. J. (2015). Survey Efficiency of Dairy Wastewater Treatment by Combined Chemical Coagulation and Fenton Oxidation Process. Scientific Journal of Environmental Sciences 7, p.159–66.



Shivayogimath C.B., Naik V.R. (2014). Treatment of dairy industry wastewater using Electrocoagulation technique. International Journal of Engineering Research &Technology 3, p. 971–974.

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

**CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES
EAUX RESIDUAIRES**

I-Généralités sur les eaux résiduaires de laiterie

I.1. Introduction

L'eau résiduaire de laiterie provient de l'ensemble des activités industrielles (production de produits laitiers, nettoyage et désinfection etc.). Cette eau diffère des autres types d'eaux résiduaires domestiques ou agricoles par la composition essentiellement (matières organiques, minérales) (Mostafapour et al, 2015). Pour l'industrie laitière, elle utilise énormément d'eau pour la fabrication du lait et de ses dérivés ainsi que pour le nettoyage et la désinfection (Demirel et al, 2005 ; Hazourli et al, 2007). Ces rejets liquides sont caractérisées par une charge polluante organique ce qui produit des demandes biologique en oxygène (DBO) et chimique en oxygène (DCO) élevées. Ces eaux rejetées dans l'environnement notamment en mer et les oueds, ont pour conséquence une eutrophisation possible du milieu récepteur (Tchamango et al, 2010).

I.2. Origine de la pollution des eaux de laiterie

Les eaux résiduaires industrielles laitières se composent exclusivement de rinçage et de nettoyage. Ces eaux sont constituées à la réception du lait ou au poste de remplissage des récipients, au nettoyage des camions-citernes, des stérilisateurs et évaporateurs ainsi que les diverses installations de laiteries. Elles sont polluées par des traces de lait, parfois aussi par les produits chimiques utilisés pour le nettoyage et la désinfection (l'acide nitrique, la soude et le désinfectant). Pour les eaux provenant de l'atelier de beurrerie, celles-ci vu leur teneur en graisses et en sels nutritifs, sont évacuées avec les eaux résiduaires (Meinof et al, 1977). Les eaux résiduaires peuvent aussi avoir pour origine, les eaux de refroidissement et condensats qui constituent un volume d'effluent à ne pas négliger. Ces eaux sont généralement très peu polluées, car elles ne sont pas en contact avec les produits fabriqués ce qui permet très souvent leur recyclage (Boeglin, 2007).

I. 3. Polluants des eaux de laiterie

On peut trouver dans les effluents de laiterie deux catégories principales de polluants :

- Les produits laitiers eux-mêmes, matières premières ou produits finis.
- Les réactifs utilisés pour les lavages et qui sont le plus souvent des produits acides (acide nitrique), des produits basiques (à base de soude) et des produits stérilisants (eau de javel). Il s'agit essentiellement de réactifs minéraux qui n'entraînent pas de pollution spécifique (les composés minéraux n'apparaissant pas dans les textes officiels), et qui sont de toute façon en faible concentration. Par contre, ils peuvent entraîner des pointes de pH soit dans le domaine basique, soit dans le domaine acide. Il faut également signaler le risque de pollution accidentelle qui peut exister du fait de la présence de compresseur à ammoniac. Il est souhaitable de prendre des précautions préliminaires pour éviter le rejet massif d'ammoniac en cas de rupture de tuyauteries (Burgaud, 1969).

I.4. Paramètres de caractérisation de la pollution

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel. L'étude de la pollution d'une eau, nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres : qu'on appellera « paramètres de pollution », ils permettent d'évaluer le degré de pollution de l'eau étudiée. (Rodier et al, 1996).

I.4.1. Paramètres organoleptiques

La qualité organoleptique de l'eau est importante car les odeurs, la couleur et la turbidité sont des paramètres qualitatifs importants dans la caractérisation de la pollution. Ces odeurs et goûts, ont d'origines diverses et peuvent constituer des nuisances pour l'environnement (Couillard et al, 1992).

I.4.1.1. Couleur

La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration. Les couleurs réelles et apparentes sont approximativement identiques dans l'eau claire et les eaux de faible turbidité (Rodier, 2005). Elle représentera un indicateur de pollution si elle dépasse l'équivalent de 15 mg/1 de platine cobalt (Lefèvre, 1991).

I.4.1.2. Odeur

Toute odeur est un signe de pollution ou de présence de matières organiques en décomposition (Rodier, 2005). L'odeur peut être définie comme :

- L'ensemble des sensations perçues par l'organe olfactif en flairant certaines substances volatiles.
- La qualité de cette sensation particulière provoquée par chacune de ces substances.

I.4.1.3. La turbidité

Une eau turbide est une eau trouble. Cette caractéristique vient de la teneur de l'eau en particules en suspension, associées au transport de l'eau. Au cours de ce parcours, l'eau se charge de quantités énormes de particules, qui troublent l'eau. Les matières, mêlées à l'eau, sont de natures très diverses : matières d'origine minérale (argile, limon, sable...), micro particules, micro-organismes. La turbidité est mesurée par un test optique qui détermine la capacité de réflexion de la lumière (l'unité de mesure est le « NTU » - unités néphéométriques) (Cheick, 2007).

I.4.2. Paramètres physico-chimiques**I.4.2.1. Température**

La température est un facteur écologique important du milieu. Sa connaissance doit être précise car elle joue un rôle dans la solubilité des sels dissous et surtout des gaz, donc sur la conductivité électrique et du la détermination du pH. Elle agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau (Rodier et al, 1996). Une température élevée peut favoriser des goûts et des odeurs désagréables. De plus elle accélère la plupart des réactions physico-chimiques (Maiga, 2005).

I.4.2.2. Potentiel d'hydrogène « pH »

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est -à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H^+). L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin) ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C. Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. Des pH faibles (eaux acides) augmentent notamment le risque de présence de métaux sous une forme ionique plus toxique. Des pH élevés augmentent les concentrations d'ammoniac, toxique pour les poissons (De villers et al, 2005).

I.4.2.3. La Conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations (Rejsek, 2002). La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 ; elle s'exprime en siemens par mètre (S/m) ou en sous unités micro-siemens par centimètre ($\mu\text{S/cm}$) pour les eaux naturelles (Rodier, 2005).

I.4.2.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La dégradation des matières organiques (d'hydrates de carbone, de matières protéiques, d'acides aminés, de lipides et autres substances de réserves) déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. Cela se fait au détriment des organismes vivants et peut entraîner ainsi l'asphyxie du milieu. La pollution par les matières organiques est provoquée par les rejets industriels (industries chimiques, pétrolières, agro-alimentaires, ...) et les rejets domestiques. L'importance de cette pollution dans un effluent peut être évaluée par la demande chimique en oxygène (DCO). La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique afin de contrôler le fonctionnement d'une station d'épuration (STEP) et l'activité des microorganismes (Lefèvre, 1991).

I.4.2.5. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène (DBO), représente la quantité d'oxygène utilisée par les bactéries, pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement les matières biochimiques oxydables présentes dans l'eau. L'indicateur utilisé est généralement la DBO₅ qui correspond à la quantité d'oxygène (exprimée en mg/ L) nécessaire aux microorganismes décomposeurs pour dégrader et minéraliser en 5 jours la matière organique présente dans un litre d'eau polluée. Plus la DBO₅ est élevée, plus la quantité de matières organiques présentes dans l'échantillon est élevée (De villers et al, 2005). L'analyse de la DBO₅ est surtout intéressante à réaliser pour l'appréciation de la qualité des eaux brutes. (Bremond et al, 1973).

I.4.2.6. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. Elles peuvent être composées de particules de sable, de terre et de sédiment arrachées par l'érosion, de divers débris apportés par les eaux usées ou les eaux pluviales, et d'êtres vivants planctoniques (notamment les algues). Elles correspondent à la concentration en éléments non dissous d'un échantillon. L'abondance des matières en suspension dans l'eau favorise la réduction de la luminosité et abaisse la production biologique du fait, en particulier, d'une chute de l'oxygène dissous consécutive à une réduction des phénomènes de photosynthèse (Cheick, 2007).

I.4.3. Paramètres indésirables

Sont dites indésirables certaines substances qui peuvent créer soit un désagrément pour le consommateur : goût et odeur (matières organiques, phénols, fer...), couleur (fer, manganèse...), soit causer des effets gênants pour la santé (nitrates, fluor...). On surveille donc prioritairement la contamination des eaux par des matières organiques (mesurée par l'oxydabilité au permanganate de potassium), la concentration en ammonium, la présence de nitrites et de nitrates et la concentration en fer car leurs conséquences sur la santé publique sont reconnues graves (Behloul, 2009).

I.4.3.1. Hydrocarbures

Ce terme fait la plupart du temps référence aux huiles minérales qui comportent des substances telles que les alcanes, les alcènes, etc. Outre leur toxicité, ces substances peuvent limiter l'apport d'oxygène dans les eaux de surface lorsqu'elles sont présentes en concentrations élevées. Ces polluants incluent également les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM). Les HAP sont des combinaisons organiques résultant de l'assemblage de plusieurs noyaux benzéniques. Ces composés sont relativement stables et peu solubles dans l'eau. Ils s'adsorbent fortement aux sols et aux matières en suspension et sont, en outre, très solubles dans les graisses ce qui favorise leur bioaccumulation dans les tissus humains et animaux. Plusieurs HAP sont classés comme agents cancérigènes possibles par l'OMS. Les HAM incluent des polluants comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène dont les impacts sur la santé peuvent être très importants (diminution de la réponse immunitaire, effet neurotoxique, irritation des voies respiratoires...) (De villers et al, 2005).

I.4.3.2. Chlorures et sulfates en solution

Les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}) font généralement l'objet d'un suivi particulier. Une forte teneur en chlorures peut indiquer une nuisance sur la santé (hypertension) notamment pour, les eaux domestiques. Les eaux usées de nombreuses industries peuvent également contenir des sulfates qui peuvent élever l'acidité de l'eau. Les ions associés au chlorures et sulfates à savoir le calcium (Ca^{++}), magnésium (Mg^{++}), potassium (K^+), fluor (F^-) peuvent être également mesurés. Les éléments en solution sont exprimés en mg/L (De villers et al, 2005).

I.4.3.3. Les nitrates

Les nitrates sont considérés comme étant des composés indésirables dans l'eau étant donné les possibilités de réduction de ces substances en nitrites et en fin de chaîne réactionnelle en nitrosamines qui sont reconnues cancérigènes (Behloul, 2009). La présence des nitrates dans le milieu aquatique, a diverses origines :

* Agricole : agriculture intensive avec utilisation massive d'engrais azoté ainsi que des rejets d'effluents d'élevage. Cette source représente les 2/3 de l'apport en nitrates dans le milieu naturel.

* Urbaine : rejet des eaux épurées des stations d'épuration où l'élimination de l'azote n'est pas totale et qui peuvent se transformer en nitrates dans le milieu naturel.

I.4.4. Paramètres toxiques

Une pollution industrielle du captage ou une dégradation des réseaux de distribution peut entraîner la présence d'éléments toxiques dans l'eau, dangereux pour la santé en cas de consommation régulière (Lounnas, 2008). Les matières toxiques en raison de leur persistance, de leur bioaccumulation, sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités d'où leur suivi obligatoire notamment en milieu aqueux. Les composés toxiques sont de nature organique : des composés phénoliques, organohalogénés, hormones, etc. ou des micropolluants inorganiques notamment des métaux lourds : mercure, cuivre, cadmium, nickel, plomb,.... (Messrouk, 2011 ; Dominique, 2012). Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement.

Les métaux lourds sont solubles en milieu acide. Dans des eaux neutres ou basiques, ils précipitent et s'accumulent principalement dans la phase solide (boues). L'analyse de ces boues permet ainsi d'obtenir une vue de l'ensemble des déversements en métaux lourds qui ont eu lieu, tant en qualité qu'en quantité.

I.4.5. Paramètres microbiologiques (bactéries, virus, parasites)

Les eaux résiduaires peuvent contenir de nombreux germes (champignons, amibes, protozoaires, bactéries, virus) dont certains sont pathogènes. La présence de coliformes et de streptocoques, témoigne d'une contamination fécale de ces eaux, qu'il est impératif d'épurer pour préserver le milieu naturel (Bonnetoy et al, 2002).

- **Virus**

Les virus se trouvent dans les eaux résiduaires à des concentrations de l'ordre de milliers d'unités infectieuses par millilitre d'eau. Parmi les infections virales d'origine hydrique, on peut citer la poliomyélite, et l'hépatite A. (Aitbara, 2013).

- **Les streptocoques fécaux et Enterococcus**

Sous la dénomination générale de « streptocoques fécaux », il faut entendre l'ensemble des streptocoques possédant la substance (acide teichoïque) antigénique caractéristique du groupe D de Lancefield. Ces streptocoques du groupe D sont généralement pris globalement en compte comme des témoins de pollution fécale, car tous ont un habitat fécal.

- **Les bactéries coliformes**

Elles comprennent des germes d'origine fécale mais aussi environnementale : elles ne sont donc pas un bon indicateur de contamination fécale mais leur présence en sortie de production révèle un dysfonctionnement de la désinfection. Aussi, en présence de coliformes, il est indispensable de corriger le traitement et de vérifier l'état des installations de distribution. La présence seule de quelques coliformes dans les eaux souterraines non désinfectées traduit une vulnérabilité de la ressource, leur quantité doit rester réduite.

I.5. Impact des eaux résiduaires sur l'environnement

Les eaux résiduaires contiennent divers agents pathogènes, dont un grand nombre sont capables de survivre suffisamment dans l'environnement (sur les cultures ou dans le sol). Les eaux résiduaires rejetées dans le milieu récepteur aquatique entraînent sa pollution voire son eutrophisation possible qui a pour conséquence, la destruction de la faune et de la flore aquatique et, par suite, rendre impossible d'autres utilisations bénéfiques des cours d'eau par exemple les loisirs, la navigation de plaisance, l'agriculture, la pêche et l'élevage des mollusques et crustacés (**Vander Borghet et ska, 1989 ; OMS, 1973**).

En outre, le rejet d'eaux résiduaires non traitées risque de provoquer la dégradation physique, chimique et biologique des ressources en eau. Si le traitement n'est pas réalisé dans de conditions optimisées, l'eau rejetée risque de favoriser la propagation de maladies telles que le choléra, la fièvre typhoïde et autres infections intestinales (**OMS n°517, 1973**). Par ailleurs, les rejets des eaux résiduaires peuvent occasionner des pollutions ou perturbations du milieu naturel de type : couleur, turbidité, odeur, matières en suspension, composition physico-chimique (**REX-AMO, 2012**). Pour les eaux résiduaires de laiterie, l'impact de la pollution des eaux non traitées est aussi néfaste que pour les eaux industrielles en général sauf que la pollution est dans ce cas plutôt organique (**Moletta et al, 1999**).

I.6. Aspect réglementaire

La lutte contre la pollution des eaux a pris récemment une importance considérable: il ne s'agit plus seulement, de protéger le milieu dans lequel vit l'homme, ou le milieu aquatique, mais aussi et surtout de faire en sorte que l'homme ne manque pas d'eau dont il fait une consommation de plus en plus grande. Les normes de la Communauté Européennes (normes C.E.E.) relatives à la qualité des eaux, ainsi que les nouvelles normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) parus en 2007 découlent de cette évolution. En Algérie, il y a actuellement un regain d'attention et d'activité sur l'aspect réglementaire de la pollution de l'environnement et de l'eau en particulier. Il était temps car, pour les eaux résiduaires, un seul texte est sorti datant de 1993, réajusté en 2006 (J.O.R.A., 2006). Cette réglementation (Tableau I.1) montre 25 paramètres qui se rapprochent plus ou moins des normes O.M.S. et C.E.E. Cependant leur nombre est insuffisant surtout en raison de l'absence de paramètres microbiologiques. Les textes d'avril 2006 sont destinés aux déversements industriels en général et ne représentent pas toujours la spécificité du rejet laitier.

Tableau I.1 : Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industriels (J.O.R.A., 2006).

Paramètres	Unités	Valeurs maximales
Températures	°C	30
pH	-	6.5 à 8.5
M.E.S.	mg/l	35
DBO ₅	mg/l	35
DCO	mg/l	120
Azote Kjeldahl	mg/l	30
Phosphore total	mg/l	10
Cyanures	mg/l	0,1
Aluminium	mg/l	3
Cadmium	mg/l	0,2
Chrome total	mg/l	0,5
Etain total	mg/l	2
Fer	mg/l	3
Manganèse	mg/l	1

Mercure total	mg/l	0,01
Nickel total	mg/l	0,5
Plomb total	mg/l	0,5
Cuivre total	mg/l	0,5
Zinc total	mg/l	3
Huiles et graisses	mg/l	20
Hydrocarbures totaux	mg/l	10
Phénols	mg/l	0,3
Composés organiques chlorés	mg/l	5
Substance toxiques bioaccumulables	mg/l	0,005

1.7 Conclusion

L'eau résiduaire de laiterie comme l'ensemble des eaux résiduaires industrielles ou domestiques constituent des nuisances voire des toxicités pour l'environnement et le milieu aquatique en particuliers, entraînant des conséquences graves sur la santé animale et végétale. Etant donné l'impact de cette pollution sur l'environnement, il était nécessaire de réglementer ces rejets par l'adoption de normes et réglementations. L'analyse tant qualitative que quantitative des paramètres caractérisant la pollution (paramètres organoleptiques, physico-chimiques, indésirables, toxiques, microbiologiques) est indispensable afin de mieux cerner le type de traitement à adopter.

Références bibliographiques**A**

Aitbara A. (2013). Prétraitement d'électrocoagulation d'eaux résiduares d'une laiterie industrielle (mode dynamique). Thèse de doctorat, université Annaba, 93 p.

B

Behloul S. (2009). Evaluation de la matière organique dans l'eau de barrage de Timgad, mémoire de Magister, université El Hadj Lakhdar-Batna, 132 p.

Boeglin J.C. (2007). Techniques de l'ingénieur, Pollution industrielle de l'eau Caractérisation, classification, mesure, G 1210, p. 1-12.

Bonnefoy C., Guillet F., Leyrat G. (2002). Microbiologie et qualité dans les industries agroalimentaire, Centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine. DOIN editeurs CRDP, Paris, 248 p.

Burgaud J.L. (1969). Les eaux résiduares dans l'industrie laitière. Le Lait 49 (487), pp.417-433.

Bremond R., Vuichard R. (1973). Paramètres de la qualité des eaux, Edité par Documentation Française, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement. SPEPE, Paris.179 p.

C

Cheick T.T. (2007). Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées Protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. Rapport ; Ed. Eau et Assainissement pour l'Afrique - Ouagadougou - Burkina Faso 52 p.

Couillar D., Lafrance P., Lessard S. (1992). Evaluation de la qualité organoleptique de l'eau potable dans le réseau de distribution de East-Broughton (Beauce) et suggestion d'un procédé de traitement. Université du Québec (INRS-Eau) 2700, Québec G1V4C7. Rapport scientifique No. 367, 1-175 p.

D

Demirel B., Yenigun O., Onay T. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry* 40, p. 2583–2595.

De villers J., Squilbin M., Yourassowsky C. (2005). Qualité physicochimique et chimique des eaux de surface. Institut Bruxellois pour la gestion de l'environnement / Observatoire des Données de l'Environnement, Fiche p.1-16.

Dominique C. (2012). Traitement des eaux industrielles, eloy water, 32p.

H

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M. (2007). Prétraitement par coagulation floculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle, *journal de la société algérienne de chimie* p. 155-170.

J

JORA Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril. 2006. "Annexe des Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industrielles n° 26.

L

Lefèvre J.G. (1991). Les analyses d'eau avec les tests prêts à l'emploi: la potabilité de l'eau, les eaux piscicoles, l'eau des piscines, laboratoire Merck-Clevenot.

Lounnas A. (2008). Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station. Hamadikroma de Skikda, Mémoire de Magister, université Skikda 92p.

M

Maiga A.S. (2005). Qualité organoleptique de l'eau de consommation produite et distribuée par l'EDM.SA dans la ville de BAMAKO évaluation saisonnière. Thèse de doctorat en pharmacie. Université de BAMAKO. p 1-77.

Meinok F., Stoof H., Kohlschutter H. (1977). Les eaux résiduaires industrielles. Edition MASSON, Paris, 2^{ème} édition. 863 p.

Messrouk H. (2011). Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région d'Ouargla : cas des composés phénoliques .Mémoire de magister, université Kasdi Merbah, Ouargla, 110 p.

Moletta R., Torrijos M. (1999). Technique de l'Ingénieur ; traitement des effluents de la filière laitière. F 1501, p. 1-21.

Mostafapour F. K., E Bazrafshan., D. Balarak and M. J. Tahsini. (2015). Survey Efficiency of Dairy Wastewater Treatment by Combined Chemical Coagulation and Fenton Oxidation Process. Scientific Journal of Environmental Sciences 7, p,159–66.

**O**

OMS, Rapport technique n°517, 1973.

**R**

Rejsek F. (2002). Analyse des eaux: aspect réglementaires et techniques, Ed. CRDP d'aquitaine, France, 350p.

Rodier J ., Bazin C., Broutin J. P .,Champsaur H. et Rodi L. (2005). L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer. 8^{eme} édition: Dunod, Paris. 1383 pp.

Rodier J. (1996). Analyse de l'eau ; Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer. Ed. Dunod Bordas, Paris, 7^{ème} édition, 1365 pp.

Rapport d'expériences Afrique Moyen-Orient. (2012). (document interne de Total).

**T**

Tchamango S., Nanseu-Njiki P.CH ., Ngameni E., Hadjiev D., Darchen A.(2010).

Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminum electrodes. Science of the Total Environment 408, p. 947–952.

**V**

Vander Borgh .P. ska.B. (1989). Eutrophisation et qualité des eaux de la Semois. Tribune de l'eau . 42-538:7-14.

CHAPITRE II :
TRAITEMENT DES EAUX
RESIDUAIRES DE
LAITERIE

II.1. Introduction

Les eaux usées de l'industrie laitière sont essentiellement composées de matière organique carbonée présente sous forme soluble (concentrations élevées en lactose, acides aminés, peptides...) (Tikariha et al, 2014). Le traitement de ce type d'effluents est donc axé en priorité sur l'élimination du carbone. Compte tenu de leur excellente biodégradabilité, les procédés de dépollution par voie biologique occupent une place prédominante dans le traitement des eaux usées issues de l'industrie laitière. Cette voie biologique peut s'effectuer en présence d'air (aérobie) ou en absence de celui-ci (anaérobie) (Carvalho et al, 2013). Cependant, les procédés physico-chimiques peuvent accompagner ce type de traitement et dans certains cas, le concurrencer. En exemple de ce type de traitement on peut citer l'adsorption, la filtration, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation floculation etc (Yonar et al, 2018) ainsi que l'électrocoagulation, procédé considéré dans cette étude. Ces procédés de traitement et de prétraitement explicités dans les paragraphes suivants sont applicables aux effluents laitiers mais leur utilisation n'est pas systématique et dépend des caractéristiques de l'effluent à traiter et du procédé de traitement choisi (Moletta et al, 1999).

II.2. Traitements Biologiques

Les traitements biologiques reproduisent, artificiellement ou non, les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Ils regroupent l'ensemble des processus par lesquels un milieu aquatique parvient à retrouver sa qualité d'origine après une pollution. Le principe est de provoquer une prolifération de micro-organismes aux dépens des matières organiques apportées par l'effluent, en présence ou non d'oxygène. Il s'agit en fait d'un véritable transfert d'une forme non préhensible (matières colloïdales et dissoutes) en un élément manipulable (suspension de microorganismes) (Merair et al, 2014). Ainsi ces traitements biologiques peuvent se passer en milieu aérobie ou anaérobie d'où l'appellation de procédés biologiques aérobies ou anaérobies (Moletta et Torrijos, 1999; Bouchra et al, 2014).

II.2.1. Les procédés biologiques aérobies

Le procédé aérobie consiste à utiliser des micro-organismes contenus dans des réacteurs biologiques dans lesquels de l'oxygène est transféré soit de manière naturelle, soit de manière artificielle, au moyen de turbines de surface ou de diffuseurs de fond. L'oxygène et les éléments nutritifs organiques ou minéraux solubles (carbone, azote, phosphore...) qui constituent la pollution vont servir de substrats pour les micro-organismes qui se multiplient. Une fraction de la pollution soluble est éliminée sous forme gazeuse (CO₂ par exemple) et la fraction complémentaire est transformée en pollution insoluble (les micro-organismes). Elle pourra être récupérée par décantation et formera les boues.

Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en fonction des conditions d'aération et de mise en œuvre des micro-organismes (Moletta et al, 1999). Ainsi, on distingue :

- les procédés aérobies à cultures libres ou boues activées.
- les procédés aérobies à cultures fixées.

II.2.2. les procédés biologiques anaérobies

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage (Barka Nouredine, 2008). Comme pour le procédé en aérobiose, il existe différentes méthodes utilisées:

- les procédés anaérobies à cultures libres.
- les procédés anaérobies à cultures fixées

II.3. Bref aperçu sur les traitements physico-chimiques

D'une manière générale, le traitement physico-chimique est employé surtout en traitement complémentaire pour clarifier l'eau de ses composés organiques, ou éliminer la composante minérale. Pour certaines eaux, le traitement physico-chimique peut constituer une solution adéquate et simple. Parmi ces procédés d'élimination de la pollution particulaire, colloïdale ou finement dispersée, on peut citer : la coagulation-floculation, la décantation, la flottation, la filtration, la centrifugation etc. (Yonar et al, 2018).

Les techniques physico-chimiques d'électrocoagulation, d'adsorption et d'oxydations avancées (POA) sont détaillées étant donné leur emploi dans cette étude de traitement des eaux de laiterie.

II.3.1. Traitement par Electrocoagulation

II.3.1.1. Introduction

Les traitements électrochimiques prennent de plus en plus d'ampleur dans le traitement des eaux usées chargées en matières organique puisqu'ils sont considérés comme ayant un bon potentiel d'assainissement utilisant une énergie propre comme l'électricité. De plus, ils sont faciles à automatiser et coupler avec d'autres méthodes de traitements ce qui encourage leurs percées. En fait, les techniques électrochimiques prennent de l'intérêt car que les techniques biologiques souvent employées, sont parfois limitées pour traiter différents composés réfractaires ou bio-résistants (Cenkin et al, 1985). La technique d'électrocoagulation (EC) choisie dans cette étude, fait partie de ces techniques de traitement électrochimique à solution innovante et rentre dans un contexte de développement durable.

II.3.1.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

Des stations d'épuration des eaux usées utilisant le procédé d'EC, furent construites en 1889 en Grande-Bretagne et en 1912 aux Etats-Unis, en se basant sur les brevets américains respectifs de Webster ,1889 et de Harries ,1909. Cependant, à cette époque, l'électricité était trop coûteuse ; les projets sur cette technique furent alors abandonnés. Stuart (1946) compara l'EC avec la coagulation chimique. Le phénomène de séparation ou clarification des eaux troubles, sembla alors plus rapide avec le traitement électrochimique. Se basant sur les résultats de Stuart, Bonilla (1947) réalisa une comparaison économique. Il conclut que pour des installations de petites tailles, l'EC pouvait s'avérer plus compétitive que des procédés classiques. Cette conclusion relança l'attrait pour ce procédé. Les premiers développements commerciaux de l'EC datent seulement des années 1970. Dès lors, plusieurs modifications et améliorations ont été réalisées, donnant lieu à de nombreux brevets (Lee, 1973 ; Gale et al, 1977). A l'issue de nombreuses recherches expérimentales, le procédé d'EC a connu un essor commercial, à partir de 1990, en Amérique et en Europe. En France, la première installation industrielle a vu le jour fin 1994 : l'effluent issu d'une unité de traitement de surface était alors épuré, à un faible débit de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, par un couple d'électrodes anode en aluminium et cathode en acier.

II.3.1.3. Principe de l'électrocoagulation

Un réacteur d'EC, est composé d'une cellule électrochimique, dans laquelle une anode en métal sacrificiel (composé généralement de fer ou d'aluminium) est utilisée pour dépolluer l'eau en générant une dose de coagulant métallique. Le procédé d'EC crée, au sein de l'eau que l'on souhaite épurer, des floccs d'hydroxydes métalliques par électro-dissolution des anodes solubles. Les floccs vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous. Lorsque l'on impose un courant continu entre l'anode et la cathode, un champ électrique se produit. Cela permet de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes, ce qui facilite leur rencontre et ainsi la coagulation – floculation (Arslan-Alaton et al, 2008). D'autre part, en utilisant les anodes de fer ou d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante pour la séparation. L'action directe du champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer les conditions d'une bonne coagulation-floculation. L'électrolyse de l'eau entraîne aussi la formation de petites bulles d'oxygène (en quantité très faible) mais surtout d'hydrogène (dont la taille moyenne est inférieure à 100 micromètres) à l'anode et à la cathode respectivement (Essadki et al, 2008). La séparation des phases est réalisée par flottation ou par décantation (Linares-Hernandez et al, 2007). En général la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique par un système de décantation (Gao et al, 2005). Il existe aussi certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même par des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation-flottation (Hansen et al, 2007). Le schéma de principe général du procédé est présenté en **Figure (II.1)**. Qui montre le caractère complexe et interdépendant, des processus mis en œuvre lors de l'EC. Le coagulant et ses produits d'hydrolyse peuvent avoir de nombreuses interactions avec le polluant, ainsi qu'avec d'autres espèces ioniques et les bulles du gaz électrolytique. Ces interactions sont toujours insuffisamment comprises et assez mal quantifiées. Une approche scientifique centrée sur la compréhension des mécanismes est nécessaire pour aller plus loin dans l'amélioration du procédé d'EC.

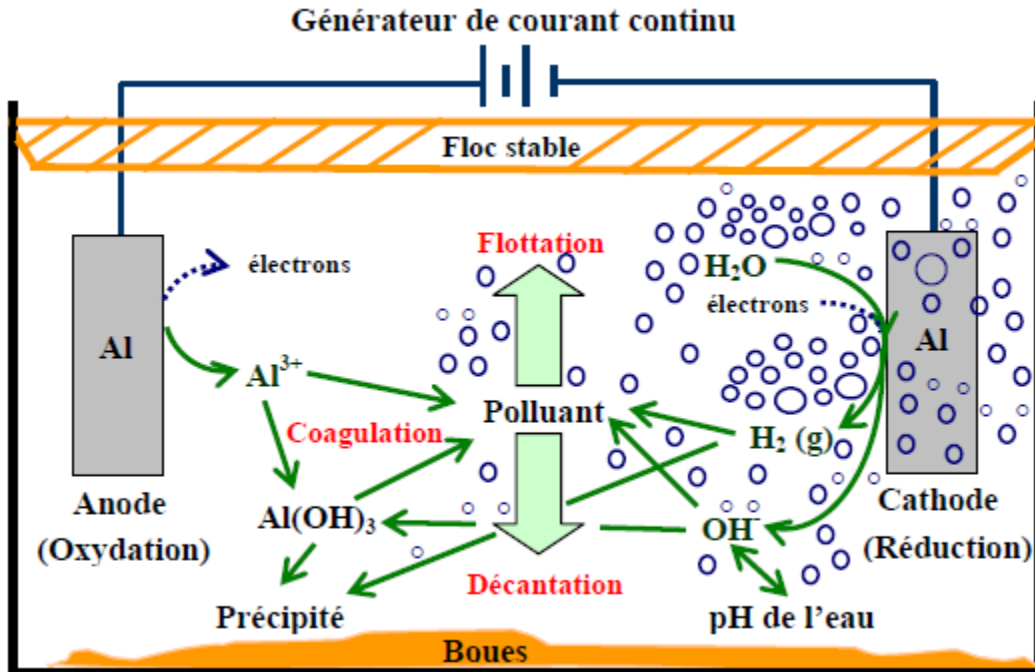


Figure II.1: Schéma de principe de l'électrocoagulation (Holt, 2002)

Selon le principe de l'EC, on peut résumer et énumérer les étapes suivantes (Mollah et al, 2001):

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

Ces processus ne sont pas tout à fait indépendants, et peuvent interagir (Holt, 2002). Le fait que ces processus soient difficiles à étudier séparément dans un réacteur opérationnel, explique partiellement l'absence d'une compréhension détaillée du traitement par EC. La contribution de ces différents processus peut être conceptualisée grâce à un diagramme de Venn Figure (II. 2). Des chercheurs ont déjà adopté une approche plutôt empirique pour la compréhension du traitement par EC (Abuzaid et al, 1998; Chen et al, 2000). Ils ont aussi validé la capacité de cette technologie à l'élimination de polluants, mais n'ont pas réussi à extraire (et à quantifier) les principaux mécanismes conduisant à l'abattement. Cela s'est traduit par la proposition de nombreux systèmes d'EC conçus et exploités pour traiter et éliminer les polluants d'un effluent spécifique.

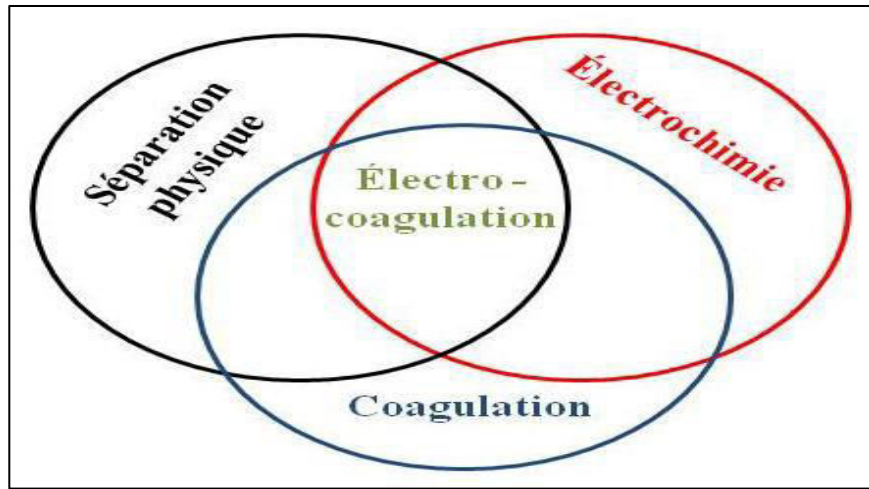


Figure II. 2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC (Emamjomeh et al, 2009).

II.3.1.4. Différentes réactions aux électrodes et diagrammes pH (Al, Fer)

Les électrodes les plus couramment utilisées en EC, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes adaptés à cette technique. Il est nécessaire de bien connaître le comportement, l'effet pH, et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

*Électrode d'Aluminium

À l'anode : se produit l'oxydation et le passage du métal de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



Anode en aluminium :

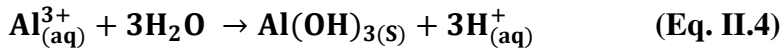


À la cathode :

Il y a formation du gaz H_2 qui peut aussi entraîner la flottation des résidus métalliques (Chen, 2004).



Avec en fin de processus d'EC, la formation d'hydroxyde d'Aluminium selon :



Landolt (1993) a établi le diagramme potentiel-pH de l'aluminium (Figure II.3), en considérant que la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ correspond à l'hydrargylite ou gibbsite dans l'eau pure à 25°C. Cette forme floculante, est considérée à pH compris entre pH 5,8 et 7,8. Les formes ioniques et moléculaires de l'aluminium dépendent donc du pH. Ainsi selon le pH d'autres espèces acides comme Al^{3+} ou basique comme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ peuvent exister en solution.

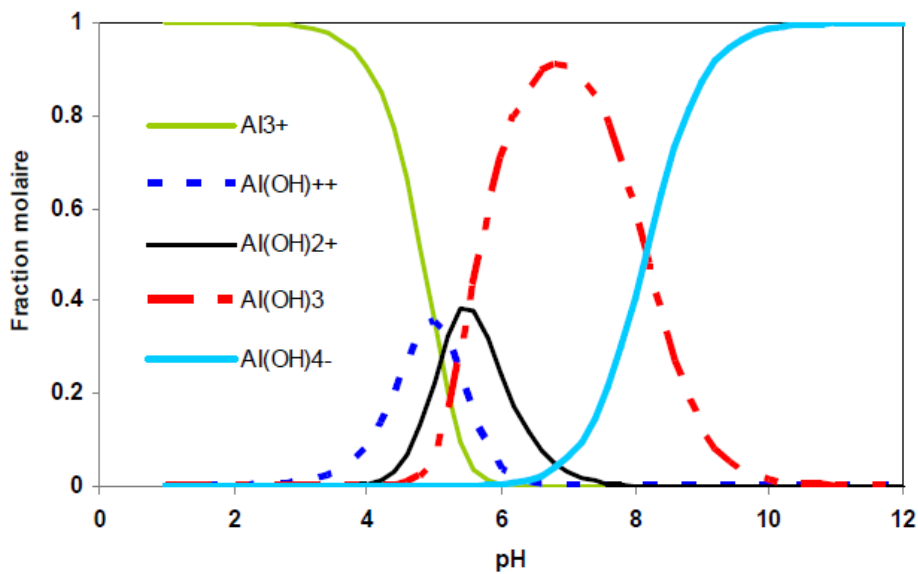


Figure II.3 : Répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH (Landolt, 1993)

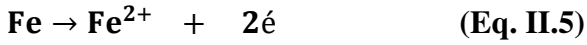
Par ailleurs, pour le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques ne figurant pas dans ce diagramme (Yilmaz et al, 2005).

Ainsi, on peut observer:

- Les mono complexes tels que : $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- Les poly complexes tels que : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$.
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 .

***Electrode de Fer**

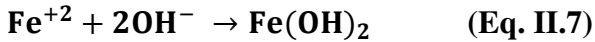
À l'anode : comme pour l'aluminium, on aura l'oxydation du fer qui donne :



À la cathode : on aura production de gaz hydrogène.



En solution on aura :



Selon le diagramme de Pourbaix (Zongo, 2009), on constate comme pour l'ensemble des métaux, l'apparition en solution d'espèces complexées et amorphes selon le pH du milieu. Dans le cas du fer, on a des complexes comme: FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ (Solak et al, 2009). Ces espèces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de floccs facilement décantables. Cependant la forme floculante à rendement optimal en décantation, est la forme amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à pH compris entre 5,8 et 8,5; domaine de pH plus large que celui de l'aluminium.

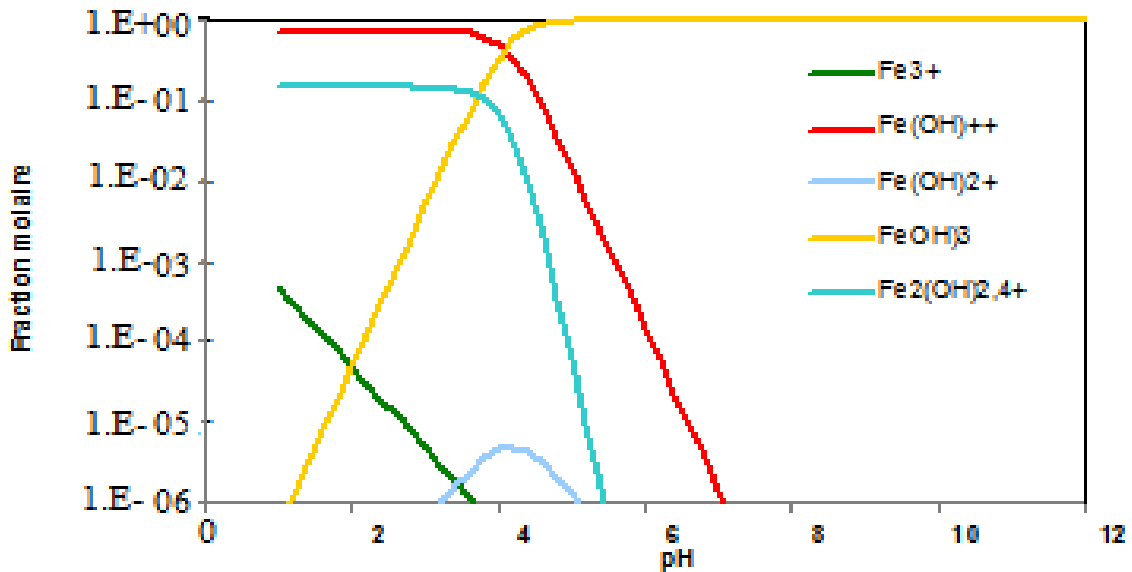


Figure II.4: Répartition des espèces hydrolysées du Fer en fonction du pH (Zongo 2009).

II.3.1.5. Différents réacteurs et modes de circulation utilisés dans le procédé d'électrocoagulation

La conception d'un réacteur doit prendre en compte les bases et les interactions de l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide-solide. Ces bases peuvent être combinées pour former un large spectre de modèles de réacteurs (apparemment sans rapport) (Zodi, 2012). Dans ce contexte, il existe plusieurs types de réacteurs d'EC avec différents mode de circulation de l'eau à traiter : en continu, batch et recirculation. Les réacteurs en continu ont une alimentation continue en polluants, avec un système d'exploitation soumis à l'état d'équilibre. Les réacteurs discontinus ou Batch, ont généralement un volume fixe avec des concentrations évoluant avec le temps de réaction. La performance d'un réacteur d'EC est liée au temps de traitement ou temps de séjour dans un réacteur en continu.

* **Le système Batch** : consiste en un réacteur fonctionnant en système discontinu, c'est-à dire en un système dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin de l'essai. Il est utilisé dans les unités industrielles, dans lesquelles le volume à traiter est faible et la charge polluante élevée. L'inconvénient rencontré dans ce cas est d'après Catonne (1996), la passivation des électrodes induite par précipitation des hydroxydes sur les anodes si la convection est mal assurée.

* **Le système continu**, où l'effluent traité circule dans le réacteur, avec un débit qui peut être ou non constant. Les réacteurs utilisés dans ce cas sont divers ; les plus fréquents ont des géométries cylindriques avec une circulation de l'effluent de bas en haut. Les boues sont moins fréquentes qu'en batch et l'eau traitée ne rentre plus dans le système de traitement.

* **Le système continu avec recirculation**, où l'effluent traité est réintroduit dans le réacteur. Ayant déjà été flocculé ; ce système de recirculation favorise la formation de floccs dans le réacteur. Ce mode est utilisé lorsque les volumes d'eaux à traiter sont importants.

II.3.1.6. Différents modes de connexions électriques

Différentes connexions électriques et dispositions d'électrodes sont employées en EC. La **Figure (II.5)** représente les plus couramment appliquées. D'après le schéma, on peut déduire que la tension nécessaire est plus grande en mode série qu'en mode parallèle puisque les résistances s'additionnent. Pour travailler en mode parallèle il faut que le générateur utilisé puisse détecter un courant élevé avec une faible tension. Par contre en mode série, il faut un générateur nécessitant des tensions plus élevés mais permettant d'imposer des intensités plus

faibles. **Brett et al(1993)** conseillent le mode série, en fonctionnement bipolaire ne nécessitant que le branchement de 2 connexions afin de minimiser le potentiel et le coût de l'opération. **Picard, (2000)** présente quelques exemples d'applications du procédé EC utilisant divers pilotes comportant deux ou plusieurs électrodes, utilisés soit en laboratoire, en unité semi industrielle ou industrielle.

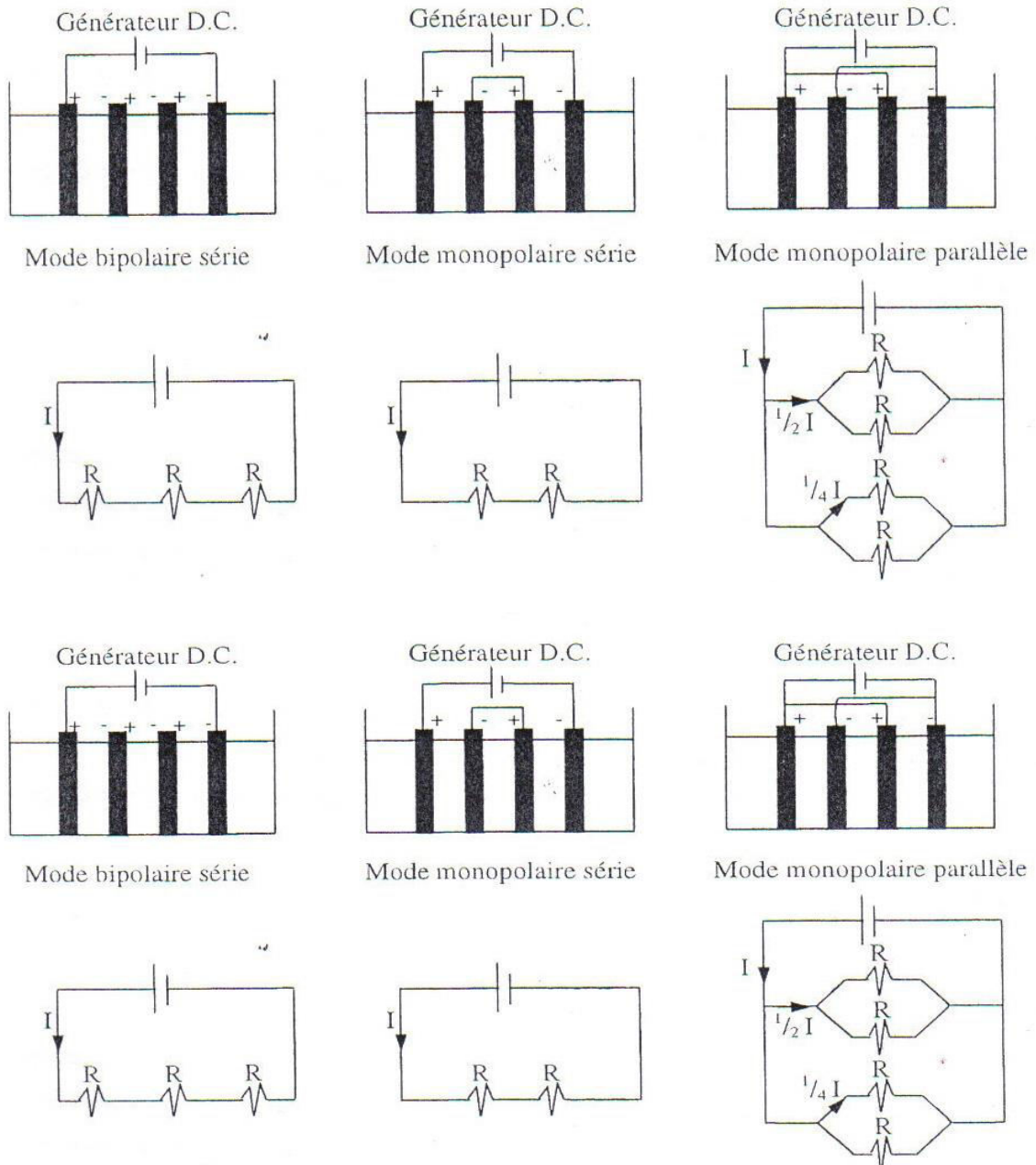


Figure II.5 : Les différents modes de fonctionnement envisageables pour une cellule d'EC et les circuits électriques associés (**Pretorius et al, 1991**).

II.3.1.7. Lois régissant l'électrolyse (seconde loi de Faraday)

La seconde loi de Faraday permet de déterminer les masses du métal dissout à l'anode et d'hydrogène formé à la cathode d'après la relation :

$$m = \frac{I.t.M}{n.F} \quad (\text{Eq. II.8})$$

m : masse du métal dissout ou du gaz formé à l'électrode (g)

I : intensité imposée (A)

t : durée de l'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g mol^{-1})

F : constante de Faraday ($96485,3 \text{ C. mol}^{-1}$)

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

II.3.1.8. Rendement de Faraday et rendement énergétique

Soit la réaction électrochimique :



Où A est l'espèce oxydante, P est l'espèce réductrice produite, (ne) étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, la production de ν_p moles de P , nécessite le passage de n moles d'électrons. La quantité d'électricité Q_0 est égale à :

$$Q_0 = nNe_0 = nF \quad (\text{Eq. II.10})$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e_0 : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Le rendement en courant ou rendement de Faraday R_F est donnée par la formule ci-dessous :

$$R_F = I_{\text{théorique}} * t / I_{\text{consommée}} * t \quad (\text{Eq. II.11})$$

Avec

$I_{\text{théorique}} \times t$, est la quantité d'électricité nécessaire pour produire ν_p mole de P

$I_{\text{consommée}} \times t$, est la quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse

Le rendement énergétique R_E est :

$$R_E = \frac{I_{\text{théorique}} \times E_{\text{eq}}}{I_{\text{consommée}} \times E_{\text{app}}} \quad (\text{Eq. II.12})$$

Avec

$I_{\text{théorique}} \times E_{\text{eq}}$ est l'énergie minimale nécessaire pour produire n_p moles de P

$I_{\text{Consommée}} \times E_{\text{app}}$ est l'énergie réellement consommée pendant l'électrolyse

E_{eq} : potentiel d'équilibre et $E_{\text{eq}} = E_0 (\text{anode}) - E_0 (\text{cathode})$

E_{app} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur

Si R_T est le rendement en tension on obtient alors le rendement énergétique R_E comme :

$$R_E = R_F \times R_T \quad (\text{Eq. II.13})$$

II.3.1.9. Energie consommée

L'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (\text{Eq. II.14})$$

Où :

E : énergie consommée (kWh/m³)

U : tension d'électrolyse (V)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

V : volume de l'effluent traité (m³).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques.

II.3.2.0. Applications de l'électrocoagulation

L'importance de l'EC s'est accrue ces dernières années du fait de son efficacité, son faible cout, pour éliminer les différentes formes de pollution organique ou métallique (Drogué et al, 2007). Les applications de l'EC sont nombreuses diversifiées: agricoles, industrielles, traitement des eaux etc. Le **tableau (II.1)**, fait référence à quelques domaines d'activités.

Tableau II.1: Quelques applications du procédé d'EC

Domaine	Industries	Elimination	Bibliographie
Médical		-DCO -Turbidité	(Muharam et al, 2017)
Industriels	- Pharmaceutiques	-DCO -Turbidité	(Chaabane et al , 2013)
	- Industries textiles	-Couleur	(Bazrafshan et al, 2014)
	- Agro-alimentaire	- DCO -Turbidité	(Eulmi et al, 2019)
Agricole	-	-Pesticides	(Behloul et al, 2013) (Hanafi et al, 2009)
Eaux Municipales	- Eaux potables	Fer	(Khalid et al, 2017)
	- Eaux usées	-DCO -TS	(Alex et Pratheeba, 2015)
	- Lixiviats de sites d'enfouissement ou de sites contaminés	- DCO - Métaux.	(Koparal et Ogutveren, 2002)

II.3.2.2. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

Comme toute technique de traitement, l'EC possède des avantages et des inconvénients qui sont décrits dans ce qui suit.

* Avantages

Les avantages de l'EC sont nombreux ; les plus remarquables sont :

- Une production in situ de l'agent coagulant, ce qui implique qu'il n'y a pas de coûts engendrés par le transport et l'entreposage de réactifs chimiques. Ainsi, il y a moins de risques d'accidents mettant en danger les installations et les travailleurs. De plus, comme il n'y a pas d'ajout de produit chimique, il n'y a pas d'augmentation de la concentration en anions indésirable ou en sels, comparativement à l'utilisation de la précipitation chimique standard (Cenkin et Belevstev, 1985).
- Concernant l'efficacité épuratoire du traitement, il est à noter qu'il est possible d'éliminer 60 à 80% de la charge polluante (Rumeau, 1989). Les odeurs et la couleur de l'effluent peuvent également être éliminées (Mollah et al, 2001), ce qui diminue énormément les besoins de traitements biologiques subséquent qui sont plus lents et coûteux.
- L'EC permet également d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent, ce qui permet aussi de faciliter un traitement biologique subséquent (Alinsafi et al, 2005 ; Persinet Rumeau, 1989) et le temps de résidence de l'eau à traiter est plus court que dans le cas d'autres types de traitements (Phutdhawong et al, 2000). En fait selon (Szpyrkowicz, 2005), la capacité d'enlèvement de la matière organique dépend de la vitesse d'hydrolyse de l'agent coagulant, de la vitesse de déstabilisation des colloïdes et de la vitesse de transport des ions et des particules dans le système. Contrairement à la coagulation chimique, l'EC élimine plus facilement les plus petites particules (particules fines ou colloïdales). En fait, la présence du champ électrique induit par la différence de potentiel existant entre les électrodes entraîne la mise en mouvement des particules colloïdales et contribue ainsi à la coagulation de celles-ci (Persin et Rumeau, 1989). Ce champ électrique peut également avoir la capacité de diminuer le nombre de microorganismes dans l'effluent à traiter. Par ailleurs, lors de l'EC, il y a flottation des particules (électroflotation) induite par la génération des bulles de gaz d'hydrogène (H₂) générées à la cathode. Les bulles de gaz s'accrochent aux particules ou aux floccs d'hydroxydes métalliques et les entraînent vers la surface du liquide où ils peuvent être éliminés par simple écumage (Yang et Kravet, 2002).

- Un dernier avantage est attribué à cette technique : la facilité d'opération et d'automatisation d'un tel système (Rumeau,1989). En effet, la demande en composés chimiques est négligeable, le contrôle de la cellule est essentiellement électrique et aucune partie mobile n'est nécessaire. Ainsi, l'entretien est mineur et la quantité de boues métalliques formées est moins importante que celle générée par la coagulation chimique conventionnelle (Meunier et al ,2004 ;Rajeshwar et Ilbanez,1997 ;Vik et al ,1984 ;Wendt et Kreysa,2001). En effet, les boues obtenues sont moins hydrophiles, elles décantent plus vite et contiennent moins d'eau (Persin et Remeau,1989).

***Inconvénients**

Les inconvénients de la technique d'EC peuvent être résumés comme suit :

- Pour permettre un passage du courant suffisant, l'effluent à traiter doit être suffisamment conducteur et il y a toujours une probabilité d'avoir la formation d'un film d'oxyde passivant la surface des électrodes, ce qui peut diminuer de façon importante l'efficacité du système (Mollah et al ,2001).
- Un autre inconvénient de cette méthode de traitement c'est l'entreposage des boues. Certains auteurs pensent que les coûts d'opération d'entreposage sont concurrentiels (Chen, 2004). Ainsi, peu importe la méthode utilisée pour traiter ces boues, les coûts associés à ces manipulations restent élevés et les effets de plusieurs facteurs sur le système doivent être étudiés afin de déterminer les conditions optimales de traitement.
- Les électrodes sacrificielles sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
- Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, augmente la résistance de la cellule, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'EC. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité (Donini et al, 1994).
- L'utilisation de l'électricité peut devenir coûteuse voire difficile dans certaines régions.

II.3.2. Traitement par Adsorption

II.3.2.1. Définition de l'adsorption

Le principe du traitement par adsorption est de fixer les polluants sur un matériau adsorbant. L'adsorption est un procédé de séparation c'est-à-dire un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide qui repose sur la propriété qu'ont les solides en général de fixer sur leur surface certaines molécules, macromolécules et ions, ou certains gaz. L'**adsorption liquide-solide** est un processus de partage du ou des polluants, que l'on appelle **adsorbat**, entre la solution aqueuse (dans notre cas, l'effluent industriel) et un matériau appelé **adsorbant** ou **bio-adsorbant**. Les adsorbants sont nombreux et à utilisation diversifiée, on peut rencontrer les classiques (charbons, zéolites, gels de silice etc.) ainsi que les biomatériaux (le terme bio-adsorbant est réservé à des solides issus du monde du vivant) tels que les déchets d'origines industriels, agricoles etc. L'adsorption est une technique de décontamination non destructive basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des substances polluantes par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés. Les interactions entre adsorbant et polluant(s) peuvent être de nature électrostatique, et donc les interactions sont faibles et réversibles : on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe, par liaison covalente, le(s) polluant(s) à l'adsorbant. L'adsorption est l'un des traitements voire le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules (Crini, 2010). Le polluant peut s'adsorber non seulement parce qu'il est attiré par le solide (par exemple pour former une liaison physique ou une interaction chimique), mais aussi parce que la solution peut le « rejeter » en raison de son hydrophobicité (dans le cas d'un polluant organique) (Bertrand, 2011).

II.3.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, se caractérise par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile et produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide (Calvet et al ,1980). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol (Ferro-Garcia et al, 1998).

II.3.2.3. Adsorption physique (ou physisorption)

La **physisorption** où l'interaction du polluant avec la surface peut se faire à basses températures, simplement grâce aux forces d'attraction physiques ou liaisons relativement faibles (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à de l'adsorption de surface (Senesi et al, 1989). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol (Calvet et al ,1980). La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible. Le **tableau (II.2)**, présente quelques données comparatives entre l'adsorption physique et celle chimique.

Tableau II.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique (Le cloirec, 2003).

	Physisorption	Chimisorption
Vitesse du phénomène	Limitée par le transfert de masse	Variable
Type de liaisons	Van der Waals	Liaison chimique
Type de réaction	Réversible, exothermique	Non réversible, exothermique
Chaleur d'adsorption	4-40 kJ.mol ⁻¹	>200 kJ.mol ⁻¹

II.3.2.4. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une molécule sur un matériau adsorbant, le transfert a lieu de la phase fluide (liquide ou gaz) vers les sites actifs de surface de l'adsorbant. Ce processus suit généralement plusieurs étapes représentées sur la **Figure (II.6)** :

- la migration de l'adsorbat à partir de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbant ;
- le transfert de matière externe : l'adsorbat diffuse dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant ;
- le transfert de matière intra-particulaire : dans le cas d'un adsorbant à double porosité, cette étape peut être divisée en deux sous-étapes ; le transfert de matière interne macroporeux correspondant à la diffusion des molécules de la surface vers l'intérieur des grains dans les macropores et mésopores, puis le transfert interne microporeux correspondant à la diffusion dans les micropores ;
- la réaction de surface : cette étape consiste en l'adsorption proprement dite de l'adsorbat sur un site actif de surface à l'intérieur des pores de l'adsorbant par physisorption ou chimisorption.

La première étape peut être maîtrisée avec une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide ; par conséquent, la cinétique globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire.

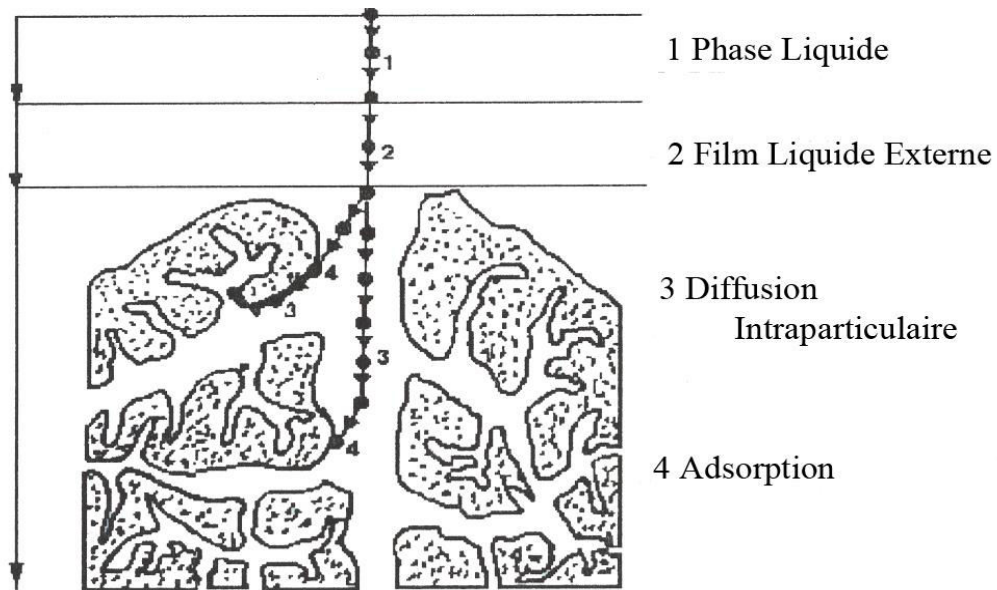


Figure II.6 : Mécanisme de transfert de matière de l'adsorbat vers l'adsorbant (weber et al,1980)

II.3.2.5. Isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e).

L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz (Bouaziz, 2014) tandis que (Giles et Smith, 1974) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) comme représenté dans la **Figure (II.7)**.

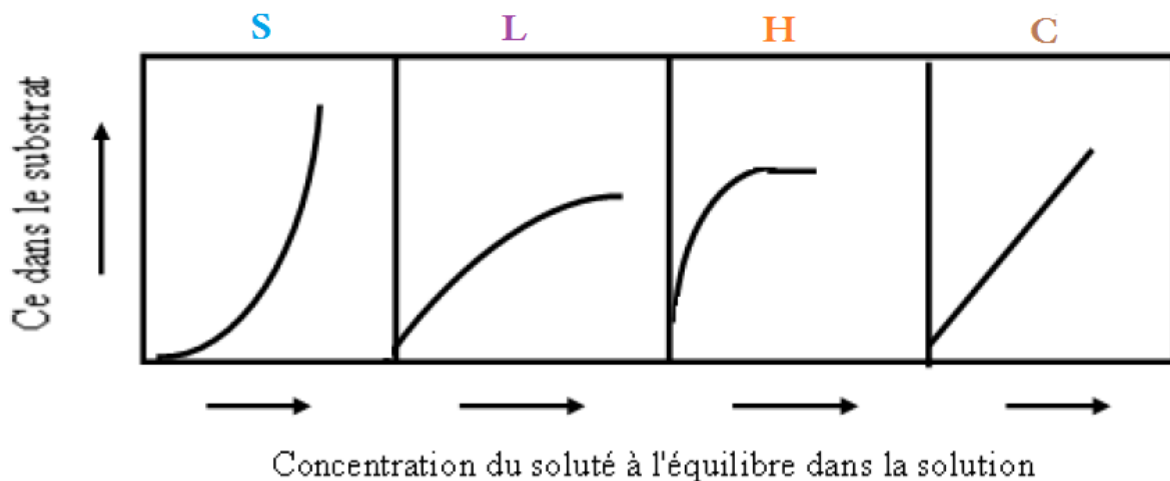


Figure II.7: Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al, 1974).

Ci-dessus, il est représenté quelques données sur ces isothermes.

*Isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement. Ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative (Limousin, 2007).

*Isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (Edeline, 1998). Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant (Limousin, 2007).

***Isothermes de type H**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

***Isothermes de type C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L \text{ kg}^{-1}$) (Limousin, 2007).

II.3.2.6. Modélisation de l'adsorption

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich développés dans cette étude. D'autres modèles sont employés comme ceux de :

***Modèle de Dubinin-Radushkevich(D-R) :** ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Cette isotherme suppose une surface hétérogène (Hamdaoui et al, 2007).

***Modèle de Harkins-Jura:** C'est une isotherme d'adsorption multicouche, qui peut être expliquée par une distribution hétérogène des pores (Maather et al, 2007).

***Modèle de Temkin :** repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement Θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (Temkin, 1940).

II.3.2.6.1. Isotherme de Langmuir

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une formation de monocouche d'adsorbat. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Le modèle de Langmuir est caractérisé aussi par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption

énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation (Eq. II.15) représente ce modèle de Langmuir et sa forme linéarisée (Eq. II.16).

$$q_e = \frac{q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. II.15})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q^0} + \frac{C_e}{q^0} \quad (\text{Eq. II.16})$$

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

q^0 : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

K_L : constante de Langmuir

II.3.2.6.2. Isotherme de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich. Ce modèle, donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant. Il est défini par l'équation (Eq. II.17) et sa forme linéarisée (Eq. II.18) :

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. II.17})$$

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (\text{Eq. II.18})$$

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

II.3.2.7 Matériaux adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, (Gadd, 2009), (Crini 2006, 2005), (Volesky, 2001), et (McKay, 1996) ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- a) Être bon marché et facilement disponible ;
- b) Posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c) Être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) Présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) Présenter des sélectivités importantes ;
- f) Être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- g) Être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ces caractéristiques (Crini, 2005). De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre. Par exemple, les Charbons Actifs sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type dispersés ou métallifère (Aksu, 2005); les charbons complexent les métaux mais ils se saturent rapidement (Radovic et al, 2000 ; Streat et al, 1995) ; les argiles n'adsorbent efficacement que les colorants basiques (Bagane et Guiza, 2000) ; la tourbe est particulièrement

performante pour décontaminer des effluents métalliques et pour décolorer des solutions contenant des colorants cationiques mais elle agit faiblement sur les colorants acides (Sun et Yang, 2003 ; Ho et McKay, 2003); les résines organiques sont surtout utilisés pour échanger des ions (Crini, 2006). Il n'existe donc pas de matériau unique capable de complexer tous les types de polluants utilisés par les différentes filières industrielles.

II.3.2.7.1. Matériaux classiques (conventionnels)

- **Le Charbon actif**

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif. Il peut se présenter sous forme de poudre ou en grains, de tissus carbonés ou feutre de carbone, de fibres de carbone etc. (Barczak et Dabrowski, 2010 ; Dabrowski, 2001 ; Radovic et al, 2000 ; Rodriguez-Reinoso, 1997). Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou la lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné (Rodriguez-Reinoso, 1997). La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Les fibres de Charbon sont fabriquées à partir de polymères organiques (polyacrylonitrile). Lors de leur fabrication, les matériaux sont activés physiquement ou chimiquement à haute température. Cette activation confère aux charbons leur structure poreuse, leur chimie de surface et leurs propriétés d'adsorption (Barczak et Dabrowski, 2010). Ils trouvent ainsi de nombreuses applications dans différents domaines : ils sont utilisés dans la décoloration et la purification des liquides (clarification de jus, traitement des huiles, décoloration de sirops de sucre, etc.), la purification de principes actifs pharmaceutiques, la récupération de solvants, l'adsorption de polluants et le traitement des eaux (potable, urbaine, industrielle), ou encore la séparation de gaz (désulfuration) et le traitement de l'air (désodorisation).

- **Zéolithes**

Les zéolithes ont la particularité d'avoir une structure cristalline avec des micropores réguliers de taille uniforme, appelée tamis moléculaires (Sun L et al, 2005). Cette structure cristalline est un enchaînement de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Elle est uniforme et sans distribution de taille. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques qui affectent les propriétés d'adsorption. Si sa structure est riche en aluminium, elle a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires. Au contraire, si elle est pauvre en aluminium, elle est plutôt hydrophobe. L'adsorption sur zéolithes est sélective en termes de taille et de polarité des composés à séparer. La faible taille de ses pores exclut la filtration de certains composés organiques.

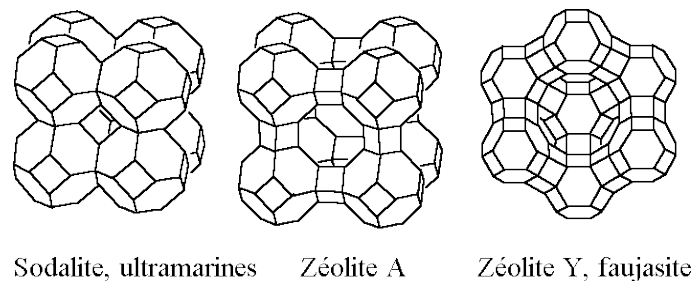


Figure II.8 : Quelques structures des zéolithes (Bourneuf, 2015)

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et varient selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leurs caractères hydrophiles font qu'elles sont employées dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans les procédés de séparation,
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

- **Les argiles**

Du point de vue structural, les minéraux argileux appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, ou communément appelés silicates lamellaires ou silicates en feuillets. Leur structure cristallochimique de base résulte de l'assemblage de deux types de couches élémentaires : les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (O) **Figure (II.9)**. Les couches tétraédriques sont constituées de tétraèdres d'oxygène centrés sur des atomes de silicium (Si) et les couches octaédriques sont constituées d'oxygènes et d'hydroxydes comportant le plus souvent des atomes d'aluminium (Al) ou de magnésium (Mg) au centre **(Caillères et al, 1982)**. L'association de deux ou trois de ces couches engendre la formation d'un feuillet élémentaire. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace appelé espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'ensemble feuillet élémentaire - espace interfoliaire constitue l'unité structurale, dont l'épaisseur représente une caractéristique fondamentale des minéraux argileux appelée distance interfoliaire ou distance basale « d » **Figure(II.10)**.

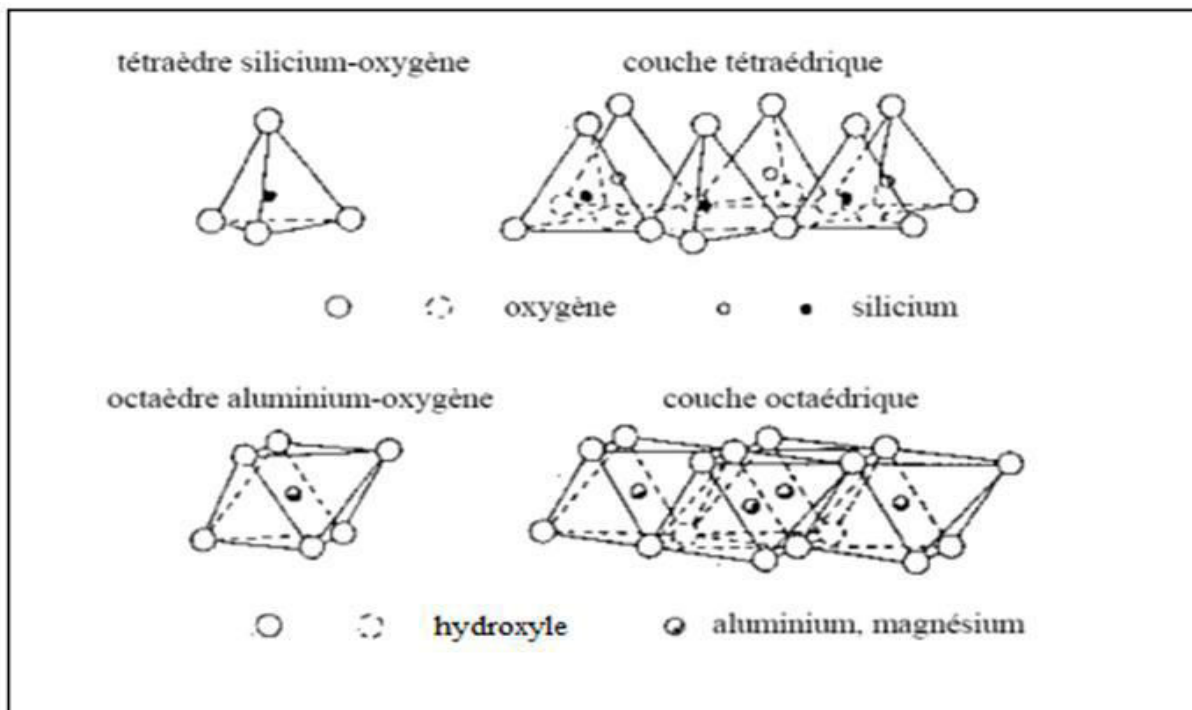


Figure II.9 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches **(Viallis-Terrisse, 2000)**.

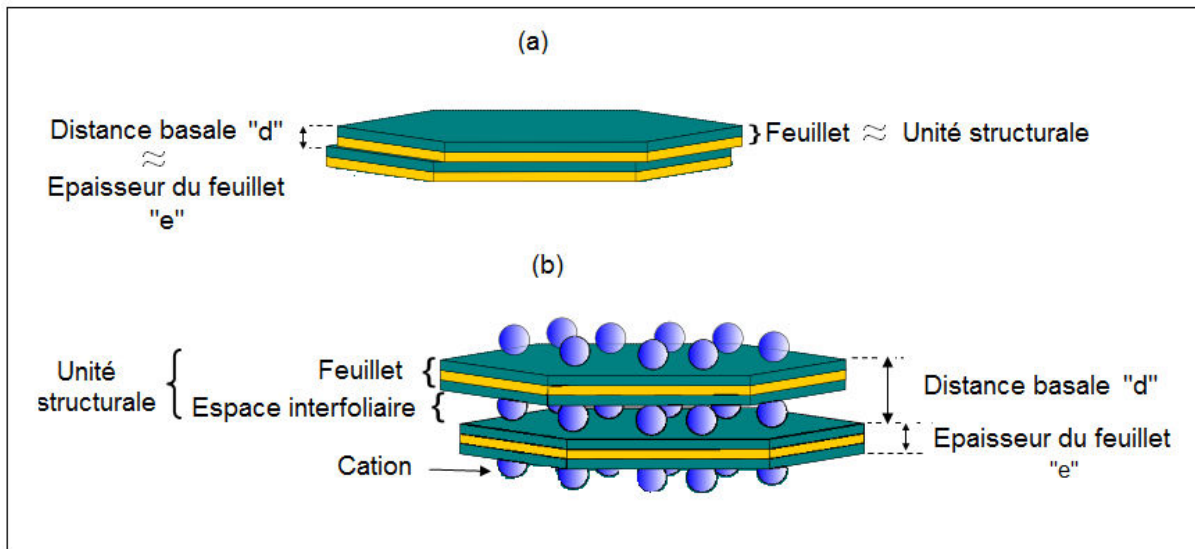


Figure II.10 : Représentation schématique d'une unité structurale d'un minéral argileux (a) sans cations interfoliaires, (b) avec cations interfoliaires.

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) ([Järnström et al,1990](#)). Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés ([Diard,1996](#)). Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du

chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs.

De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

II.3.2.7.2. Bioadsorbant

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées **bio-adsorbants** (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (**Crini et Badot, 2007**). Beaucoup d'études sur les biomatériaux sont entamées depuis ; les résultats de la recherche sont prometteurs. Le **tableau (II.3)**, présente quelques applications récentes de quelques biomatériaux en traitement des eaux. Ces biomatériaux sont retrouvés dans la nature en tant que déchets naturels (Herbages, algues marines), de sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique et autre (laitier, boues de laiterie etc.), et des déchets agricoles (bois, coques de fruits etc.). Ces biomatériaux sont donc abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber. Ce comportement est essentiellement attribué

- i) aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucosés (ce caractère hydrophile peut être également modifié)
- ii) à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques)
- iii) à la structure flexible des chaînes de polymères qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes) (**Gadd, 2009, 1990 ; Guibal, 2004**).

Tableau II.3 : Quelques applications récentes de biomatériaux en traitement des eaux.

Domaine de traitement	Matériau	Référence
Agro-alimentaire	épluchure d'orange	(Sivakumar et al, 2016)
Agricole	Epluchure de banane	(Neethu et al,2017)
Métallurgie	Cellulosique à bas prix	(Malik et al,2017)
Colorants textiles	Cactus	(Sakr et al,2015)
Eaux usées	Epluchure de banane et de citron	(subashree et al,2017)

II.3.3. Les procédés d'oxydation avancée

La notion de « Procédés d'Oxydation Avancée » (POA) a été introduite par (Glaze et al, 1987) qui les définissent comme des technologies dans lesquelles l'oxydation des contaminants organiques se produit principalement par des réactions avec des radicaux hydroxyles. Les POA, offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le **tableau(II.4)**, présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres. Ces radicaux sont très réactifs et non sélectifs et sont produits au moyen d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'ozone (O₃), le rayonnement ultraviolet, les ultrasons, au contact de catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Les POA ont été aussi utilisés avec succès en tant que méthodes de prétraitement, compte tenu de leur capacité à convertir les contaminants toxiques inhibiteurs des processus biologiques en des produits intermédiaires moins toxiques, et par conséquent davantage biodégradables (Belgiorno et al, 2010 ; Mohajerani et al, 2009). Les technologies d'oxydation avancée, bien que capables d'éliminer la quasi-totalité des polluants contenus dans les eaux usées, présentent cependant l'inconvénient d'un coût d'exploitation élevé par rapport aux autres procédés physico-chimiques classiques ou aux traitements biologiques (Mohajerani et al, 2009 ; Gulyas, 1997). Par conséquent, la solution la plus raisonnable est souvent le couplage des POA avec les méthodes de traitement conventionnelles, que ce soit en amont en tant que prétraitement ou en aval en tant que traitement tertiaire, selon les caractéristiques des eaux usées à traiter.

Tableau II.4 : Différents procédés d'oxydation avancée.

Procèdes non-photochimiques	Procèdes photochimiques
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	UV / H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV / H_2O_2/ O_3
Sonochimie	Photo-Fenton $Fe^{2+} / H_2O_2/UV$
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

II.3.4 Traitements couplés avec EC

L'EC comme toute autre technique de traitement, est souvent limitée dans son rendement de réduction de la pollution représentée par sa DBO, DCO, MES Turbidité etc. C'est pourquoi l'association de différentes techniques de traitement peut apporter une solution au manque d'efficacité de traitement. Par exemple en traitement des eaux de surface (eau potable, résiduaire), on a souvent recours à l'application d'une chaîne de traitement et non pas un traitement unique. En traitement d'eau potable par exemple, des traitements de clarification et séparation des particules de l'eau, nécessitent l'association de traitements de décantation, coagulation/floculation et filtration par adsorption sur charbon actif etc. En traitement spécifique ou pour des polluants récalcitrants (colorants, métaux etc.), il est souvent associé au moins deux techniques de traitement pour arriver à une efficacité de traitement optimale. Le **tableau (II.5)**, présente quelques études de couplage de l'EC avec d'autres techniques de traitement.

Tableau II.5: Récentes études de couplage de l'EC avec d'autres techniques en traitement des eaux.

Couplage/procédé	Effluent traité	Efficacité d'élimination (%)	Référence
EC+Biofiltration	Lixiviat d'enfouissement	NH ₄ (94), DBO (96) réfractaire, DCO (53) Couleur (85)	(Omar et al,2016)
EC+Adsorption (Epléchures de bananes)	solution synthétique de bleu de Méthylène	Bleu de méthylène (99)	(Carvalho et al,2015)
EC + procédé biologique à film fixé	eaux usées de Raffinerie de pétrole	Hydrocarbure de pétrole total Total HPT (98), DCO (95)	(Pérez et al,2016)
EC+ Photoélectro-Fenton + irradiation à la lumière UVA	Solution Synthétique de tartrazine	Couleur (100)	Thiam et al,2014)
EC/EF+ Élimination par une membrane tubulaire composite céramique contenant du graphène	solution synthétique pharmaceutique (Phtalates)	Butyl phthalate et Di(2-ethylhexyl) Phthalate (99), Cephalexin,Sulfamethoxazole et Caffeine (32-97)	(Yang et al,2016)
EC+ processus photocatalytique	les eaux usées Lthographique	TOC (74,43)	(Suárez-Escobar et al ,2016)
EC+procédé d'oxydation avancée	Effluent de Distillerie industriel	DCO et couleur (100)	(Aziz et al ,2016)
EC+oxydation photochimique	Solution synthétique d'hydroquinone	Hydroquinone (91,5)	(Akyol et al ,2015)
EC+membrane Dynamique	Eaux usées huileuses	Effluente d' Huile (65), huile de perméat (98,5)	(Yang et al ,2015)
EC+Ozonation	effluent Distillerie industriel	Couleur (10) DCO (95)	(Asaithambi et al ,2016)
EC+Electrooxydation	Eaux usées de Parc industriel	TOC (70,26), DCO (99,7), couleur (100) Turbidité(95)	(García-García et al ,2015)
EC+Electro-flotation	solution Synthétique D'oxycycline	Doxycycline (99)	(Zaidi et al ,2016)
EC+H ₂ O ₂ intermittent Addition	Solution Synthétique d' Acide perfluorocatanionoc	Acide perfluoro catanionique (99)	(Yang et al ,2016)
EC+ oxydation anodique	eau souterraine Contaminé en Arsenic	Arsenic (100)	(Zhang et al ,2014)

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mentionné les différents traitements des eaux résiduelles de laiterie : biologiques et physico-chimiques. Une attention particulière a été donnée pour les traitements employés à savoir les traitements d'oxydation chimique, électro-oxydation ainsi que l'EC objet de cette thématique. Ainsi plus de détails sur ces traitements ont été spécifiés séparément et un tableau récapitulatif de leurs couplages a été proposé montrant l'intérêt de l'association de traitements et les divergences des résultats obtenus.

Références bibliographiques

Abuzaid N.S., Bukhari A.A., Al-Hamouz Z.M. (1998). Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* (3), p.1341-1358.

Aksu Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Biochemical Process* 40,p. 997-1026.

Akyol A ., Can O.T., Bayramoglu M. (2015). Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process. *Journal of Water Process Engineering* (8) ,p. 45–54.

Alex A., Pratheeba P. (2015). Municipal Wastewater Treatment By Electrocoagulation. *International journal of technology enhancements and emerging engineering research* (3), p.62-65.

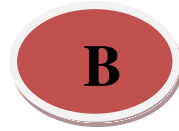
Alinsafi A., Khemis M., PonsM. N, LeclercJ.P., Yaacoubi A., Benhammou A; Nejmeddine A.(2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater.*Chemical Engineering and Processing* (44),p.461-470.

Arjunan B., Karuppan M. (2012) Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal* (183),p. 1– 9.

Arslan-Alaton I.,Kabdash I,mHanbaba D ., Kuybu E.(2008). Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes.*Journal of Hazardous Materials* (150), p. 166-173.

Asaithambi P., Aziz A.R.A ., Daud W.M.A.B.W. (2016). Integrated ozone–electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (105) , p.92–102.

Aziz A.R.A ., Asaithambi P., Daud W.M.A.B.W. (2016). Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection* (99), p. 227–235.



Badot P.M., Comte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B., Crini G. (2007). De l'Amidon pour Adsorber des Colorants. Dans : *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées - Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation Chimique*, Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p. 187-234.

Bagane M., Guiza S. (2000). Removal of a dye from textile effluents by adsorption. *Annales de Chimie-Science des Materiaux* 25, p.615-626.

Barczak M., Dabrowski A. (2010). Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: *Sorption Processes and Pollution*. Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre (4) ,p. 113-127.

Barka N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat .Université Iben Zohr faculté des sciences Agadir, N° d'ordre:65, 40-65 p.

Bazrafshan E., Amir H. M., Mohammad A. Z. (2014). Textile Wastewater Treatment by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *Iranian journal of health sciences* (1),p.16-29.

Behloul M ., Grib H ., Drouiche N., Abdi N., Lounici H. , et Mameri N. (2013) .Removal of Malathion Pesticide from Polluted Solutions by Electrocoagulation: Modeling of Experimental Results using Response Surface Methodology. *Separation Science and Technology* (48) p.664–672.

Belgiorno V., Naddeo V., Rizzo L. (2010). Water, wastewater and soil treatment by Advanced Oxidation Processes (AOPs) ». SEED, Sanitary Environmental Engineering Division. Department of Civil Engineering, University of Salerno, Italy. Chapter: 5 Publisher: Aster onlus 61-80p.

Bertrand S. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. Thèse de Doctorat. Ecologie, Environnement. Université de Franche-Comté, .Français. <NNT : 2011BESA2016>.p308.

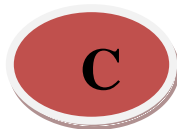
Bollina . (1947) Possibilities of the electric coagulator for water treatment. Water and Sewage (3), p. 21-25.

Bouaziz K. (2014). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier). 176 p.

Bourneuf S. (2015). Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduelles industrielles. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 199 p.

Bouchra L., Latifa B., Noureddine E., et Mehdi C. (2014). Traitement biologique de l'effluent liquide issue de l'industrie laitière par des champignons exogènes. International Journal of Innovation and Applied Studies (7), p. 1551-1559.

Brett C.M.A., Bret A.M.O. (1993). Electrochemistry principles, methods and applications, oxford science publication 427 p.



Calvet R., Terce M., Arvieu J.C. (1980). Ann. Agron 31 p. 385-427.

Cailleres S., Henin S., Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I, Edition Masson et INRA Paris p.70-79.

Catonne A. J.C. (1996). Traitements de surface par voie humide. Introduction. Techniques de l'ingénieur M 1428, 1 – 16 p.

Carvalho F., Prazeres A. R., Rivas J. (2013). Cheese whey wastewater: Characterization and treatment, Science of the total environment p. 385-396.

Carvalho H.P., Huang J., Zhao M., Liu G., Dong L., Liu X. (2015). Improvement of Methylene Blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system. Alexandria Engineering journal (54) ,p.777–786.

Castillo de Compins S. (2005). Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers. thèse de doctorat Toulouse , n°818, p. 1-198.

Centkin V.E., Belevstev A.N. (1985). Electrochemical treatment of industrial wastewater. Effluent Water Treatment Journal, 25 (7), p. 243-247.

Chaabane T., Sara Z., André D., et Rachida M. (2013). Treatment of pharmaceutical effluent by electrocoagulation coupled to nanofiltration. Desalination and Water Treatment (51), p.4987–4997.

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

Chen X., Chen G., Yue P.L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. Separation Purification Technology (19), p.65-76.

Crini G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science (30), p. 38-70.

Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology (97), p. 1061-1085.

Crini G., Badot P.M. (2010). Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon 493 p.

D

Dabrowski A. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advances Colloid and Interface Science* (93), p.135-224.

Diard P. (1996). Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de la station d'épuration-mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 279 p.

Donini J. C., Kan J., Szykarczuk J., Hassan T. A., Kar K. L. (1994). The Operating Cost of Electrocoagulation. *The Canadian journal of chemical engineering* (72), p.1-6.

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), p. 301-310.

E

Edeline F. (1998). L'épuration physico – chimique des eaux, théorie et technologie, 4^{em} édition Lavoisier, Paris, 288 p.

Emamjomeh M., Sivakumar M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management* (90), p. 1663-1679.

Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial C., Azzi M., Delmas H. (2008). Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (47), p. 1211-1223.

Eulmi A., Hazourli S., Abrane R., Bendaia M., Aitbara A., Touahria S., Chérifi M. (2019). Evaluation of Electrocoagulation and Activated Carbon Adsorption Techniques Used Separately or Coupled to Treat Wastewater from Industrial Dairy. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* p. 1-12.

F

Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Teled I., Moreno-Castilla, A.C .(1998). Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions . Langmuir (14), p. 1880-1886.

G

Gadd G.M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experientia (46), p. 834-840.

Gadd G.M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (84), p. 13-28.

Gale S. B., Donnell P. P., Bruckenstein S. (1977). Method and apparatus for electrochemical contaminat removal from liquid media, U.S. Patent n°4123339, p. 1-11.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. (1987) .The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation . Ozone Science &Engineering (9), p. 335-352.

Gao P., Chen X., Shen F., Chen G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. Separation and Purification Technology (43), p. 117-123.

Gardea-Torresdey L.J. (2007). Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplexcanescens*) , Journal of Chemical. Thermodynamics (39), p. 488–492.

García-García A., Martínez-Miranda V., Martínez-Cienfuegos I.G., Almazán-Sánchez P.T., Castañeda-Juárez M., Linares-Hernández I. (2015). Industria wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. Fuel (149), p. 46–54.

Giles H., Smith D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science (47) ,p. 755-765.

Guibal E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. Separation and Purification Technology (38), p. 43-74.

Gulyas H. (1997). Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. Water Science and Technology 36, (2-3), p. 9-16.

**H**

Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, (147), p.381-394.

Hanafi H., Sadif N ., Assobhej O ., Mountadar .M. (2009). Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. Revue des Sciences de l'Eau , (22), p. 473-485.

Hansen H.K., Nunez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R. (2007). Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. ElectrochimicaActa (52), p. 3464-3470.

Ho Y.S., Mckay G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. Process Biochemistry (38), p.1047-1061.

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

**I**

Irdemez S., Yildiz Y.S., Tosunoglu V. (2006). Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. Separation and Purification Technology 52 (2), p. 394-401.

J

Järnström L., Sternius P. (1990). Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite : salt effects and competitive adsorption, *Colloids and Surfaces*, (50), p.47-73.

K

Khalid S. H., Andy S., Rafid Al Kh ., Montserrat O. P., David Ph. (2017). Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of Environmental Management* (189), p. 98-108.

Koparal A.S., Ogutveren U. B. (2002). Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* (B89), p. 83-94.

L

Landolt D. (1993). *Traité des matériaux. Tome 12, Corrosion et chimie de surface des métaux.* Presse polytechniques et universitaires romandes. Preis: 118 p.

Le Cloirec P. (2003). Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'ingénieur.* Vol. G 16 n° G 1770.

Limousin G., Gaudet J-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M.(2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* (22), p. 249-275.

Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urena-Nunez F. A. (2007). Combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* (144), p. 240-248.

**M**

Malik D. S., Jain C. K. , Anuj K . Yadav. (2017). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review *Applied Water Science* (7), p. 2113–2136.

Maather F., Sawalha R., Peralta-Videa J., Romero-González J., Duarte- Gardea M., Harkins W.D., Jura E.J. (1944). The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids . *Journal of Chemical Physics* (12), p. 112-113.

McKay G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p.

Meunier N., Drogui P., Gourvenec C., Mercier G., Hausler R., Blais J.F. (2004). Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environmental Technology* (25) ,p.235-245.

Miguet M. (2015) .Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire.These de Doctorat. Universite de Perpignan , France. <NNT :2015PERP0029>. 239 p.

Moletta R., Torrijos M. (1999). Technique de l'Ingénieur ; traitement des effluents de la filière laitière. F 1501, p. 1-21.

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

Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F.(2009). An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment *International Journal of Engineering* 3 (2),p. 120-146.

Muharam S., Lela M.Y., Citra I .R. (2017). Simultaneous Combination of Electrocoagulation and Chemical Coagulation Methods for Medical Wastewater Treatment. *Makara Journal of Science* P. 113-118.

N

Neethu P., Chinnamma M.A. (2017). Natural Adsorbents for Agricultural Waste Water Treatment. International Journal of Advanced Engineering, Management and Science (IJAEMS) (3), p.371-373.

O

Oumar D., Patrick D., Gerardo B., Rino D., Ihsen B.S. (2016). Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill lachate. Journal of environmental management 181, p.477-483.

P

Permo. (1981). La pratique de l'eau - Usages domestiques collectifs et industriels. Ed. du Moniteur, Paris, 435 p.

Persin F., Rumueau M. (1989). Le traitement électrochimique des eaux .Tribune de l'eau 82(3), 45-56.

Pérez L.S ., Rodrigue O.M., Reyna S., Sánchez-Salas J.L., Lozada J.D., Quiroz M.A., Bandala E.R . (2016). Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 91, p.53–60.

Phutdhawong W., Chowwanapoonpohn S., Buddhasukh D. (2000). Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. Analytical Sciences (16), p. 1083-1084.

Picard I. (2000) Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation – thèse de Doctorat Université de Limoges, 12-35 p.

Pretorius W.A., Johannes W.G., Lempert G.G. (1991). Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrodes in series arrangers .Water South Africa (172), p. 133 – 138.

R

Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. (2000). Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, Ed., New York, USA, Chapitre (27), p. 227-405.

Rodríguez-Reinoso F. (1997). Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. In: Introduction to Carbon Technologies. Ed: Universidad de Alicante, Alicante, Espagne 60 p.

Rajeshwar K., Ibanez J.B. (1997). Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, San Diego, California 776 p.

Rumeau M.(1989). Méthodes électrolytiques de traitement des effluents-Première partie. Electro-coagulation, flottation, détoxification, chloration, L'eau et l'industrie p 47-51.

S

Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A. (2015). Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus. Journal of Materials and Environmental Science 6, (2), p. 397-406.

Senesi N., Chen Y., Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U., Yaron B. (1989). Interactions of toxic organic chemicals with humic substances, in: Toxic Organic Chemicals in Porous Media., eds., Ecological Studies, Springer-Verlag, Berlin (73) p. 37-90

Sivakumar D., Shankar., Janaki Sundaram S. (2016). Treating dairy industry effluent using orange peel powder. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences (9), p.1550-1552.

Solak M., Kih M., Yazic H., Sencan A. (2009). Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. Journal of Hazardous Materials (172), p. 345-352.

Streat M., Patrick J.W., Camporro M.J. (1995). Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. Water Research (29) , p.467-472.

Stuart F.E. (1946). Electronic principal of Water purification. The new England Wat. Works Assoc (60), 3, 236 – 242 pp.

Suárez-Escobar A., Pataquiva-Mateus A., López-Vasquez A. (2016). Electrocoagulation–photocatalytic process for the treatment of lithographic wastewater. Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetic study. Catalysis Today (266), p. 120–125.

Surya praba Dr S .R ., Anusha. G. (2017). Treatment of Wastewater using Banana and Lemon Peels as Adsorbents International Journal of Engineering Technology Science and Research IJETSRS 4, p. 1289-1291.

Sun L. M., Meunier F., Baron G. (2005). Adsorption - Procédés et applications. Technique de l'ingénieur V1, J2731.

Szpyrkowicz L. (2005) Hydrodynamic effects on the performance of electro-coagulation/electro-flotation for the removal of dyes from textile wastewater. Industrial and Engineering Chemistry (44), p.7844-7853.



Temkin M .J., Pyzhev V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms , Actaphysiochim USSR (12) ,p. 217-225.

Thiam A., Zhou M., Brillas E., Sirés I. (2014). Two-step mineralization of Tartrazine solutions: study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. Applied Catalysis B: Environmental (150), p.116–125.

Tikariha A., Omprakash S. (2014). Study of characteristics and treatments of dairy industry waste water. Journal of Applied & Environmental Microbiology 2(1), p. 16-22.

V

Viallis-Terrisse H. (2000). a Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles , Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France p255.

Vik K., Carlson D.A., Eikum A.S., Gjessing E.T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Research* 18 (11), p.1355-1360.

Volesky B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* (59), p. 203-216.

W

Weber W. J., Pirbazari M., Long J. B., Barton D. A. (1980). Potential Mechanisms for Removal of Humic Acid from Water by Activated Carbon, *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*, Ann Arbor Science Publishers (1) p. 317-336.

Wendt H., Kreysa G.(2001). Génie électrochimique-Principe et procédés. Dunod, Paris, France. 386 p.

Y

Yang B., Han Y., Deng Y., Li Y., Zhuo Q., Wu J. (2016). Highly efficient removal of perfluorooctanoic acid from aqueous solution by H₂O₂-enhanced electrocoagulation-electroflotation technique. *Emerging Contaminants* (2), p. 49–55.

Yang C.L., Kravets G. (2002). Removal of cadmium in leachate from waste alumina beads using electrochemical technology. *Chemical Engineering Communications* (189), p. 827-848.

Yang G.C., Chen Y.C., Yang H.X., Yen C.H. (2016). Performance and mechanisms for the removal of phthalates and pharmaceuticals from aqueous solution by graphene-containing ceramic composite tubular membrane coupled with the simultaneous electrocoagulation and electrofiltration process. *Chemosphere* (155), p. 274–282.

Yang T., Qiao B., Li G.C., Yang Q.Y. (2015). Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. *Desalination* (363), p.134–143.

Yilmaz A., Boncukcuoglu R., Kocakerim M., Keskinler B. (2005). The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials* (B125), p. 160-165.

Yonar T., Sivrioğlu Ö., Özen N. (2018). Physico-Chemical Treatment of Dairy Industry Wastewaters: A Review Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing p.180-190.



Zaidi S., Chaabane T., Sivasankar, V., Darchen A., Maachi R., Msagati T.A.M., Prabhakaran M. (2016). Performance efficiency of electro-coagulation coupled electro-flotation process (EC-EF) versus adsorption process in doxycycline removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection* (102), p. 450–461.

Zhang P., Tong M., Yuan S., Liao P. (2014). Transformation and removal of arsenic in groundwater by sequential anodic oxidation and EC. *Journal of Contaminant Hydrology* 164, p. 299–307.

Zodi S. (2012). Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, thèse de doctorat de l'université de Lorraine 1-180 p.

Zongo I., Maïga A., Wéthé J., Valentin G., Paternotte G., Leclerc J-P., Lapique F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous material* (169), p.70–76.

**ETUDE
EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE III :
MATERIELS
ET METHODES**

III.1. Echantillonnage et paramètres analysés

Le volume moyen des eaux usées de la laiterie étudiée est d'environ 720000 L/jour. L'échantillonnage, a été effectué en sortie du collecteur principal et l'eau recueillie est essentiellement composée de constituants de la production de lait et de ses dérivés (fromage, beurre) ainsi que de composés pour le nettoyage et de désinfection des équipements de production. La cadence et le mode d'échantillonnage à des débits élevés et faibles des eaux usées sont consignés dans les travaux de [Hazourli et al , 2007](#). Pour les expériences de traitements par EC et d'adsorption sur CAG, l'échantillonnage a été réalisé sur un volume moyen de 50 litres d'eau résiduaire, répartis sur toute une journée de pleine exploitation des installations de production. L'ensemble des paramètres contrôlés périodiquement (turbidité, DCO) ou ponctuellement (DBO₅, graisses, phosphore), ont été analysés conformément aux règles de conservation et aux méthodes d'analyse standardisées ([AFNOR 2007](#), [Rodier 2009](#)). Les dispositifs de mesure de ces paramètres sont ceux utilisés par [Hazourli et al, 2007](#). Tous les produits chimiques utilisés dans l'analyse de ces paramètres, sont de pureté analytique reconnue (Sigma®-Aldrich, UK) et toutes les solutions sont préparées à partir d'une eau ultra pure de résistivité 18 MΩcm. La caractérisation des eaux étudiées a montré une similitude des résultats avec ceux de [Hazourli et al , \(2007\)](#) et [Aitbara et al, \(2014\)](#) qui dans tous les cas, donnent des valeurs moyennes en DBO₅ de 1260 mg/L, 460 mg/L en graisses, 45 mg/L de phosphore, 2300 mg/L en DCO, et 1000 NTU en turbidité. Les paramètres contrôlés en continu, à savoir la turbidité et la DCO, ont des moyennes d'erreurs relatives de ± 5% et 10% successivement.

III.2. Procédure expérimentale

III.2.1. Réacteur d'EC et procédure expérimentale

L'optimisation de l'EC a été réalisée au moyen d'un montage (**Figure.III.1 et photo correspondante**) constitué d'un réacteur en verre thermorégulé cylindrique, d'une capacité de 1 litre, contenant deux électrodes en aluminium plates et parallèles espacées de 1 cm où est appliquée une densité de courant donnée au moyen d'un potentiostat. Les dimensions de chacune des électrodes sont de 15 x 3 cm soit une surface totale de 45 cm² et une surface active de 36 cm². La conductivité électrolytique nécessaire à l'EC est assurée par l'addition dans la solution à traiter de KCl à 1,5 g/L. A l'aide d'une pompe péristaltique (Master Flex L/S Model 77202-60), l'eau à traiter circule en continu vers le réacteur de bas en haut.

L'optimisation de l'EC a été développée pour des tests d'influence de densité de 5, 10 et 20 mA/cm², des débits d'eau à traiter de 20, 40,70 et 100 ml/min, des turbidités initiales de 1000, 500, 300 et 100 NTU, ainsi que des valeurs de pH de 9, 7, 5 et 3. L'ajustement du pH a été réalisé avec des solutions de HNO₃ et NaOH 1 M. D'autre part, des essais de changement d'électrodes et de leurs surfaces actives, ont été testés avec : Fe/Fe , Fe/Al, Al/Fe, Al/Al. Entre deux tests, le réacteur d'EC et les électrodes sont nettoyés avec HCL à 10⁻²M puis rincés abondamment à l'eau bidistillée pour éliminer les résidus et les dépôts de sels provenant principalement des eaux usées.

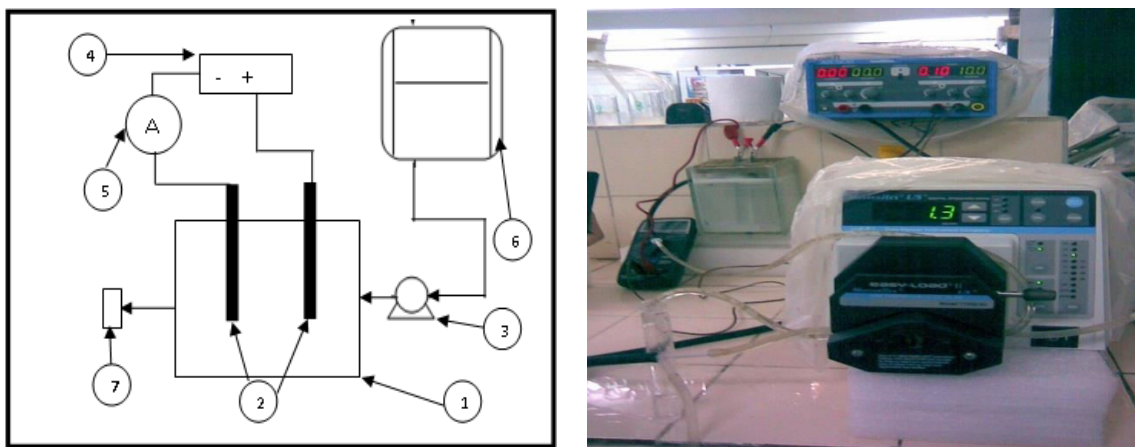


Figure III.1 : Montage d'EC et photo correspondante

- | | |
|------------------------------|--|
| 1- Réacteur électrochimique. | 5- Ampèremètre. |
| 2- Electrodes Fe /Al. | 6- Réservoir d'alimentation |
| 3- Pompe péristaltique. | 7- Sortie réacteur (lieu de prélèvement) |
| 4- Potentiostat. | |

III.2.2. Expériences d'adsorption

L'optimisation de l'adsorption des eaux résiduaires de laiterie a été réalisée en système batch sur trois matériaux à savoir : les noyaux de dattes (ND), un charbon actif (CAG) commercial (F400) et une diatomite locale de l'Oranie (Sig). Les caractéristiques de ces matériaux ont été réalisées au laboratoire et reportées dans les travaux de (Khelaifia et al, 2016 ; Hachani et al, 2017). Pour l'étude d'adsorption batch, les effets de la dose de CAG, N.D et Diatomite (0,1 à 2g/L) de la turbidité initiale (100 à 1000 NTU) et du pH (2 à 11) de l'eau à traiter ont été testés. Les essais ont été effectués dans des béchers de 100 mL. Dans chaque bécher une masse de matériau a été soigneusement mélangée avec 50 mL de la solution d'eau à traiter à concentration donnée. Après agitation du mélange à 150 tr/min pendant un temps de contact déterminé, les échantillons sont filtrés pour mesurer la turbidité et la DCO résiduelles. Les essais de température ont été réalisés grâce un bain marie (Memmert WNB 7-45).

III.2.3. Expériences d'oxydation avancée

Cette partie a pour objectif d'observer les effets du traitement d'oxydation chimique et électrochimique ou électrofenton et les comparer aux résultats de l'étude de l'EC employée. L'oxydation chimique a été réalisée avec deux oxydants : l'eau oxygénée H₂O₂ (Merck BDH England à 30%) et le persulfate (K₂S₂O₈ Merck 99,1%). Pour les essais d'oxydation, ils ont été conduits à raison de 0,001 à 0,1M en H₂O₂ et de 100 à 1000mg/L pour K₂S₂O₈. L'effet de température a été réalisé aussi à température entre 10 et 45°C.

Pour la partie électrochimique ou électrofenton, l'installation employée est celle de l'EC avec l'anode en fer et la cathode en aluminium. Les oxydants cités ont été ajoutés séparément dans le réacteur pour évaluer le taux de traitement et le comparer à l'EC. Les conditions opératoires sont gardées constantes et semblables à celles utilisées en EC à savoir : une densité de 20mA/cm², un débit de 40ml/min, KCl à 1,5g/L, une turbidité initiale à 1000 NTU à température ambiante (21°C). Cependant le pH est fixé à 3 pour initier la réaction Fenton.

III.2.4. Expériences de couplage

L'optimisation du traitement batch, a permis de compléter une série de mesures en mode dynamique des eaux usées traitées partiellement en EC. Pour cela, une mini-colonne de longueur 25 cm et de diamètre 1cm (**Figure. III.2**), est remplie à 2 g de CAG (Hauteur du lit 2,7cm après l'optimisation de la masse). L'effluent sortant du réacteur d'EC percole cette mini-colonne à un débit optimisé de 40 mL/min maintenu à l'aide d'une seconde pompe péristaltique (Master Flex L/S Model 77202-60) qui peut être stoppée car le débit par gravité est raisonnable entre 40 et 50 ml/min.

Les échantillons à la sortie de la mini-colonne sont récupérés, pour analyser une seconde fois la turbidité et la DCO résiduelle, et évaluer à la fin, le taux d'efficacité de traitement du couplage EC/adsorption sur CAG. Le CAG utilisé est un charbon commercial (Chemviron-F400), très sollicité en traitement de l'eau. C'est un charbon minéral de granulométrie inférieure à 1mm, mésoporeux, d'une surface spécifique de $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, de volume poreux $0,9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ et avec des oxydes de surface beaucoup plus acide que basique: $1,29 \text{ méq/g}$ contre $0,27 \text{ méq/g}$ successivement ([Hazourli et al, 1994](#)).

Avant d'être expérimenté dans les tests d'adsorption, le charbon est d'abord abondamment lavé avec de l'eau bidistillée pour éliminer les cendres minérales résiduelles éventuelles, puis il est séché à 105°C jusqu'à masse constante.

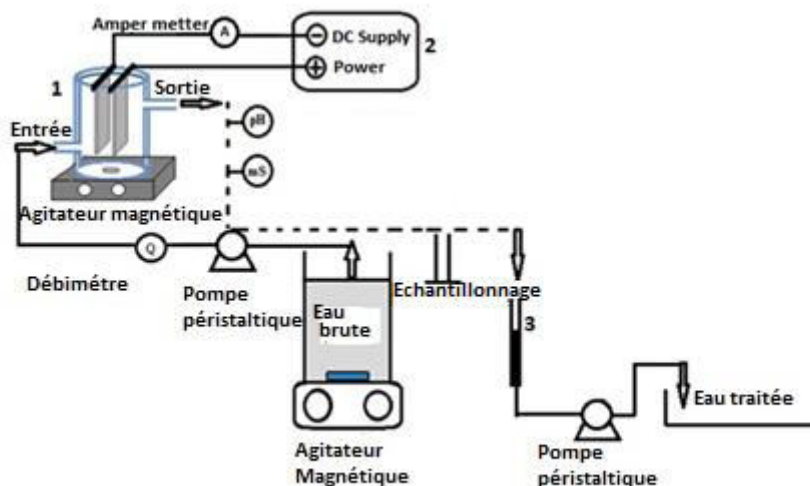


Figure III.2 : Equipement employé EC/adsorption sur CAG

1- Réacteur d'EC avec deux électrodes Al/Al. 2- Potentiostat. 3- Colonne CAG

Références bibliographiques**A**

Aitbara A., Cherifi M., Hazourli S & Leclerc J.P. (2014). Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Desalination and Water Treatment* p. 1–10.

Association Française de Normalisation (AFNOR). (2007). Recueil de normes françaises, réglementation concernant la pollution des eaux, Paris, France, 434p.

K

Khelaifia F. Z ., Hazourli S ., Nouacer S ., Hachani R., Ziati M.(2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration & Biodegradation* (114), p. 76-86.

H

Hachani R., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia F. Z., Nait Merzoug N . (2017).

Performance Study of a Low-cost Adsorbent—Raw Date Pits—for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution, *Water Environment Research* p.827-838.

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M. (2007). Prétraitement par coagulation floculation d’eaux résiduaires d’une laiterie industrielle, *journal de la société algérienne de chimie* p. 155-170.

Hazourli S., Bonnacaze G., & Astruc M. (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d’un charbon actif en grains , *Carbon* 32 (3), P. 523–535.

R

Rodier J., L’analyse de l’eau, 2009. 9^e Éd. DUNOD, Paris, France, 1526p.

**CHAPITRE IV :
RESULTATS
ET DISCUSSION**

IV.1.Introduction

Comme il a été rapporté précédemment, les eaux résiduaires de laiterie provoquent une pollution à charge essentiellement organique dont l'élimination de l'eau nécessite un traitement biologique ou bien l'association de traitements appropriés. Dans cette optique, il a été choisi des options de traitement physico-chimiques diverses comme l'oxydation chimique avec H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations, l'EC seule et associée à l'adsorption dans des conditions déterminées. Dans ce qui suit, ces différents traitements seront optimisés et un mécanisme qui sera proposé.

IV.2. Caractérisation de l'eau résiduaire de laiterie

Les eaux usées qu'elles soient domestiques, industrielles ou urbaines, contiennent des matières polluantes diverses de par leurs natures physique et chimique. Pour les eaux usées rejetées par l'industrie laitière, elles sont de nature organique ; par ce fait la biodégradation de ces matières provoque une consommation importante de l'oxygène dissous d'où une eutrophisation possible du milieu récepteur avec une détérioration de la faune et la flore et formation d'espèces résistantes nocives. L'intérêt croissant porté à la qualité de l'eau a conduit à définir pour ces eaux un certain nombre de paramètres spécifiques dans le but d'apprécier leur action potentielle sur le milieu aquatique récepteur et l'environnement. Parmi ces paramètres on peut citer les concentrations en azote (sous ses différentes formes), phosphore, chlorures, sodium, nitrates, MES ...etc. D'autres paramètres plus significatifs comme la DBO et la DCO sont essentiels pour évaluer le degré de pollution d'un rejet. Le **tableau IV.1** d'analyses physico-chimiques, issu des travaux de ([Hazourli et al, 2007](#)) sur la caractérisation de la pollution de la laiterie étudiée en pleine activité de production, indique que les normes algériennes de rejets industrielles sont souvent dépassées pour de nombreux paramètres ([J.O.R.A, 2006](#)).

Tableau IV.1 : Variations extrêmes sur 4 jours d’analyses de quelques paramètres de pollution des eaux résiduaires de la laiterie (Hazourli et al, 2007)

Paramètres	Valeurs		Normes algériennes de rejets industriels
	Min	Max	
Température (°C)	23	32	30
pH	3,02	9,99	6,5-8,5
TH (°F)	145	350	—
Chlorures (mg/L)	300	1600	1200
Conductivité (µs/cm)	542	1922	—
Densité	0,4	1,2	—
Extrait sec total (g/L)	0,42	6,76	—
Azoté total (mg/L)	84	224	40
Turbidité (NTU)	35	1485	—
Acide lactique (°D)	3	3,3	—
MES (mg/L)	11	45,7	30
Vitesse d’écoulement du rejet (m/h)	86	345	—
Oxygène dissous (mg/L)	3,7	8	—
DBO ₅ (mg/L)	1270		30
DCO (mg/L)	2300		125

IV.3. Résultats du traitement d'EC des eaux résiduaires de laiterie

Le traitement d'EC en mode dynamique des eaux de laiterie étudiées, nécessite une optimisation des paramètres opératoires tels que la densité de courant et du temps de réaction la turbidité initiale, le pH etc. Dans ce qui suit, il sera détaillé la démarche suivie, les paramètres et gamme de valeurs choisis, ainsi que les résultats obtenus pour l'influence chaque paramètre.

IV.3.1. Effet de la densité de courant et du temps de réaction

En EC, l'optimisation de paramètres opératoires, passe nécessairement par l'étude de l'influence de la densité de courant qui évolue d'une manière proportionnelle avec la quantité d' Al^{3+} produite par l'anode sacrificielle mais aussi avec les floccs d'hydroxyde d'aluminium résultant de l'oxydation. Les floccs formés sont quantitativement liés à la matière organique constituant l'eau résiduaire étudiée (Touahria et al, 2016). Expérimentalement, le paramètre de densité de courant a été étudié pour les valeurs de 5, 10 et 20 mA/cm², avec un pH libre de 7,08, une conductivité ~ 3 mS/cm à température ~ 25 ° C et des valeurs initiales de turbidité et de DCO de 1000 NTU et 2300 mg/L successivement ; le débit étant de 40 mL/min. Les résultats montrent que la densité optimale est de 20 mA/cm². Le taux d'efficacité de l'EC augmente rapidement pendant les 10 premières minutes pour se stabiliser ensuite à des taux d'environ 80% pour la DCO (Figure. IV.1a), et plus de 95 % pour la turbidité. (Figure. IV.1b). Des taux similaires ont été trouvés sur des eaux résiduaires de laiterie en mode batch (Sharma, 2014) et continu (Tezcan et al, 2014) mais pour des eaux de composition différente et de densité de courant beaucoup plus élevée. Aussi, l'utilisation de grandes valeurs de densité de courant et de temps d'électrolyse peut constituer un frein à l'utilisation de la méthode d'EC en raison de fortes pertes de masse d'aluminium aux électrodes et de grands volumes de boues formées, ainsi qu'une dépense énergétique élevée (Dermouchi et al, 2015). Il est à noter qu'à densité de courant optimisée, la perte de masse maximale en Al et le volume de boues liquides formées sont faibles; leurs valeurs sont inférieures à 300 mg et 250 mL/L d'eau traitée, successivement. Par conséquent, les valeurs de densité de 20 mA/cm² et le temps d'électrolyse de 10 min sont maintenus pour toutes les expériences suivantes.

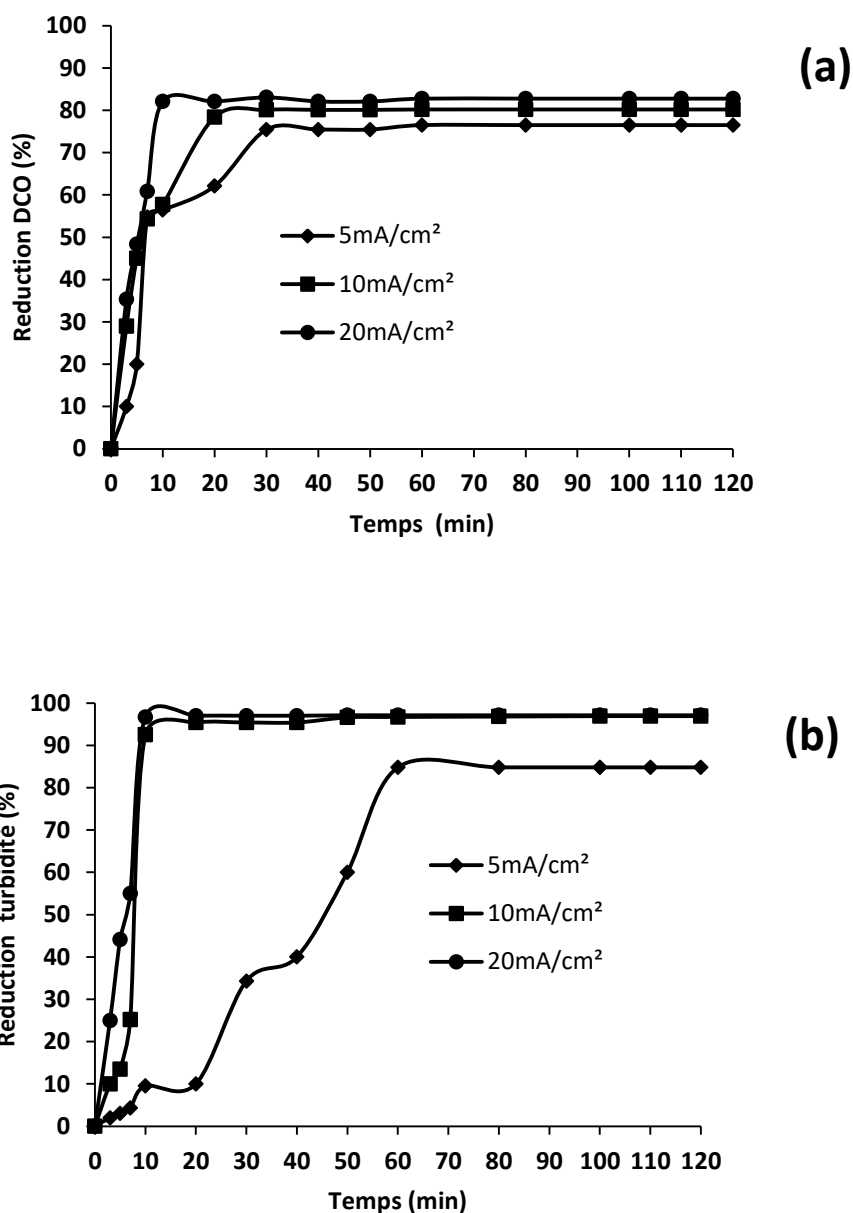


Figure IV.1 : Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur l'efficacité de traitement de la DCO (a) et de la turbidité (b).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH libre de 7,08, conductivité ~ 3 mS/cm, turbidité=1000 NTU, DCO=2300 mg/L, débit=40mL/min

IV.3.2.Effet du débit

Cette étude de l'effet du débit de passage de l'eau dans le réacteur sur l'efficacité de l'EC, a été conduite avec un échantillon d'eau de laiterie à 1000 NTU et 2300 mg/L en DCO en présence KCL à 1,5 g/L, une densité de courant de 20 mA/cm², un pH libre à 7,07, et une température ambiante 25°C. L'augmentation du débit de 20 à 100 mL/min réduirait le temps de séjour de l'eau dans le réacteur, ce qui limiterait le temps de réaction provoquant moins de distribution d'aluminium et d'hydroxyde d'aluminium formé. Aussi, la turbulence dans le réacteur est augmentée ce qui réduirait l'efficacité du traitement. Les phénomènes sont inversés lorsque le débit d'entrée est réduit. Les résultats (**Figure. IV.2**), soutiennent cette discussion sur le débit, que ce soit pour le paramètre DCO ou turbidité. Ce type de comportement a été observé par d'autres auteurs mais pour d'autres eaux industrielles ([Lin et Peng, 1996](#); [Zaidi et al; 2015](#)). Ainsi le débit de 40mL/min a été choisi pour les essais ultérieurs.

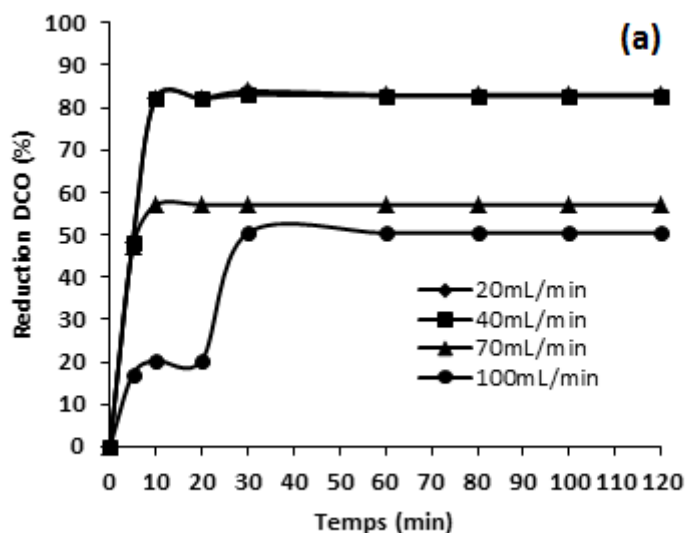


Figure IV.2 : Effet du débit sur l'efficacité de traitement de la DCO(a).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH libre de 7,08, conductivité ~ 3 mS/cm , turbidité=1000 NTU, DCO=2300 mg/L, densité=20 mA/cm²

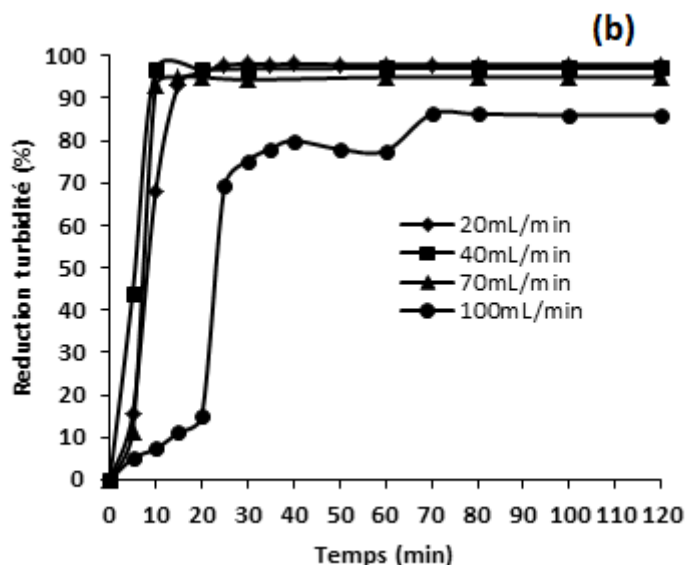


Figure IV.2 : Effet du débit sur l'efficacité de traitement de la turbidité(b).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH libre de 7,08, conductivité ~ 3 mS/cm , turbidité=1000 NTU, DCO=2300 mg/L, densité=20 mA/cm²

IV.3.3.Effet de la turbidité initiale

Pour l'étude de l'influence du paramètre de turbidité initiale, elle a été réalisée à une densité de courant de 20 mA/cm², un pH libre de 7,07, un débit à 40mL/min et une température ambiante 25°C. Seul le paramètre turbidité a été varié de 1000 NTU à 100 NTU. Les résultats montrent un taux de réduction significatif autour de 99% en moins de 10 min de temps de réaction pour toutes les valeurs de turbidité étudiées (**Figure. IV.3a**). Pour la DCO, il est constaté, une diminution de son efficacité en passant d'une turbidité de l'eau de 1000 NTU à 100 NTU (**Figure. IV.3b**). Ceci serait lié à l'existence d'un excès de colloïdes pour des valeurs de turbidité élevées et inversement. Ce fait a également été rapporté par [Sengil et ozacar, 2006](#) lors de la réduction de la DCO d'une eau résiduaire (huile-graisse) par EC en mode batch.

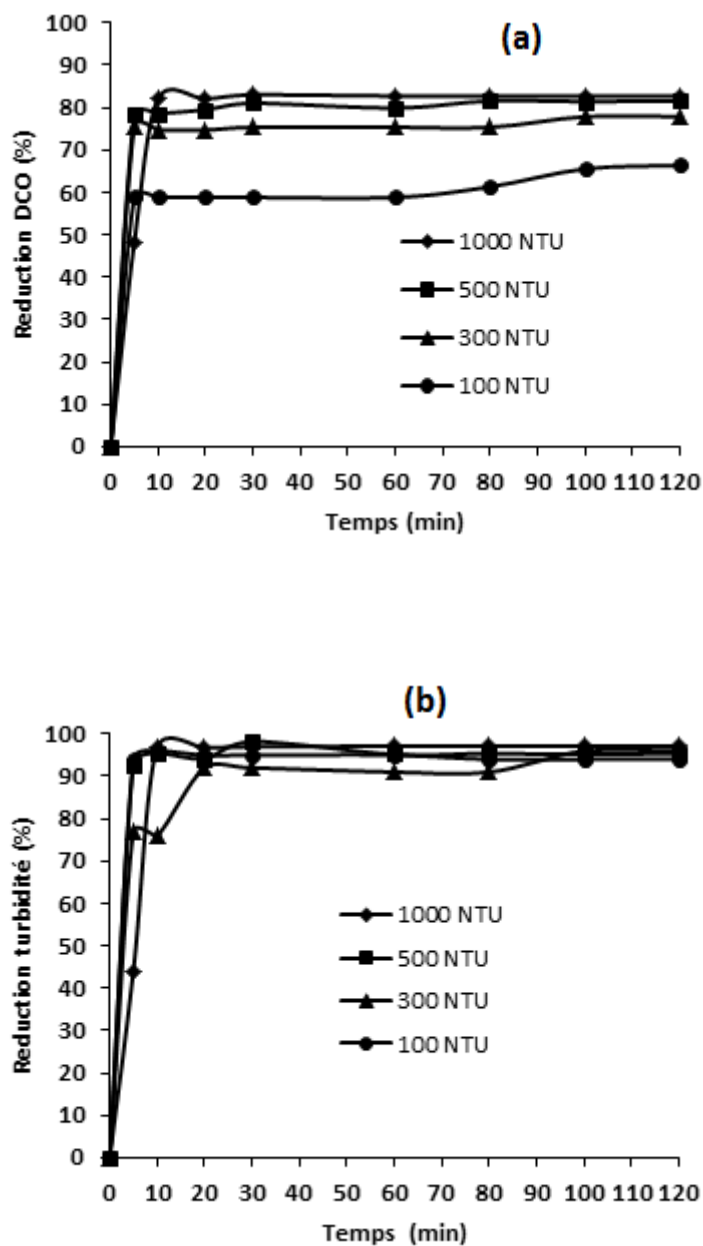


Figure IV.3 : Effet de la turbidité initiale sur l'efficacité de traitement de la DCO(a) et de la turbidité (b).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH libre de 7,08, conductivité ~ 3 mS/cm, débit=40mL/min, DCO=2300 mg/L, densité=20 mA/cm² .

IV.3. 4.Effet du pH

Pour l'influence du pH initial de l'eau résiduaire, il détermine la spéciation des ions aluminium générés par l'application de courant en solution, il précise aussi la solubilité des produits formés. Ce paramètre important affecte donc la performance globale et l'efficacité de l'EC. Lorsque le pH est compris entre 3 et 9, les ions Al^{3+} et OH^- générés par les électrodes réagissent pour former différentes espèces de monomères qui finissent par se transformer en composés insolubles $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphes décantables. Selon le diagramme de Pourbaix, au-dessus de pH 9, l'espèce soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est prédominante. Aussi, dès le début du processus d'EC, le pH final augmente régulièrement jusqu'à un pH très basique. Cette augmentation du pH est due à la formation d'ions hydroxydes à la cathode à partir de la réaction de réduction de l'eau. Ainsi pour des pH initiaux acides 3, 5 ; les pH finaux observés sont de 6,5 et 7,5 respectivement. Ces valeurs de pH coïncident avec la formation optimale de $\text{Al}(\text{OH})_3$. En effet, il a été trouvé, des taux de réduction de la DCO entre 60 et 80 % (**Figure.IV.4a**) et pour la turbidité des taux avoisinant les 99 % (**Figure.IV.4b**) correspondant aux pH initiaux entre 3 et 9. Le pH optimal de réduction maximale de la DCO est de ~ 7 où les espèces d'hydroxydes d'aluminium insolubles formés avec les composés organiques et inorganiques de l'eau résiduaire, seraient en quantité importante. Pour les autres pH où la DCO est moins réduite; certains composés solubles dans l'eau seraient moins réactifs avec l'aluminium pour former des substances insolubles. **Hector et al , 2007**, ont montré que le mécanisme de la réduction de la DCO est liée à la réactivité de l'électrode avec les composés organiques en solution et la formation de sels insolubles, à la solubilité des composés formés pendant l'EC, ainsi que le pH final de la solution traitée.

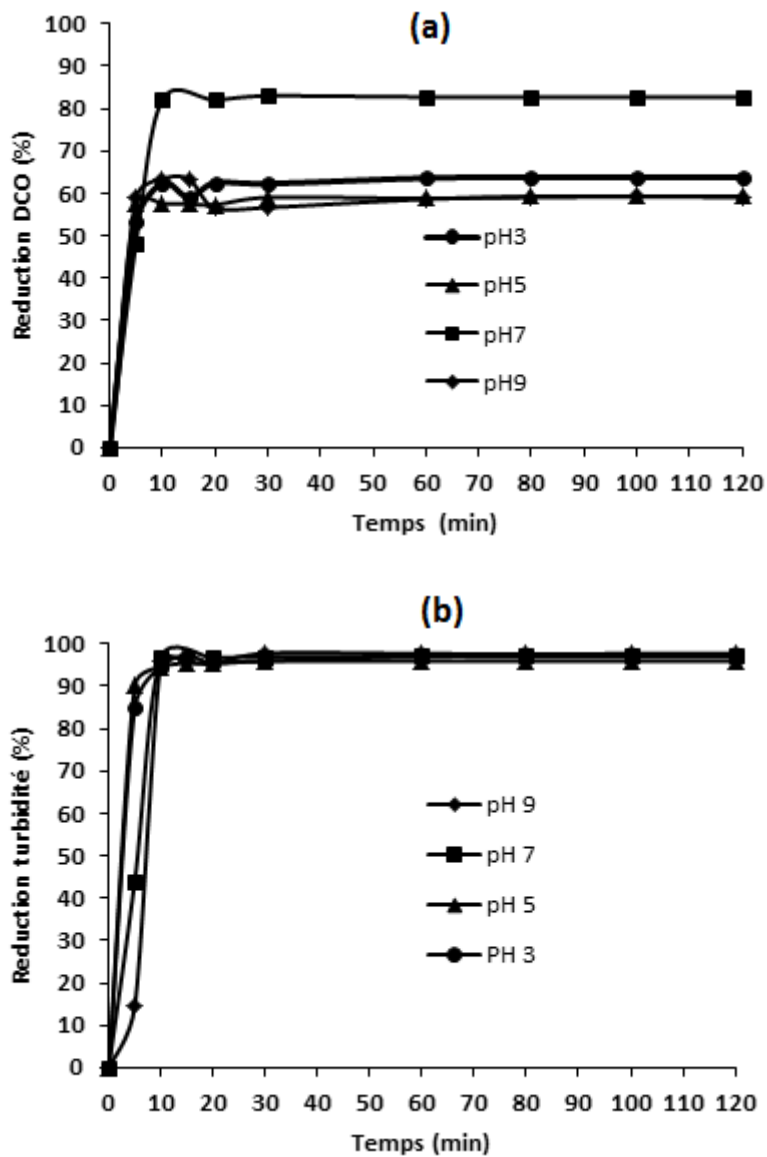


Figure IV.4 : Effet du pH sur l'efficacité de traitement de la DCO(a) et de la turbidité (b).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; conductivité ~ 3 mS/cm, débit=40mL/min, turbidité=1000 NTU, DCO=2300 mg/L, densité =20 mA/cm².

IV.3. 5.Effet de l'agitation du réacteur d'EC sur l'efficacité du traitement

Un procédé d'EC nécessite l'installation d'un agitateur pour assurer l'homogénéité soutenue de l'effluent. Il est évident que les bulles de gaz électrolytique produites durant le processus peuvent aussi aider à favoriser le contact entre les différentes particules de l'effluent (**Holt, 2002**). Pour satisfaire aux exigences d'un réacteur parfaitement mélangé, il est nécessaire que l'agitation soit continue afin d'assurer une concentration en polluants constante dans l'ensemble du réacteur. Le temps de rétention hydraulique ainsi que la trajectoire de l'effluent à l'intérieur des cellules en régime continu peuvent influencer l'efficacité de l'agitation (**Proux, 2008**). Une bonne agitation requiert un temps de contact suffisant entre les particules polluantes et l'agent coagulant et permet aussi l'homogénéisation de l'effluent. Cependant cette agitation est maintenue à une vitesse assez faible (à 100 tours/min) afin de ne pas cisailer les floccs formés et faciliter leur décantation. Les résultats représentés dans la **FigureIV.5**. Confirment la théorie. En effet une grande vitesse d'agitation réduit relativement le rendement d'élimination de la DCO et la turbidité ; une vitesse d'agitation réduite voire absente va dans le même sens de la réduction de l'efficacité du traitement. C'est pourquoi la vitesse d'agitation a été choisie pour l'ensemble des expériences à 100 tours/min afin d'obtenir une réduction optimale de la turbidité et de la DCO.

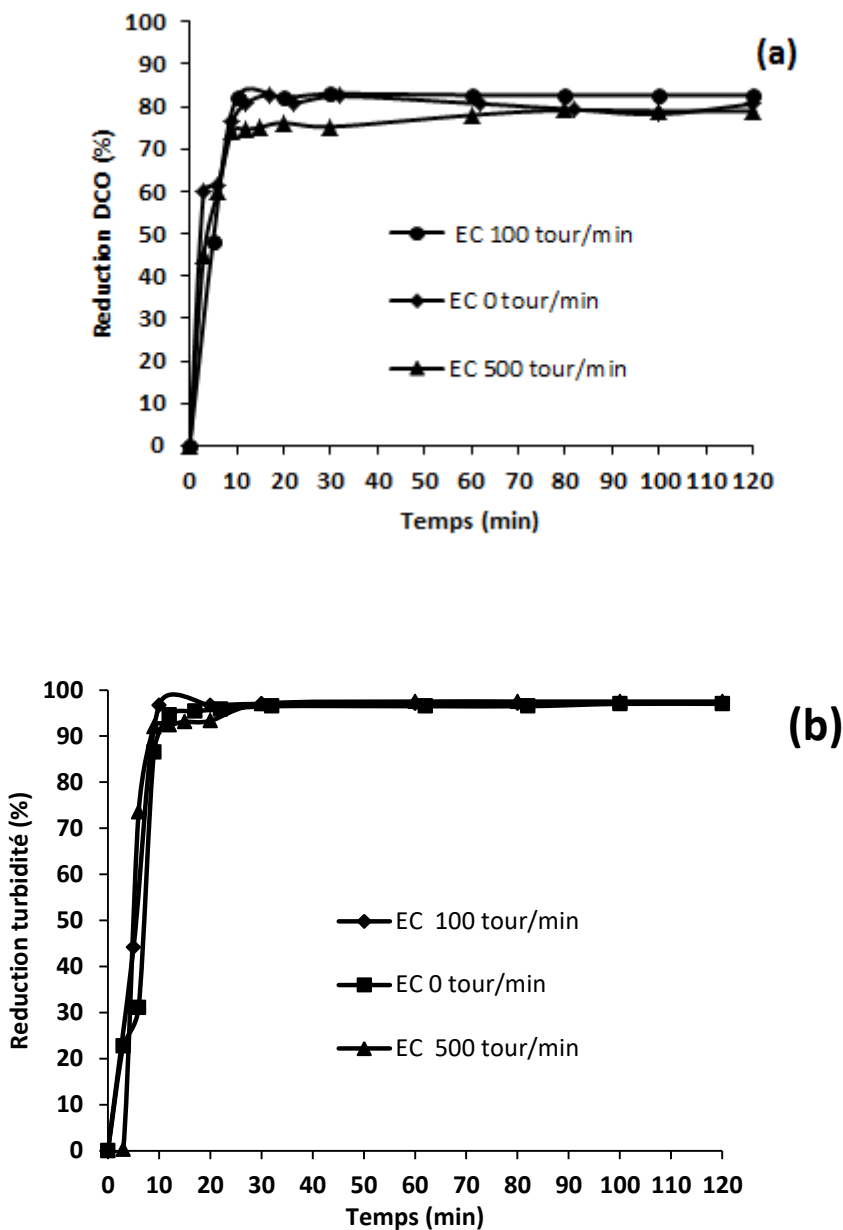


Figure IV.5. Résultats de l'effet de l'agitation du réacteur d'EC sur l'efficacité du traitement De la DCO (a) et de la turbidité (b).

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH=7, conductivité ~ 3 mS/cm, débit=40mL/min, turbidité=1000 NTU, DCO=2300 mg/L ,densité =20 mA/cm²

IV.3. 6.Effet de l'utilisation répétée des électrodes sur l'efficacité du traitement

Cette étude a été réalisée pour rendre compte de l'effet de l'emploi répétée des électrodes sur l'efficacité du traitement d'EC. Elle a été réalisée dans des conditions opératoires identiques à savoir : une densité de courant de 20 mA/cm², un débit d'entrée d'eau à 40 mL/min un pH libre à 7,07 à température ambiante à 25°C et en présence d'électrolyte support KCl à 1,5 g/L. La turbidité initiale et la DCO correspondante étant de 1000 NTU et 2300 mg/L successivement. Etant donné que la libération d'Al³⁺se fait à l'anode, tous les essais ont été répétés sur cette électrode. Les résultats obtenus (**Figure IV.6a**), montrent une nette constance de l'efficacité du traitement pendant au moins 12 essais d'EC successifs sans changement d'Anode, que ce soit pour la turbidité ou bien la DCO. Cependant il a constaté **FigureIV.6b** que la perte de masse de l'anode sacrificielle est proportionnelle au nombre d'utilisation de l'électrode. Pour chaque utilisation de l'anode il y a une perte d'environ 0,05g d'aluminium mais à partir de la 8^{ème} utilisation la perte est réduite à environ 0,01g. Ceci serait du à un phénomène de passivation des électrodes sans perte d'efficacité de traitement. Ce phénomène a été citée par différents auteurs ([Calvo et al, 2003](#) ; [Adhoum et al., 2004](#) ; [Kumar et Goel, 2010](#)).

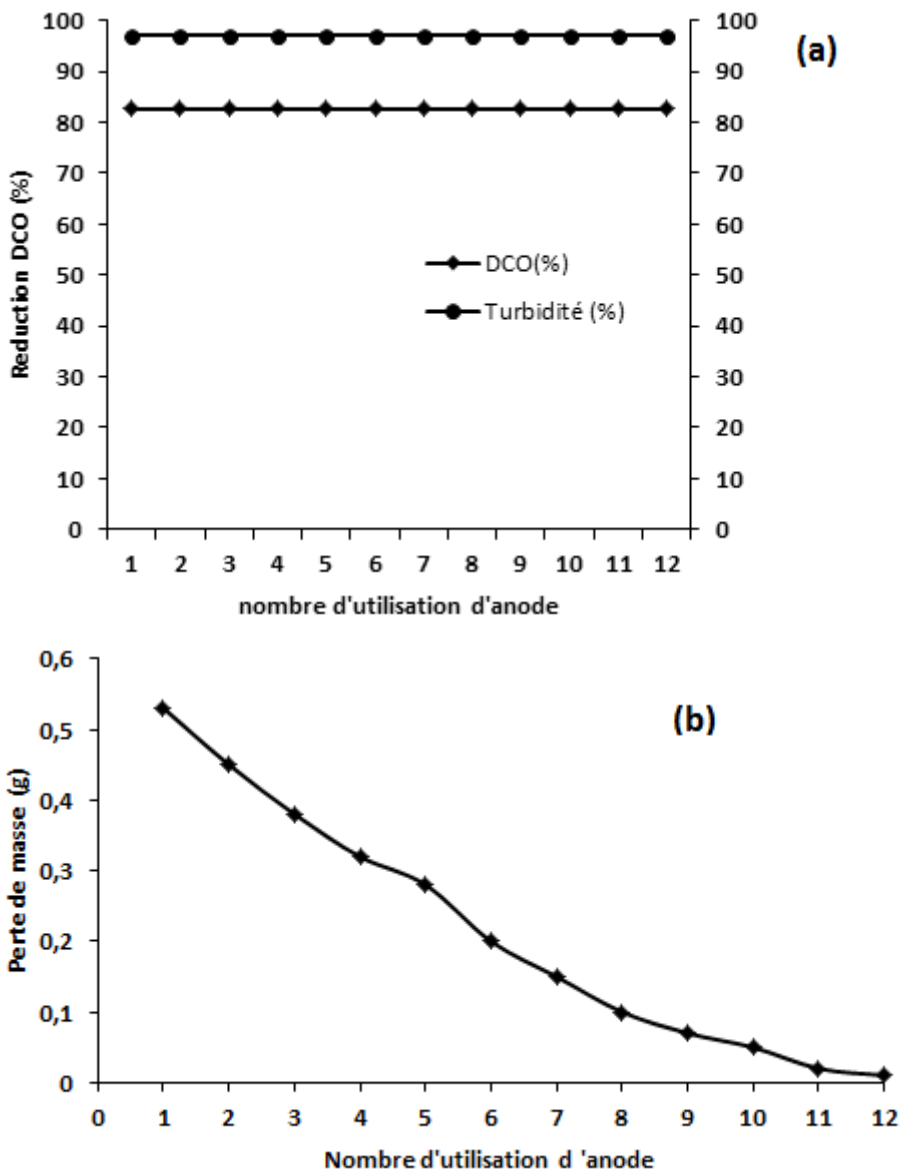


Figure IV.6. Résultats de l'effet de l'utilisation répétée (a) et perte de masse à l'Anode sacrificielle (b) sur l'efficacité du traitement.

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH=7, conductivité ~ 3 mS/cm ,débit=40mL/min, turbidité=1000 NTU,DCO=2300 mg/L ,densité =20 mA/cm²

IV.3. 7. Influence du matériau d'électrode sur l'efficacité de traitement d'EC

Dans tout processus électrochimique, le matériau d'électrodes et leurs natures sont considérés comme des facteurs significatifs affectant la performance du processus d'EC (Kuokkanena et al. 2015, Elabbas et al, 2016). Pour examiner l'influence de la nature des matériaux des électrodes, nous avons utilisé deux paires d'électrodes en aluminium et en fer, selon l'agencement (anode/cathode) : Al/Al, Al/Fe, Fe/Al et Fe/Fe, la DCO et la turbidité sont mesurées pendant 60 minutes d'électrolyse. Les évolutions de l'abattement de la DCO et de la turbidité au cours de l'électrolyse sont représentées sur les (FiguresIV.7a) et (FiguresIV.7b)

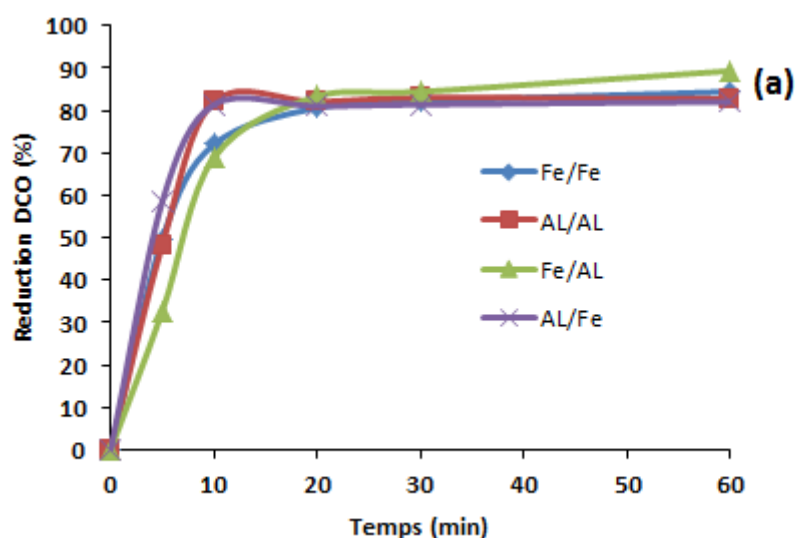
Nous constatons que l'évolution des abattements de la turbidité et de la DCO sont similaires pour tous les matériaux d'électrodes quel que soit l'agencement. La dégradation se fait en deux phases:

(i) étape réactive pendant laquelle les rendements d'élimination augmentent avec la dissolution de métaux (Al ou Fe) selon la loi de Faraday (Yetilmezsoy et al , 2009) ;

(ii) phase stationnaire qui est atteinte au bout de 30 min. En effet, lors de l'étape réactive, des quantités plus élevées de métal dissout ont permis une efficacité de coagulation plus élevée et une déstabilisation de l'émulsion. Nous avons également observé que les électrodes en aluminium conduisent à une meilleure séparation que celles en fer. Après 30 minutes d'électrolyse, les rendements d'éliminations de la DCO pour les couples utilisés (Al/Al, Al/Fe, Fe/Al et Fe/Fe) sont respectivement : 83.03%, 81.41%, 84.45% et 79.54%. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que les cathodes en aluminium transfèrent un plus grand nombre d'ions Al par dissolution du matériau, ce qui conduit à la production du coagulant (corrosion généralisée par les ions chlorure) (Mouedhen et al, 2008), d'où une meilleure élimination. Par ailleurs, un potentiel élevé, conduit à la génération des ions hydroxydes, qui provoquent une alcalinisation locale dans la solution près de la surface de l'électrode.

D'autre part, Picard et al (2000) ont montré qu'il y a une attaque chimique sur la cathode d'aluminium par ces ions hydroxydes générés lors de la réduction d'eau. Ceci peut justifier la contribution importante de la dissolution chimique de l'aluminium dans la cathode. Ces résultats sont conformes à ceux observés par Cañizares (2005).

Quant à la turbidité, les rendements d'élimination atteints sont de 99.94%, 99.24%, 98.45% et 98.30%, respectivement pour Al/Al, Al/Fe, Fe/Al et Fe/Fe. Cette élimination très importante de la turbidité est due au temps de coagulation de l'effluent avant de l'analyser. Nous remarquons une légère diminution de la turbidité dans le cas de l'utilisation du fer. Ceci est expliqué par la présence des ions ferreux dans la solution qui s'oxydent dans le milieu en ions ferriques (Fe^{3+}). [Chen et al, \(2000\)](#) ont expliqué la turbidité très importante pour le fer, du fait que l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) décante plus difficilement. En effet, de par leur très petite taille et leur faible capacité de gonflement en milieu aqueux, les microparticules d'hydroxyde de fer ont tendance à rester en suspension. Ce résultat a été également observé par [Nafaa et Lotfi \(2004\)](#) et [Zongo et al, \(2009\)](#).



FigureIV.7: Evolution de l'abattement de la DCO(a) en fonction de la nature des électrodes.

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH=7, conductivité ~ 3 mS/cm , débit=40mL/min, turbidité=1000 NTU,DCO=2300 mg/L ,densité =20 mA/cm²

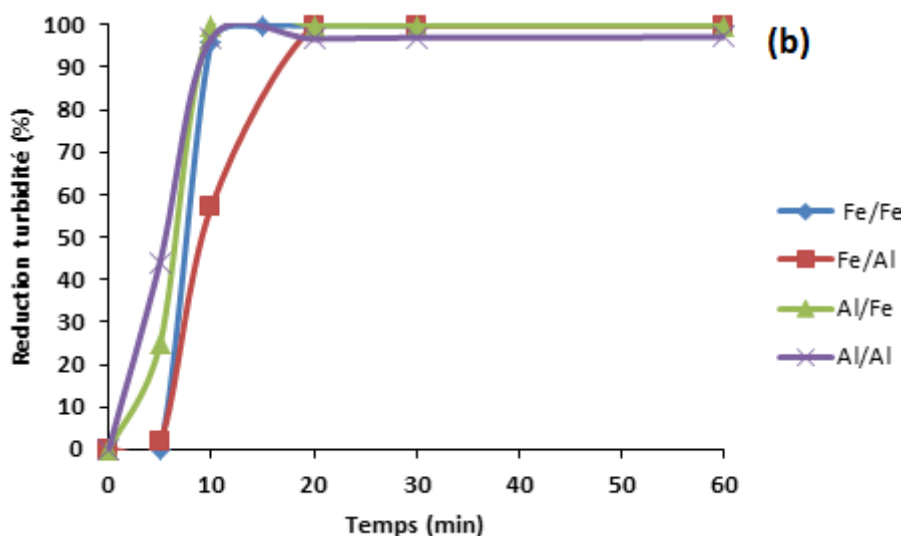


Figure IV.7: Evolution de l'abattement de la turbidité (b) en fonction de la nature des électrodes.

Conditions opératoires : température = 25 °C ; temps de contact = 2h ; pH=7, conductivité ~ 3 mS/cm ,débit=40mL/min, turbidité=1000 NTU,DCO=2300 mg/L ,densité =20 mA/cm²

IV.4. Résultats du traitement d'adsorption des eaux résiduaires de laiterie

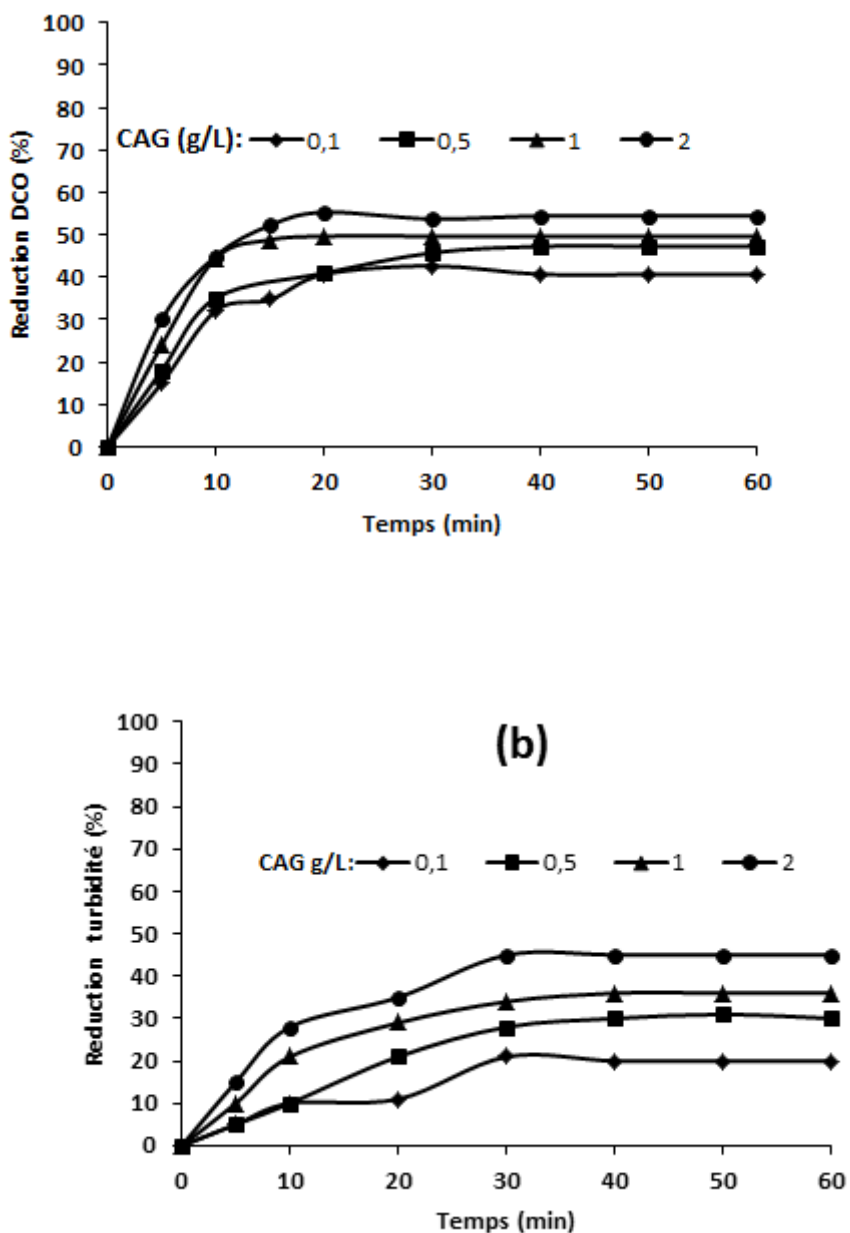
Après avoir étudié l'efficacité du traitement d'électrocoagulation sur les eaux résiduaires de laiterie, il est question dans ce paragraphe d'aborder l'effet du traitement d'adsorption. Pour cela trois types d'adsorbants d'origines et de constitutions différentes sont testés à savoir le charbon actif commercial en grains (CAG), les noyaux de dattes (ND) ainsi qu'une diatomite naturelle locale (DT).

IV.4.1. Adsorption sur CAG

L'optimisation a nécessité l'étude des influences de la concentration de l'adsorbant ainsi que de la turbidité initiale de l'effluent à traiter.

IV.4.1.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

L'optimisation de l'adsorption sur CAG en mode batch des eaux de laiterie, a été réalisée en variant la concentration de CAG (0,1 à 2g / L). Le pH libre de l'eau à traiter, la température et le temps d'agitation ou d'équilibre sont maintenus constants à 7,03, 20°C et 1h successivement. Le temps de contact de 1h est celui considéré comme valeur optimale lors des essais d'EC. Selon les résultats de l'effet de la concentration de CAG sur la réduction de la DCO ou de la turbidité (**Figure 8a, b**), il peut être observé que les taux augmentent jusqu'à environ 30 min de temps de contact. Au-delà de ce temps, les variations des courbes sont insignifiantes ainsi, l'efficacité d'adsorption optimale est obtenue au bout de 30 min, pour une concentration de CAG de 2g/L ; ce qui correspond à un taux de réduction égale à 50 % que ce soit pour la DCO ou la turbidité. Un résultat similaire sur la DCO, a été obtenu par **Al Khusaibi et al,2015** traitant une eau résiduaire de laiterie avec des pelures d'orange et de banane après carbonisation; les temps d'équilibre étaient plus long 120 à 150 min. **Tsaneva et al , 2017** ont mis 240 min pour le traitement des eaux usées de laiterie industrielle ayant une valeur de DCO proche de celle étudiée avec du chitosan et chitosan modifié comme adsorbants .Ils ont trouvé des taux de réduction de = 25 % pour le chitosan et = 50 % pour le chitosan modifié pour une concentration en adsorbant de 15g / L. Comparé aux adsorbants mentionnés, il peut être déduit que le CAG commercial étudié est beaucoup plus intéressant du point de vue de l'efficacité. Les sites actifs de surface du CAG, plus particulièrement les sites acides carboxyliques et dicarboxyliques mesurées (1,29 méq/g), seraient à l'origine de cette efficacité.

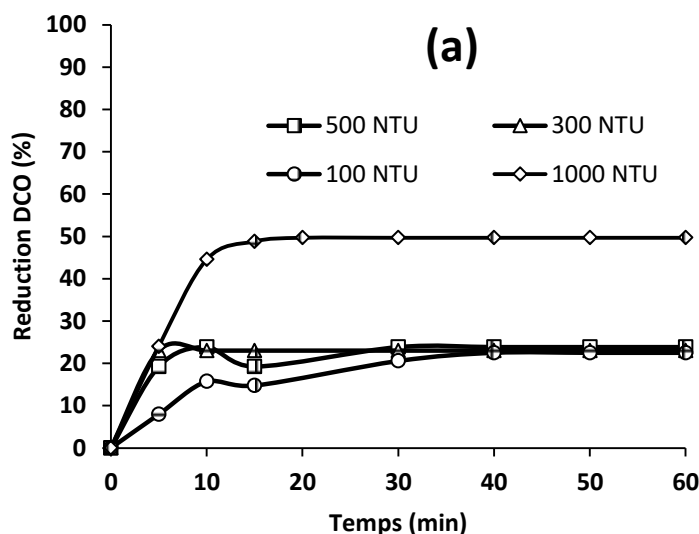


FigureIV.8. Résultats de l'effet de la concentration de l'adsorbant (CAG) sur le traitement de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduelles de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,turbidité=1000NTU,DCO=2300 mg/L, Concentration CAG (0,1 à 2g / L)

IV.4.1.2. Effet de la turbidité initiale

Pour l'effet de la turbidité initiale testée entre 100 à 1000 NTU, correspondant à des DCO de 259,4 à 2300,0 mg/L, en présence de 2g/L de CAG, les résultats d'adsorption pendant 1h à pH libre de 7,03 et température ambiante de 20°C, montrent (**FigureIV9.a, b**), que l'efficacité de traitement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la turbidité initiale de l'eau. Ces résultats confirment qu'à 1000 NTU, le taux de réduction de la DCO ou de la turbidité, est maximal à 50% pour un temps de traitement optimal d'environ 30 min. Cette efficacité pour une turbidité initiale élevée serait attribuée au fort gradient de concentration des colloïdes chargés négativement, résultant en une forte poussée de ce soluté vers la surface attractive du CAG. Un comportement d'adsorption similaire pour les eaux résiduaires de laiterie, a été rapporté par **Moradi and Maleki, 2013** mais sur du nanotube de carbone à parois multiples (multi-walled carbon nanotube).



FigureIV.9. Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08
,DCO=2300 mg/L, Concentration CAG (1g / L)

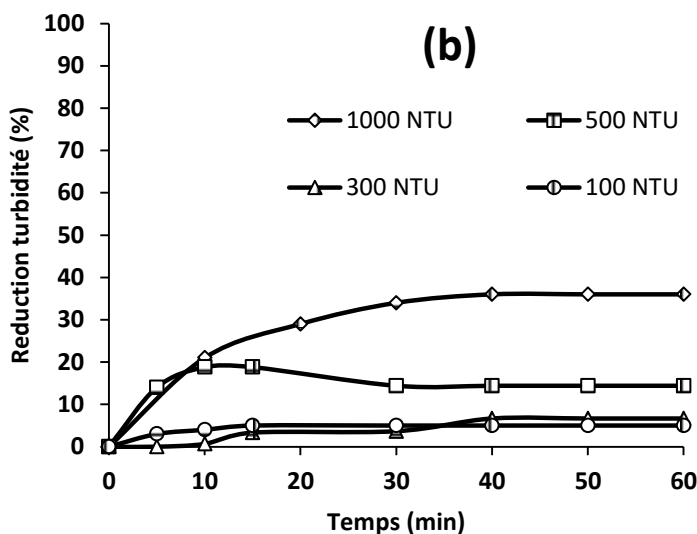


Figure IV.9. Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08, DCO=2300 mg/L, Concentration CAG (1g / L)

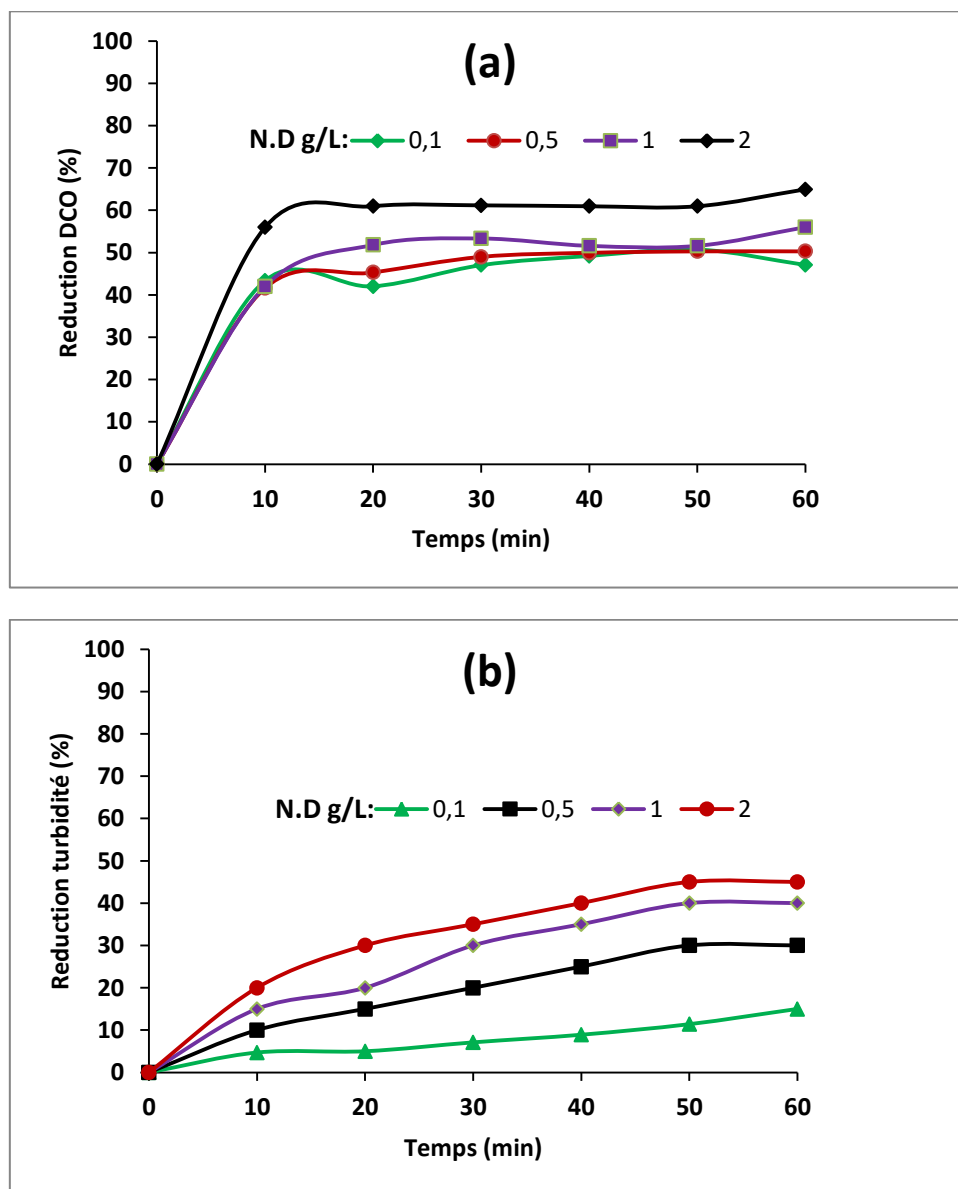
IV.4.2. Adsorption sur noyau des dattes

Comme pour le CAG, l'optimisation de l'adsorption sur les noyaux de dattes a été réalisée sur l'étude des effets de la concentration de l'adsorbant et la turbidité initiale de l'eau à traiter.

IV.4.2.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

L'optimisation de l'adsorption sur N.D en mode batch des eaux de laiterie, a été réalisée à raison d'une concentration de N.D allant de 0,1 à 2g / L. Le pH de l'eau à traiter de 7,03, le temps de contact à 1 h et la température ambiante à 20°C étaient maintenus constants. Le temps de traitement a été gardé à 1h comme pour l'optimisation de l'EC. Selon les résultats de l'effet de la concentration de N.D sur les taux de réduction de la DCO ou de la turbidité (**Figure.IV10 a,b**), il peut être observé que les taux augmentent jusqu'à environ 30 min de

temps de contact ou d'équilibre. Au-delà de ce temps, les variations des courbes sont insignifiantes. Ainsi, l'efficacité d'adsorption optimale est obtenue au bout de 30 min, pour une concentration en N.D de 2g/L ; ce qui correspond à un taux de réduction égale à 50 % que ce soit pour la DCO ou la turbidité. La discussion des résultats serait la même que celle entreprise sur le CAG.



FigureIV.10. Résultats de l'effet de la concentration de l'adsorbant(N.D) sur l'efficacité de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,turbidité=1000NTU,DCO=2300 mg/L, Concentration N.D (0,1 à 2g / L)

IV.4.2.2. Effet de la turbidité initiale

Pour l'effet de la turbidité initiale testée entre 100 et 1000 NTU, correspondant à des DCO de 259,4 à 2300,0 mg/L, en présence de 2g/L de N.D, les résultats d'adsorption pendant 1h à pH libre de 7,03 et température ambiante à 20 °C montrent (**Figure IV 11a, b**), que l'efficacité de traitement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la turbidité initiale de l'eau. Ces résultats confirment qu'à 1000 NTU, le taux de réduction de la DCO ou de la turbidité, est maximal à 50% pour un temps de traitement optimal d'environ 30 min. Cette efficacité pour une turbidité initiale élevée serait attribuée au même phénomène expliqué déjà pour le CAG.

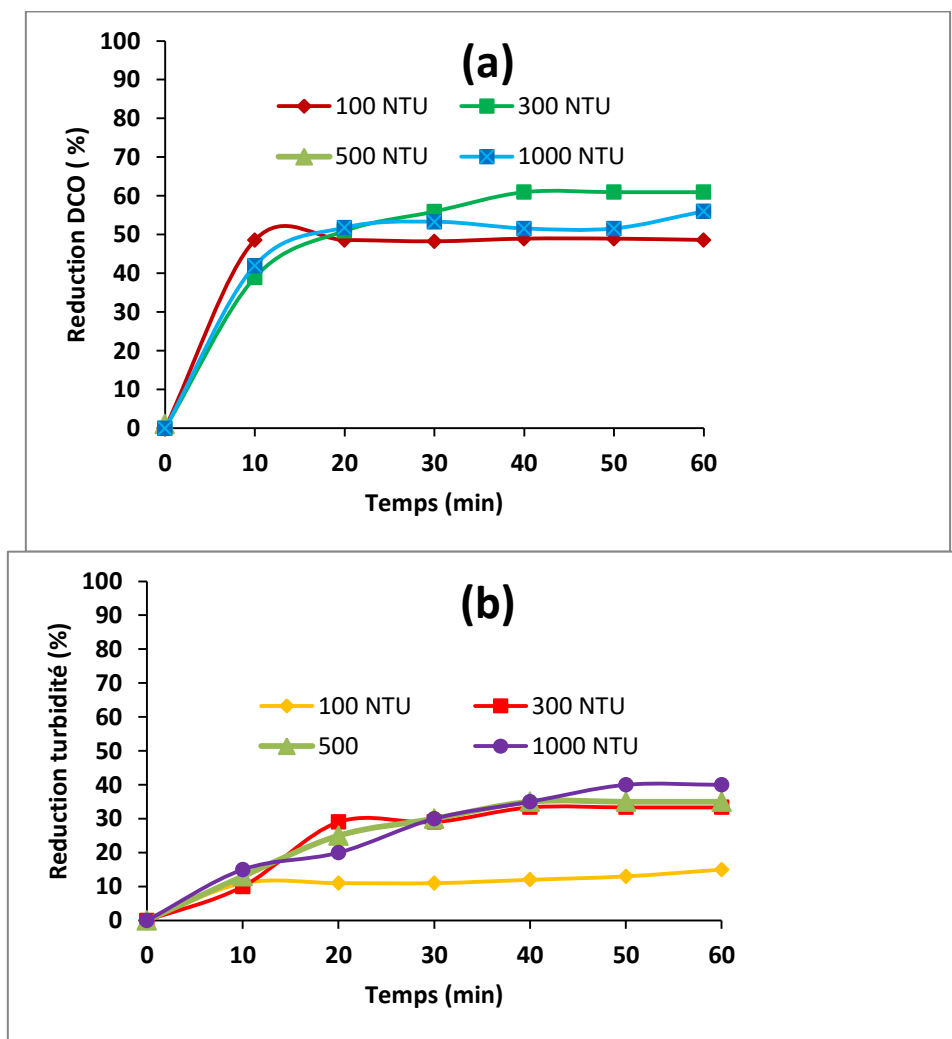
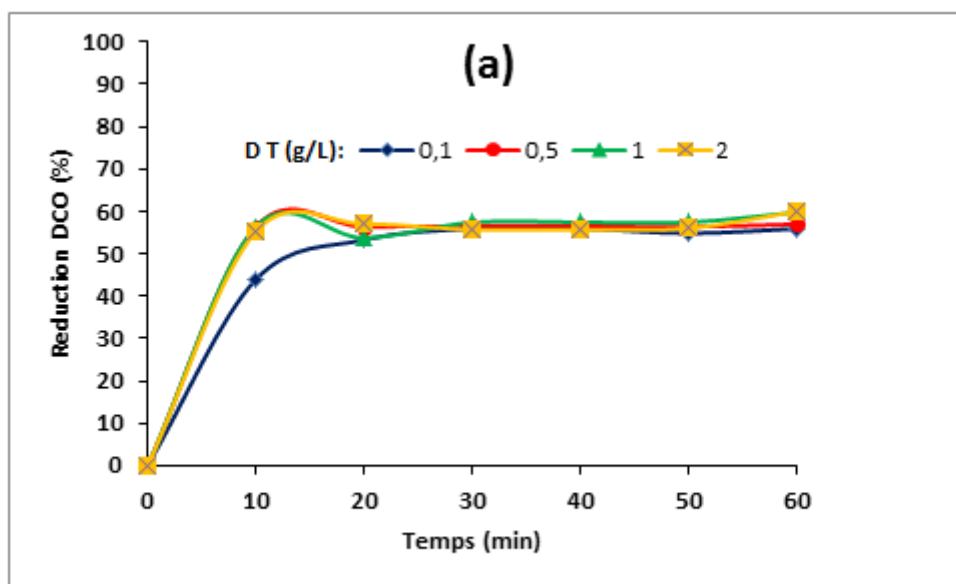


Figure IV.11. Résultats de l'effet de la turbidité initiale sur l'efficacité de traitement de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.

IV.4.3. Adsorption sur la diatomite

IV.4.3.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

L'optimisation de l'adsorption sur D.T en mode batch des eaux de laiterie, a été réalisée en variant la concentration de D.T de 0,1 à 2g / L. Les autres paramètres de pH, température, temps d'agitation, et turbidité initiale de l'eau sont gardés constants à 7,07, 20°C, 60 min, 1000 NTU successivement. Les résultats (**Figure IV.12, a,b**), montrent que l'optimal de réduction de la turbidité ou DCO est obtenu à 30 min de temps de contact adsorbant/adsorbat. Au-delà de ce temps, les variations des courbes sont insignifiantes. Ainsi, quel que soit la masse d'adsorbant testé, l'efficacité d'adsorption optimale est obtenue au bout de 30 min, avec un taux de réduction de la DCO ou de la turbidité = 50 %.



FigureIV.12. Résultats de l'effet de la concentration de DT sur l'efficacité de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,turbidité=1000NTU,DCO=2300 mg/L ,Concentration D.T (0,1 à 2g / L)

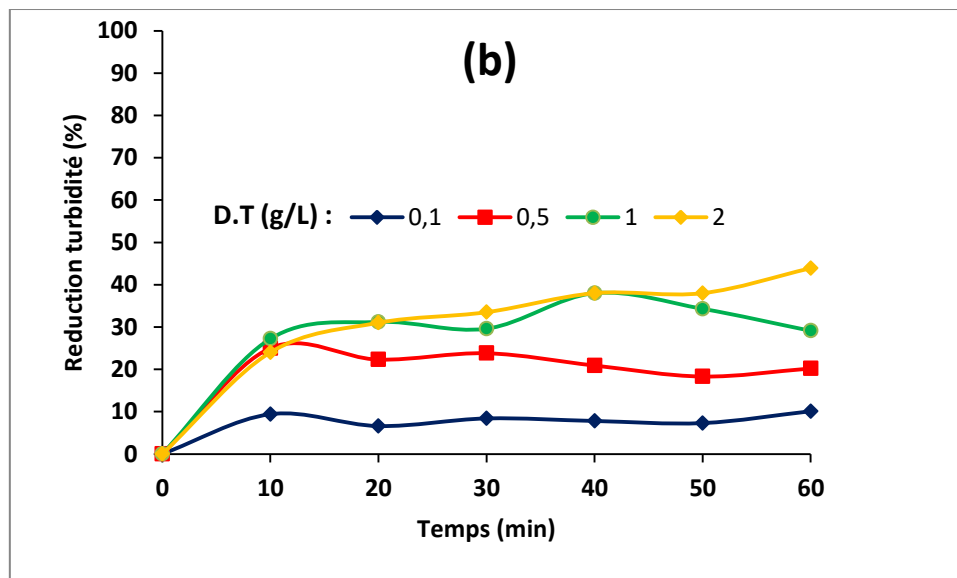
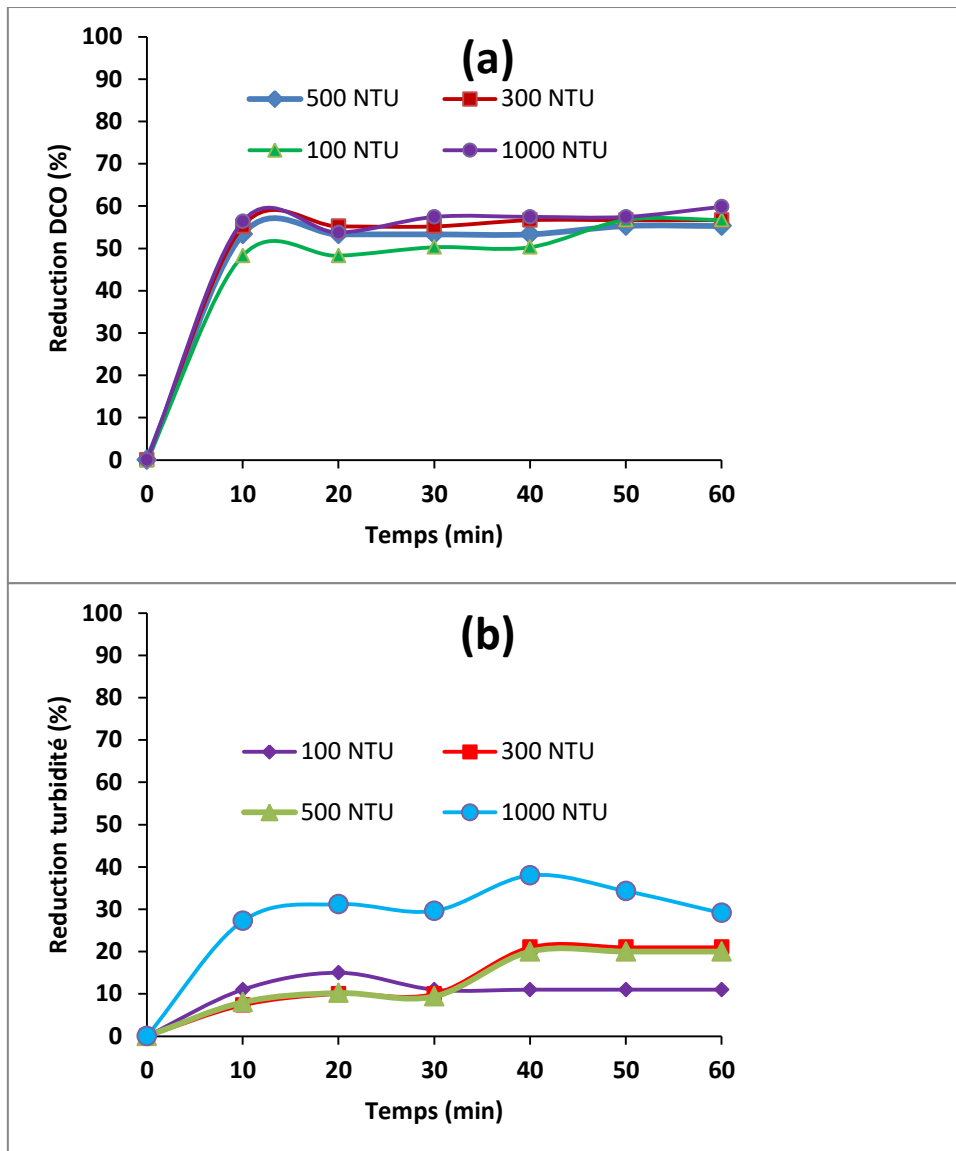


Figure IV.12. Résultats de l'effet de la concentration de DT sur l'efficacité de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,turbidité=1000NTU,DCO=2300 mg/L ,Concentration D.T (0,1 à 2g / L)

IV.4.3.2. Effet de la turbidité initiale

Pour l'effet de la turbidité initiale testée entre 100 et 1000 NTU, correspondant à des DCO de 259,4 à 2300,0 mg/L, en présence de 2g/L de D.T, pH, libre, 20°C, et un temps d'agitation de 60 min les résultats d'adsorption montrent (**Figure 13a, b**), que l'efficacité de traitement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la turbidité initiale de l'eau. Ces résultats confirment qu'à 1000 NTU, le taux de réduction de la DCO ou de la turbidité, est maximal à 50% pour un temps de traitement optimal d'environ 30 min. Le phénomène d'adsorption serait identique à celui formulé pour le CAG ou les ND.

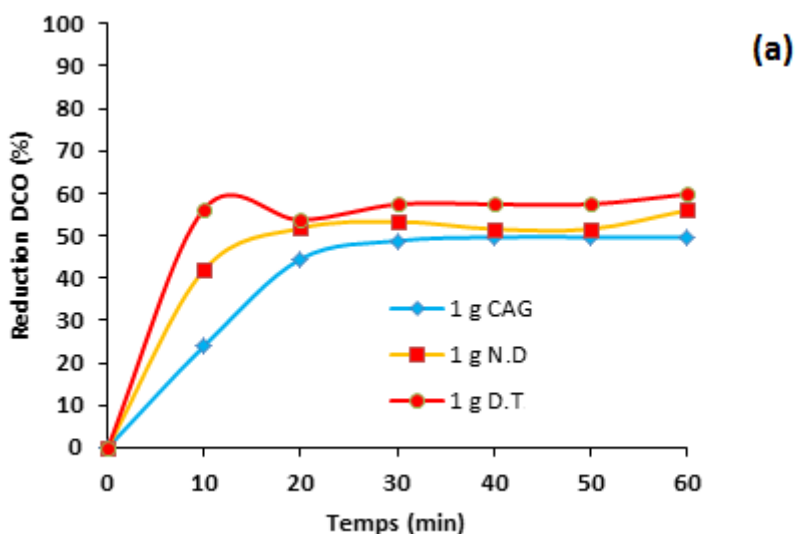


FigureIV.13. Résultats de l’effet de la turbidité initiale de la DCO (a) et de la turbidité (b) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,DCO=2300 mg/L, Concentration D.T (1g / L)

IV.4.4. Résultats comparatifs de l'adsorption des eaux de laiterie sur les différents matériaux étudiés

Les résultats précédents d'efficacité d'adsorption des eaux de laiterie sur du CAG, ND et DT, pour des conditions expérimentales identiques à pH libre de 7,03, une température ambiante à 20°C, une concentration en adsorbant de 1g/L une turbidité initiale à 1000NTU correspondant à une DCO de 2300 mg/L, sont rassemblés sur la (figure IV 14 a, b). Comme il a été dit précédemment, 30 min d'adsorption suffisent à atteindre le maximum d'adsorption, que ce soit pour la réduction de la DCO ou de la turbidité. Il peut être observé, que les écarts d'efficacité entre les adsorbants étudiés, sont d'environ 8 % pour la DCO et 1 % pour la turbidité. Ces écarts peuvent être assimilés aux erreurs liés aux techniques d'analyses spécifiques à chaque paramètre. Par conséquent il pourrait être conclu que les adsorbants employés peuvent être employés d'une manière similaire en termes d'efficacité de traitement des eaux résiduaires de laiterie.



FigureIV.14. Résultats comparatives de l'adsorption des eaux de laiterie de la DCO (a) des eaux résiduaires de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 ,turbidité=1000NTU,DCO=2300 mg/L, Concentration d'adsorption (1g / L)

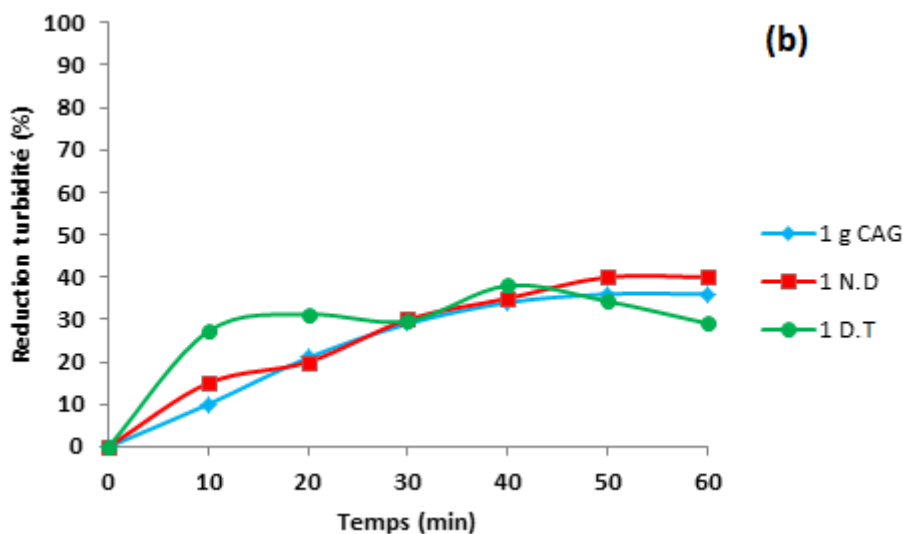


Figure IV.14. Résultats comparatives de l'adsorption des eaux de laiterie de la turbidité (b) des eaux résiduelles de laiterie.

Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact = 1h ; pH libre de 7,08 , turbidité=1000NTU, DCO=2300 mg/L, Concentration d'adsorption (1g / L)

IV.4.5. Cinétique de digestion de matière organique

Pour le paramètre DCO, et afin de vérifier si le temps de digestion par la technique employée a une influence dans le temps, il a été testé le CAG et les ND pour adsorber les eaux de laiterie dans les conditions opératoires évoquées précédemment. Les échantillons d'eaux traitées sont conservés dans le milieu oxydant agressif (bichromate/ acide sulfurique) de préparation de la DCO et laisser reposer à des temps compris entre 7h et 8 jours pour être en fin analysés. L'effet du temps de digestion sur les résultats d'analyses est présenté sur la (figure 15 a, b). Que ce soit pour le CAG ou les ND, Il est clair que les écarts de mesure entre les temps testés de 7h et 8 jours, laissent à penser que la digestion de la matière organique continue à se faire graduellement sur la matière organique la plus récalcitrante en termes de vitesse de dégradation. Le lactose sucre soluble dans le lait pourrait bien être parmi ces molécules à dégradation lente (Bhavbhuti, 2015). Dans tous les cas, un maximum de 10 % de réduction de DCO est constaté entre les essais de 7h et 8 jours.

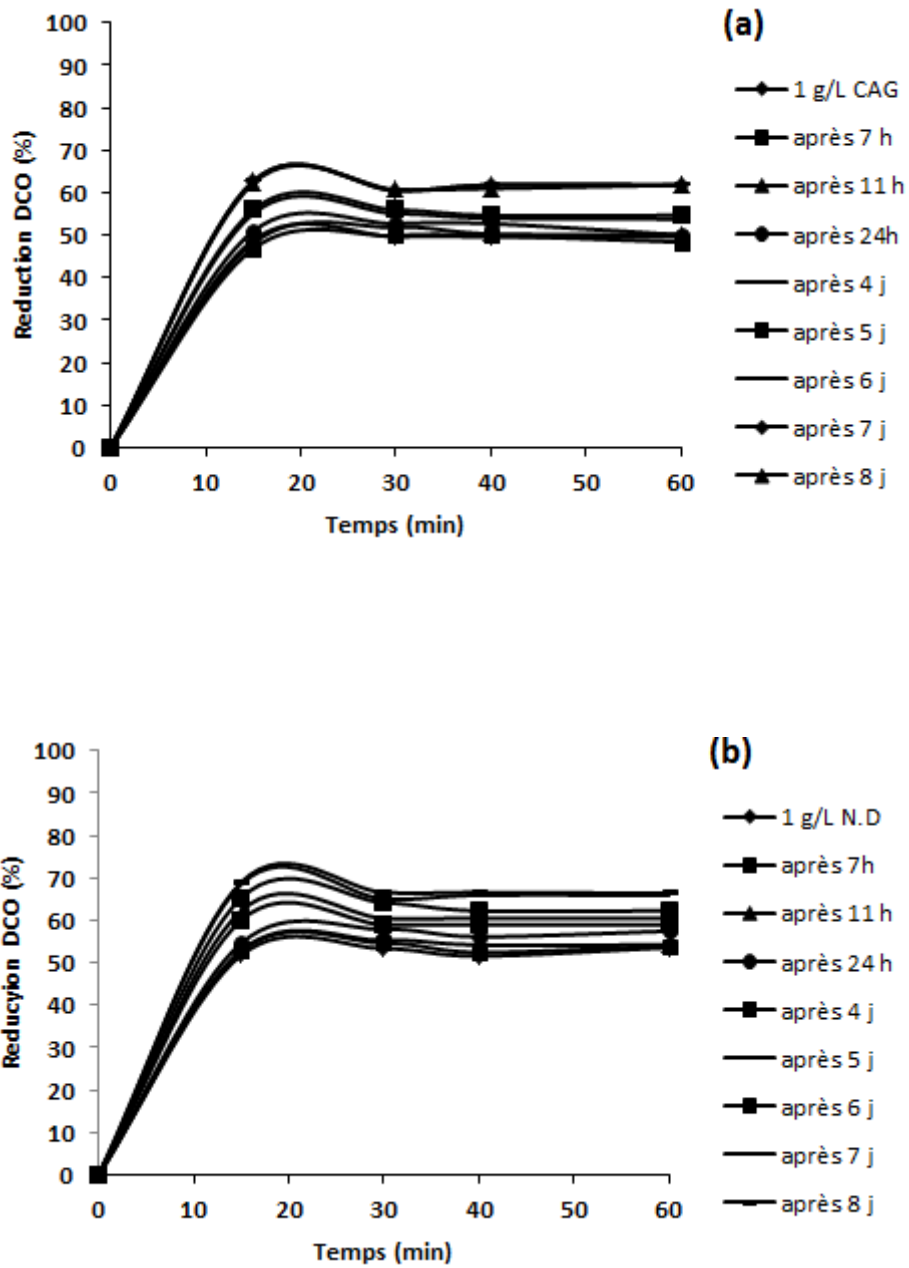
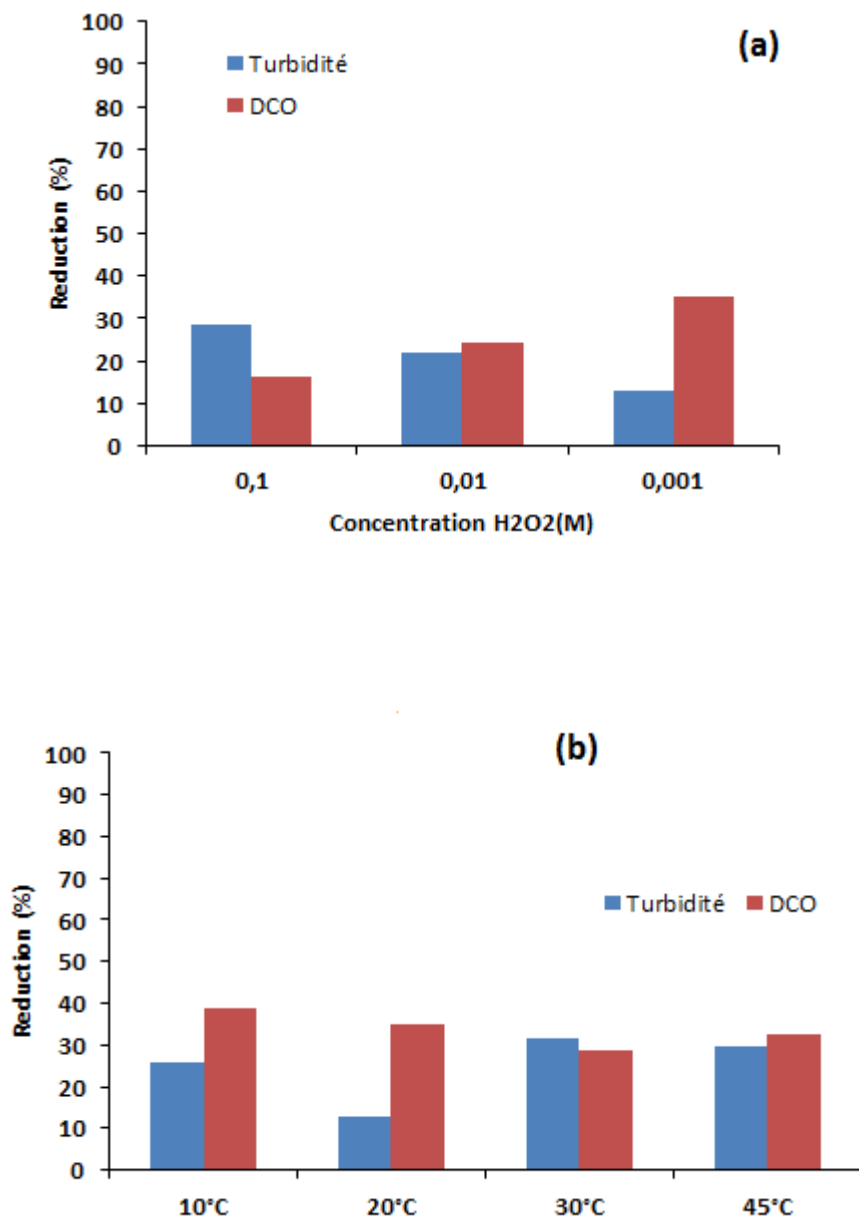


Figure IV. 15 : Effet du temps de dégradation de la matière organique sur la mesure de la DCO en utilisant CAG (a) ND (b).

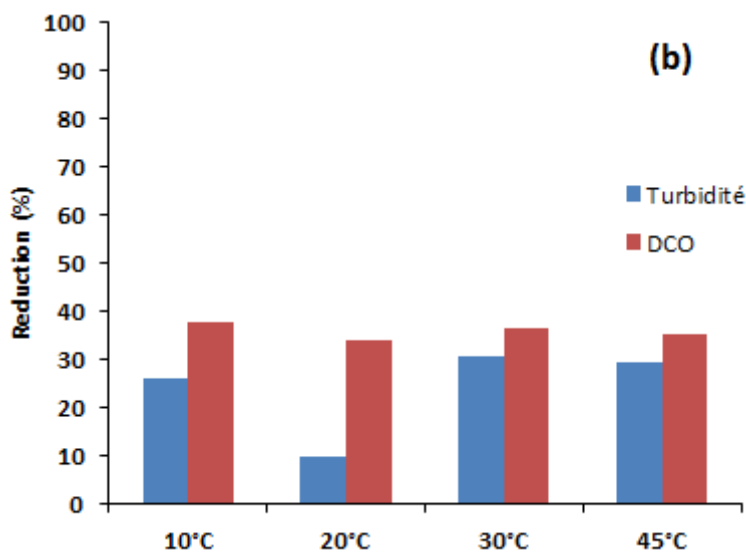
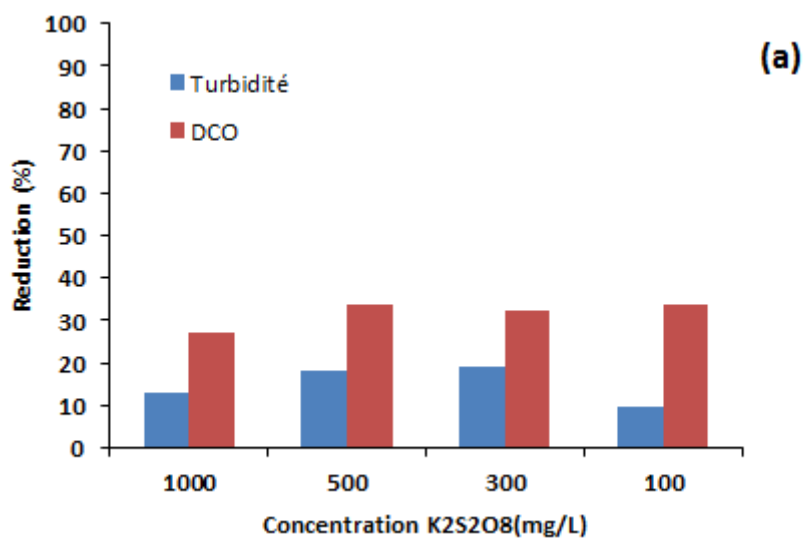
V.5. Résultats du traitement d'Oxydation avancée des eaux résiduaires de laiterie

IV.5. 1. Résultats de l'oxydation chimique des eaux résiduaires de laiterie par H_2O_2 et $K_2S_2O_8$

Avant d'entamer l'effet des oxydants chimiques sur l'efficacité de l'EC des eaux résiduaires de laiterie, il a été judicieux de réaliser d'abord, leurs actions directement sur les eaux étudiées. Pour les essais de l'action des oxydants H_2O_2 et $K_2S_2O_8$, il a été nécessaire de préparer trois solutions à concentration entre 10^{-1} à 10^{-3} M pour H_2O_2 et quatre solutions entre de 0,1 à 1g/L pour $K_2S_2O_8$. Chacune de ces solutions a été mise dans le réacteur de 1 litre contenant l'eau résiduaire à 1000 NTU correspondant à 2300 mg/l en DCO pendant un temps d'oxydation chimique de 60 min, le tout à température ambiante (20°C). Les résultats (**Figure IV.16a**), ont montré que la concentration la plus élevée en H_2O_2 (0,1M), a donné la meilleure réduction en turbidité mais la plus faible en DCO; soit 28 et 16 % respectivement. Pour $K_2S_2O_8$, les résultats (**Figure IV.17a**) ont montré que 100 mg/L de cet oxydant suffit à obtenir un maximum de réduction en turbidité (moins de 20 %) et en DCO (moins de 35%). Que ce soit pour H_2O_2 ou $K_2S_2O_8$, l'augmentation de la température pendant les 60 min d'oxydation de 10 à 45 °C, n'a pas apportée des résultats significativement importants à signaler comparativement à l'essai à température ambiante (**Figures IV.16b et Figure IV.17b**). L'oxydation chimique des eaux de laiterie en présence de H_2O_2 ou $K_2S_2O_8$, n'a pas donné les résultats escomptés en termes de réduction de la turbidité ou de la DCO et ce malgré l'augmentation de la température qui normalement augmenterait la cinétique de dégradation de la matière organique (**Huling et Pivetz, 2006; Tsitonaki et al, 2010**). Les raisons sont multiples ; elles seraient dues à la décomposition rapide des oxydants dans le temps et qui pourraient se comporter comme des réducteurs (**Julien Lemaire, 2011**). D'autre part, du point de vu purement analytique, les oxydants utilisés pourraient entrer en compétition avec le dichromate de potassium employé lors de la mesure de la DCO et par conséquent se comporter comme des réducteurs. L'emploi de catalyseurs métalliques augmenterait l'efficacité de l'oxydation par la dégradation de plus matière organique. Pour le H_2O_2 on aurait plus de production de radicaux hydroxyles très puissants, alors que pour le $K_2S_2O_8$ plus de production de $SO_4^{\cdot-}$ capable de dégrader plus de matière organique en milieu basique (**Huling et Pivetz, 2006 ; Liang et al, 2007**).



FigureIV.16 : Effets de la concentration (a) et de la température (b) sur l'oxydation des eaux de laiterie par H₂O₂.



FigureIV.17 : Effets de la concentration (a) et de la température (b) sur l'oxydation des eaux de laiterie par K₂S₂O₈.

IV.5.2. Résultats d'EC/Fenton

En plus des techniques d'EC optimisées en présence d'électrodes d'aluminium (Al/Al) et hybrides ; d'oxydation chimique en présence d' H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, il a été ajoutée la technique d'EC/Fenton à pH 3 et 7 avec variation de la surface active de l'électrode sacrificielle en fer 18, 36 et 72 cm^2 . Cette technique a été expérimentée en présence d' H_2O_2 car il a donné les meilleurs résultats en oxydation chimique comparé au $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

IV.5.2.1. EC/Fenton et effet du pH en présence et absence de H_2O_2

Cette étude a été réalisée dans le même réacteur de 1 litre utilisée pour tous les essais de cette thématique. Un couple d'électrode hybride Fe/Al est immergé dans ce réacteur contenant l'eau de laiterie à traiter. La valeur du pH est l'un des principaux facteurs qui affectent les performances dans un système de Fenton ; le milieu acide est préféré car le pH basique affecte négativement l'efficacité globale du traitement (Huanqi et al, 2017). Ainsi, quatre essais ont été conduits avec cette technique: les deux premiers en absence de H_2O_2 à pH libre (7,07) et pH 3. Les deux derniers essais en présence de H_2O_2 (10^{-3}M) à pH libre (7,07) et pH 3. Le pH 7,07 a été testé pour comparer les résultats obtenus avec ceux d'EC seule (Al/Al) qui a été optimisée à pH libre de 7,07. Pour que cette comparaison soit justifiée, tous les autres paramètres de densité de courant, débit d'entrée d'eau, turbidité initiale, DCO initiale, température et temps de réaction, ont été gardés constants à 20 mA/cm^2 , 40 mL/min , 1000 NTU, 2300 mg/L , 25°C et 60 min successivement. Les résultats des réductions de la turbidité et de la DCO sont présentés dans les figures (IV.18a et IV.18b) successivement. Que ce soit à pH 3 ou pH 7 en présence ou absence de H_2O_2 ; les résultats obtenus avec EC/Fenton ne sont pas significativement différents de ceux obtenus précédemment avec EC (Al/Al) soit des réductions de la turbidité 100% et de DCO 80%. Néanmoins, l'efficacité du traitement à pH 3 est significativement meilleure qu'à pH libre plutôt en termes de temps de réaction qu'en termes de taux de réduction. En effet un écart moyen de 5 min en temps de réaction est observé entre les essais à pH 3 et libre. D'autre part, il a été constaté qu'en fin de réaction EC/Fenton (après 60 min), le pH initialement à 3, a évolué vers le pH de précipitation des hydroxydes de fer (pH noté à 6). Ceci étant et afin de réaliser une comparaison objective et éviter ce phénomène, le tampon acide de la solution à traiter est souhaitable.

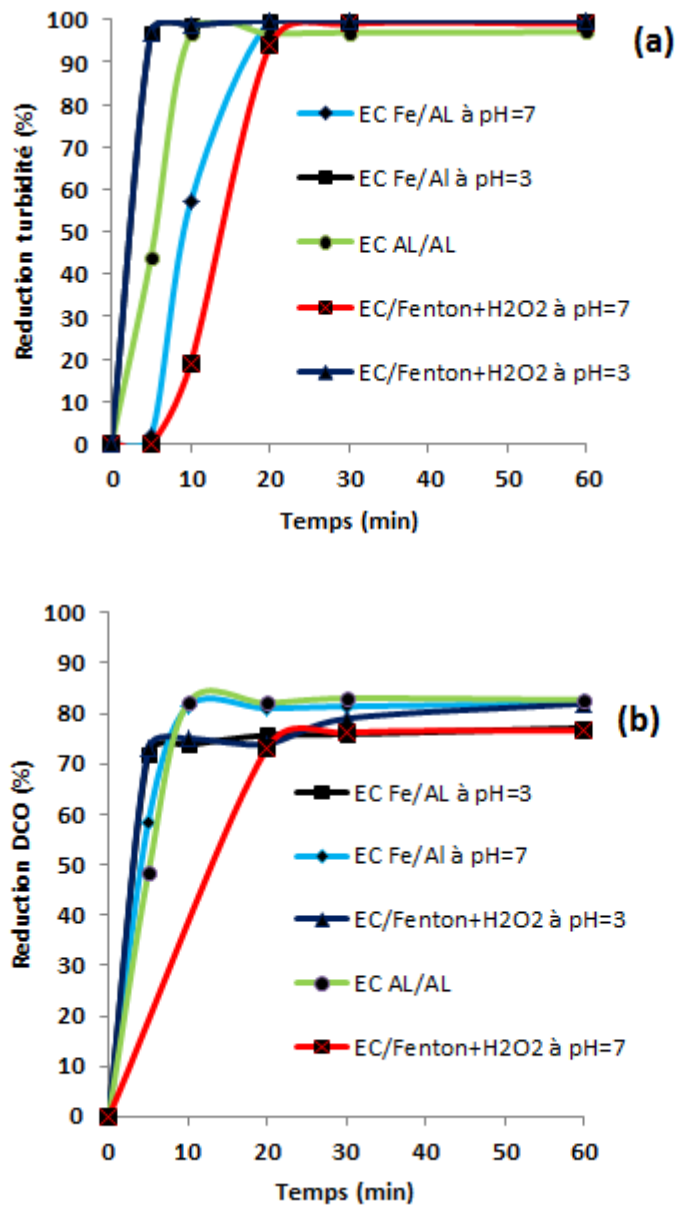


Figure IV.18: Effet du pH en présence et absence de H₂O₂

IV.5.2.2. EC/Fenton et effet de la surface active de l'électrode en présence et absence de H_2O_2

Cette étude a été initiée afin de rendre compte de l'effet de la surface active de l'électrode sacrificielle en fer, en présence et absence de H_2O_2 à pH initial de 3 et libre et ce sur l'efficacité du traitement de l'eau à traiter. Les essais ont été menés avec des anodes en fer de surface 18, 36 et 72 cm^2 , dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

Les effets de la surface active de l'anode sacrificielle sur les résultats d'EC (en absence de H_2O_2) à pH 3 et libre (**Figures IV.19 et IV.20**) et d'EC/Fenton à pH 3 (présence de H_2O_2) (**Figure IV.21**) ont montré des taux de réduction de la turbidité (**Figures IV 19a ; IV 20a ; IV21a**) et de DCO (**Figures IV19b ; IV 20b ; IV 21b**) similaires à ceux obtenus précédemment (~100% pour la turbidité et ~ 80% pour la DCO) avec un temps d'électrolyse ou de réaction plus court à pH 3 qu'à pH libre. Par conséquent la surface active n'influe pas sur l'efficacité du traitement ceci serait dû au fait qu'à même densité de courant (20 mA/cm^2) la distribution de fer de l'anode sacrificielle est indépendante de la surface de l'électrode mais plutôt de la densité de courant et temps de réaction.

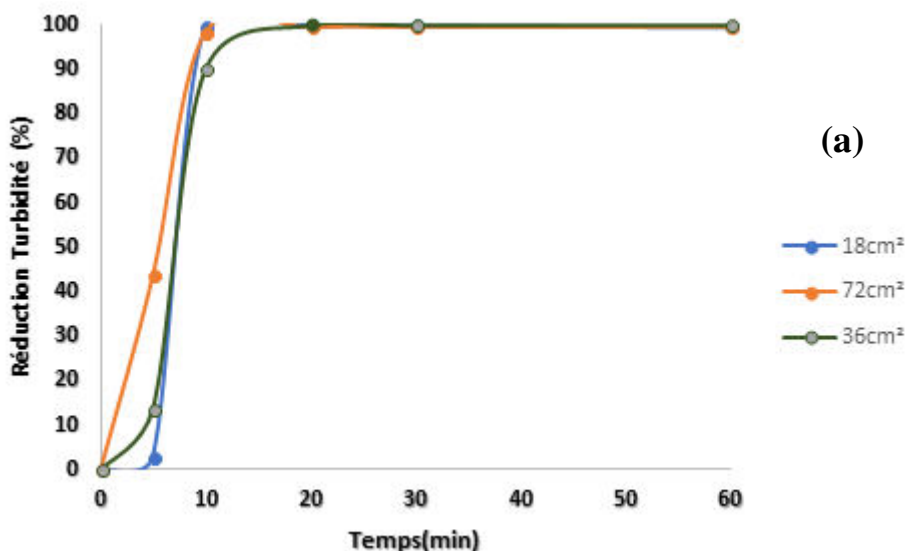
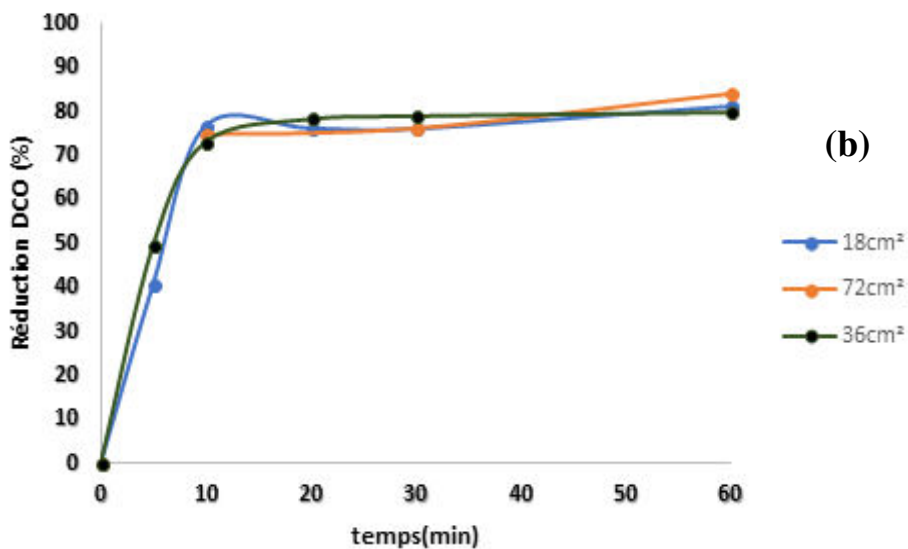


Figure IV.19: Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H_2O_2 à pH=7

(a) Turbidité



FigureIV.19: Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H₂O₂ à pH=7

(b) DCO

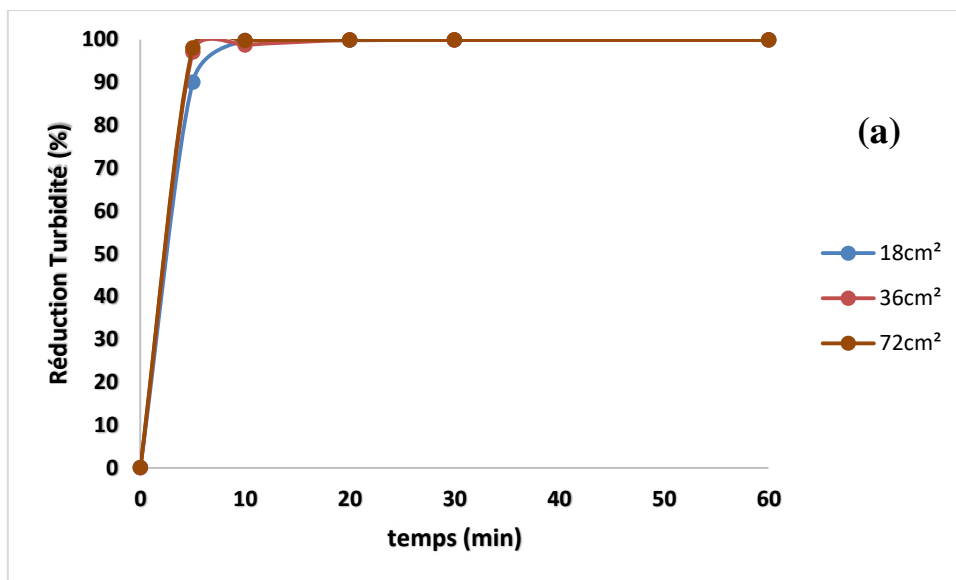


Figure IV.20 : Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H₂O₂ à pH=3 sur le traitement de la turbidité (a).

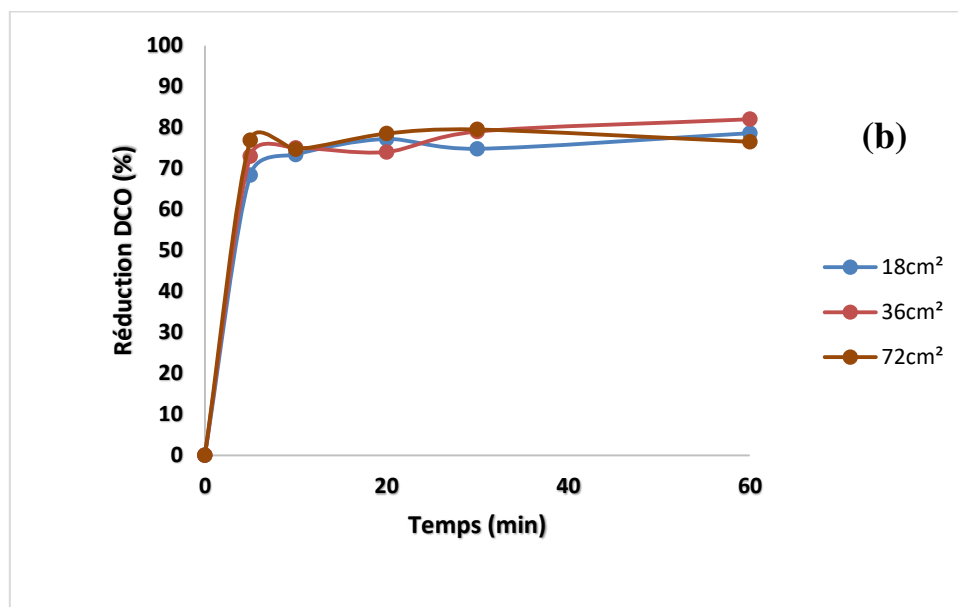


Figure IV20 : Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en absence de H_2O_2 à $pH=3$ sur le traitement de la DCO (b).

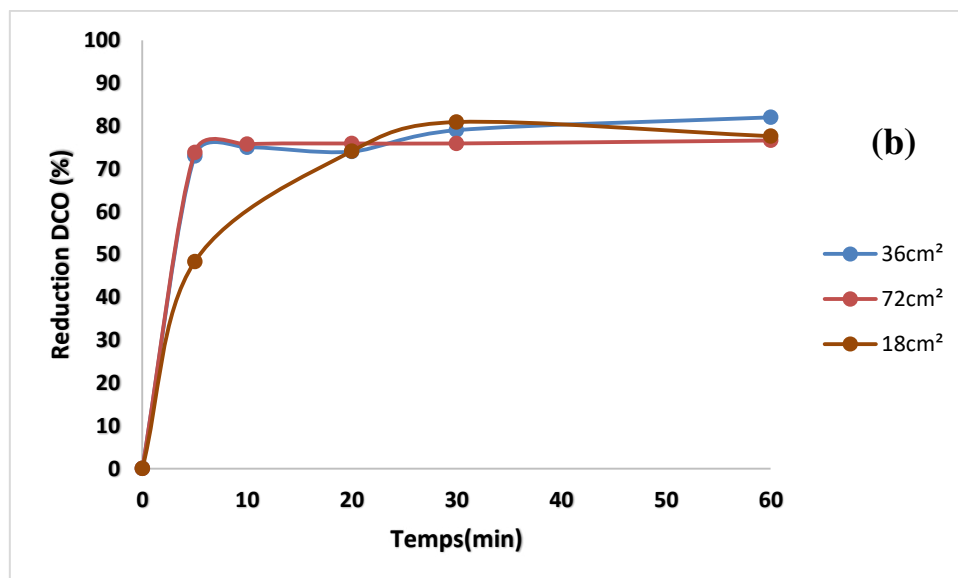
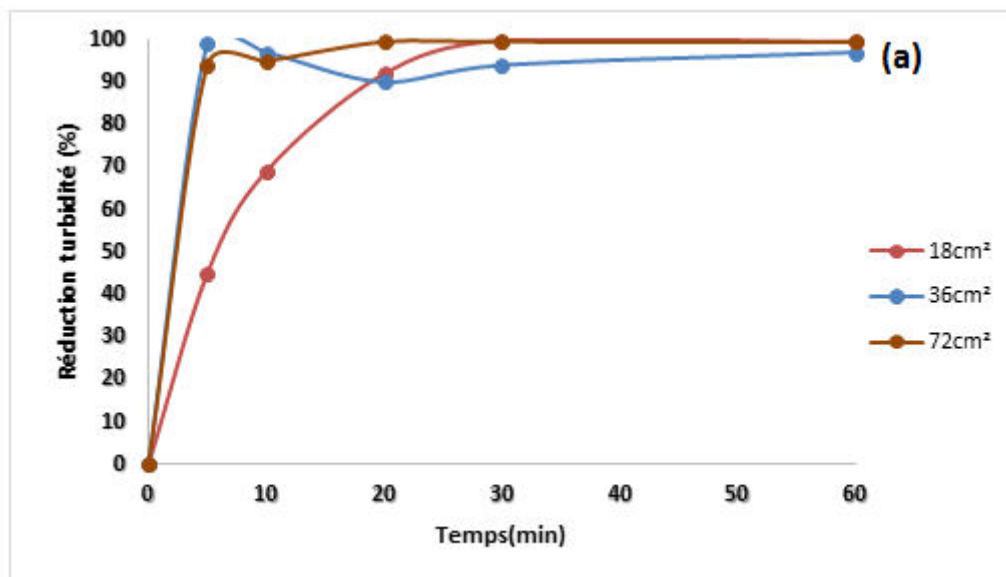


Figure IV21: Effet de la surface active de l'électrode (Fe/Al) en présence de H₂O₂ à pH=3 sur le traitement de la turbidité (a) et la DCO (b).

IV.6. Résultats du traitement par couplage EC/Adsorption

Parmi les techniques employées afin de traiter les eaux résiduaires industrielles de laiterie, seule l'EC a donné des résultats intéressants notamment en termes de réduction de la turbidité. Dans le but de réduire davantage la DCO qui est déjà convenable (~ 80 %) ; il a été décidé de réaliser un couplage avec le procédé d'adsorption qui a donné avec le CAG, un abattement de 50% que ce soit pour la turbidité ou la DCO en mode Batch. Pour cela différentes combinaisons de couplage EC/adsorption, ont été testées où le CAG a été employé en amont et aval de EC, dans le réacteur EC, en batch et en dynamique etc.

IV.6.1. Couplage EC/adsorption (CAG dans le réacteur EC)

Le couplage EC/adsorption (1g CAG dans le réacteur EC) a été effectué pour un même échantillon de 1 L d'eau résiduaire de laiterie à 1000 NTU de turbidité et à pH libre.

Pour les autres paramètres opératoires optimisés, ils ont été gardés constants comme suit: 20 mA/cm² de densité de courant, 40 mL/min de débit. Les résultats de ce couplage (**Figure IV.22**), n'ont pas montré de variations significatives comparés à l'EC employée seule que ce soit pour la réduction de la DCO ou de la turbidité. Le CAG ajouté au réacteur, n'a en aucun cas amélioré l'efficacité du traitement même avec des temps de contact supérieurs au temps d'équilibre qui est moins de 60 min. IL peut être déduit que le traitement d'EC l'a emporté sur le traitement d'adsorption sur CAG.

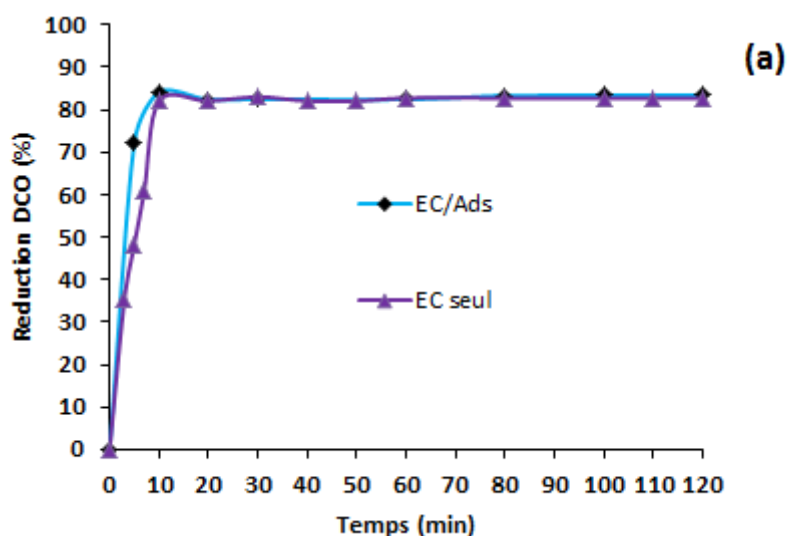


Figure IV.22: Effet du couplage EC/adsorption sur CAG dans le réacteur pour le traitement de la DCO (a).

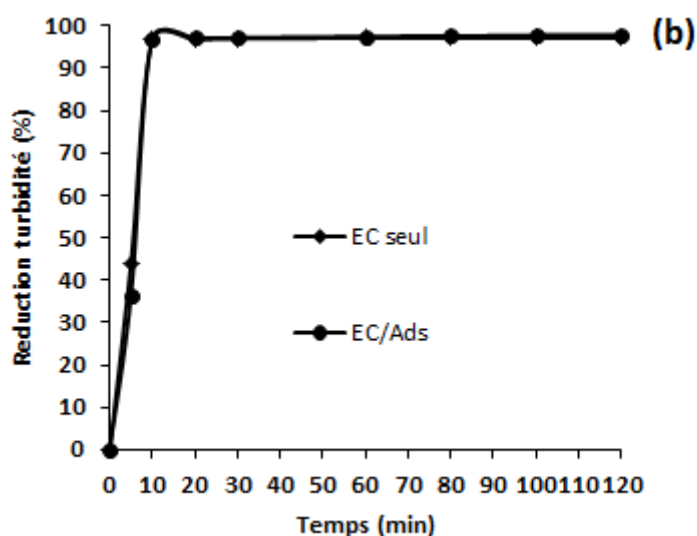
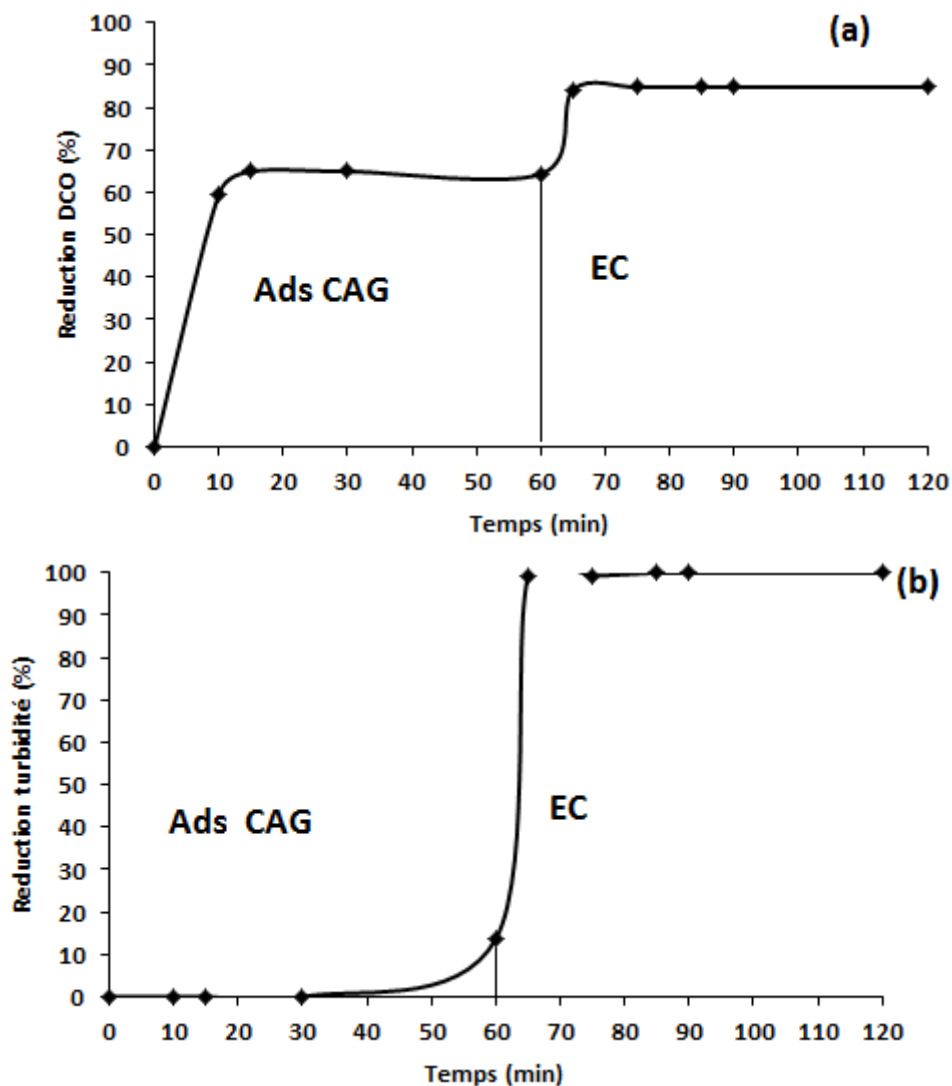


Figure IV.22: Effet du couplage EC/adsorption sur CAG dans le réacteur pour le traitement de la turbidité (b).

IV.6.2. Adsorption sur CAG dans le réacteur suivi par EC

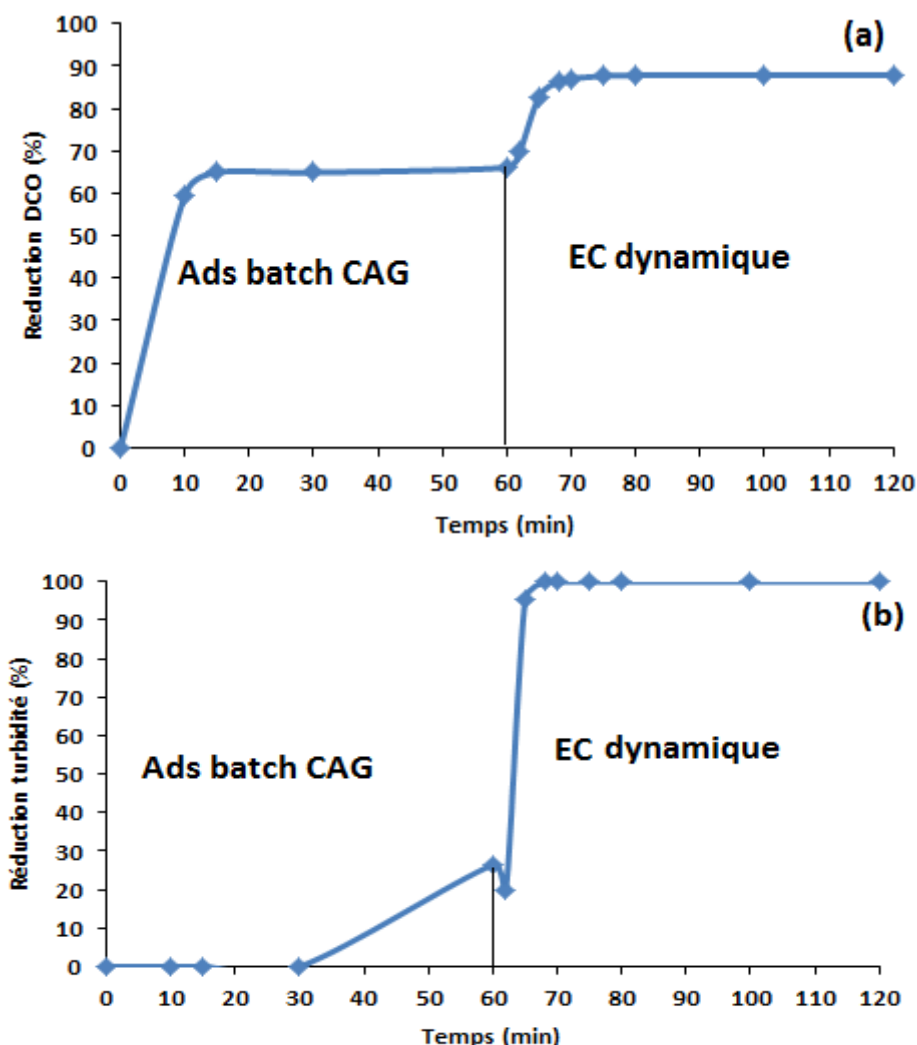
Dans ce couplage, l'échantillon d'eau à traiter à 1000 NTU, pH libre et 40 mL / min de débit, a subit d'abord une adsorption sur 1g/L de CAG pendant le temps optimal ou temps d'équilibre à 60 min. Le second traitement d'EC a suivi juste après ce temps dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment avec en plus de l'application du courant à une densité de 20 mA/cm². Les résultats de ce couplage présentés dans la **Figure IV.23**, n'ont pas apportés plus de réduction de taux de traitement notamment pour la DCO qui est restée à environ 80%. Dans ce cas aussi, le traitement d'EC est plus performant que celui de l'adsorption sur CAG. Il est à noter que l'adsorption de la turbidité sur CAG en mode batch est plus importante que celle en mode continu. Cet écart de la réduction de la turbidité serait lié au temps de séjour des particules colloïdales dans le réacteur qui est plus court en mode continu ; une réduction du débit, compenserait cet écart.



FigureIV.23: Effet du couplage adsorption sur CAG suivi par EC dans le réacteur pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).

IV.6.3. Adsorption Batch sur CAG suivi par EC

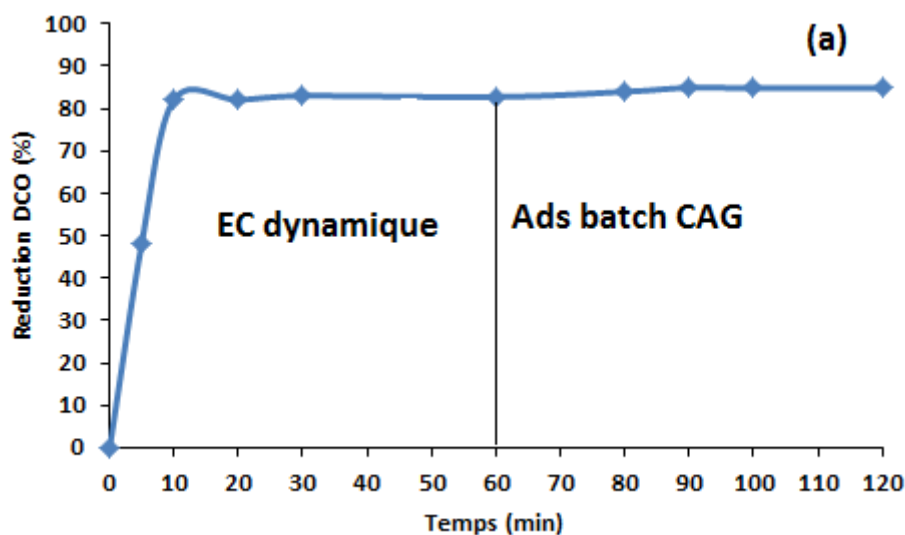
Dans ce couplage, l'échantillon d'eau à traiter à 1000 NTU, pH libre, a subit d'abord une adsorption sur 1g/L de CAG pendant le temps optimal ou temps d'équilibre de 60 min. Des échantillons d'eau ont été prélevés périodiquement pour contrôler après filtration, les réductions de la turbidité et de la DCO. Après 60 min d'adsorption, le second traitement d'EC a été suivi en appliquant une densité de courant de 20 mA/cm² et un débit de 40ml/min. Les résultats de ce couplage présentés dans la **Figure IV.24**, n'ont pas apportés plus de réduction de taux de traitement notamment pour la DCO qui est restée à 80%. Dans ce cas aussi, le traitement d'EC est plus performant que celui de l'adsorption sur CAG.



FigureIV.24: Effet d'adsorption batch sur CAG suivi par EC pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).

IV.6.4. EC suivi par adsorption en batch sur CAG

Dans ce couplage, l'échantillon d'eau à traiter à 1000 NTU, pH libre a subit d'abord un traitement d'EC sous une densité de courant de 20 mA/cm² et un débit de 40ml/min. Après 60 min d'EC, le second traitement d'adsorption sur CAG a suivi. L'adsorption en mode batch, a nécessité de prélever des petits volumes d'eau (50mL) du réacteur déjà clarifié par EC et les mettre sous agitation avec du CAG à 1g/L, à des temps variés pour mesurer après filtration les réductions de la turbidité et de la DCO. Les résultats de ce couplage présentés dans la **Figure IV.25**, ont montré des taux élevés de réduction de ces paramètres par adsorption sur CAG. Ceci serait attribué au traitement d'EC mis en amont de l'adsorption et qui précipiterait et dégraderait la majeure partie de la matière colloïdale et organique contenue initialement dans l'eau à traiter. En effet la mesure de la turbidité de l'eau après 60 min d'EC était 5 NTU. Néanmoins en fin de couplage la DCO n'a pas dépassée les 80 % de réduction.



FigureIV.25: Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption batch sur CAG pour traiter la DCO (a).

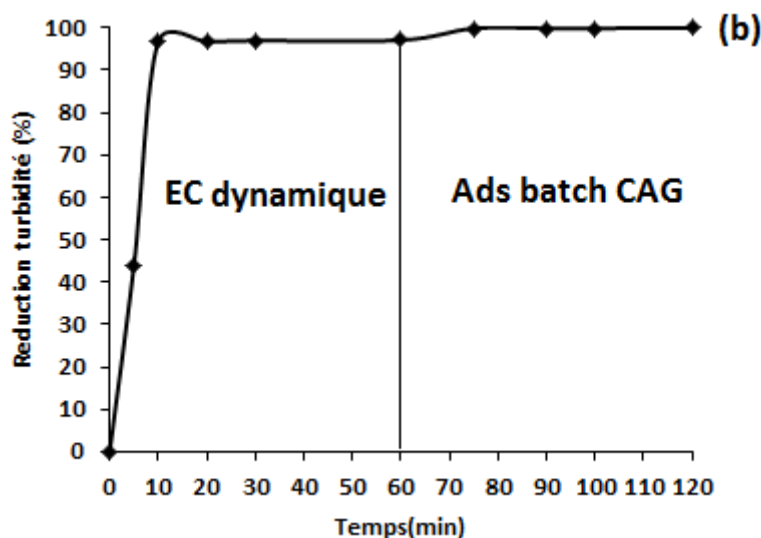


Figure IV.25: Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption batch sur CAG pour traiter la la turbidité (b).

IV.6.5. EC suivi par adsorption en dynamique sur CAG

Pour un même échantillon d'eau résiduaire de laiterie à 1000 NTU de turbidité et à pH libre, il a été effectué d'abord le traitement d'EC sous une densité de courant de 20 mA/cm² et un débit de 40 mL/min. L'eau clarifiée traverse ensuite une colonne contenant 2 g de CAG pour subir le second traitement d'adsorption. Les résultats (**Figure IV.26**), ont montré que le couplage des deux techniques organisé selon cette succession EC suivie de l'adsorption sur colonne, a donné satisfaction. En effet, à la fin du traitement, soit 120 minutes, les taux de réduction de la DCO ou de la turbidité sont très attractifs, avoisinant les 100%. A mi-temps de traitement (60 min), correspondant à la fin du traitement d'EC, la DCO est à un taux de réduction de 80% comparativement à la turbidité qui donne une bonne turbidité résiduelle moins de 5 NTU. Cela serait lié à la présence dans l'eau résiduaire de substances solubles comme le lactose, qui peuvent être éliminées facilement par adsorption sur CAG mais moins en EC. Sur une eau résiduaire textile traitée par EC batch ([AkshayaKumarVerma , 2017](#)), et sur une autre eau synthétique contenant des suspensions de Kaolin traitée en EC continu

(Cañizares et al, 2005), il a été observé que la présence d'impuretés solubles résiduelles dans les eaux à traiter, limitent la capacité de l'EC à réduire efficacement la DCO. Finalement ce couplage EC/adsorption sur CAG donne satisfaction comparativement à une étude récente réalisée au laboratoire, employant l'EC en mode recirculation/Fenton, pour une eau simulée de laiterie où la réduction de la DCO n'est que de 53% pour EC seule et limitée à 82% en fin de traitement couplé. (Aitbara et al, 2017). Les autres paramètres comme la DBO₅, le phosphore, l'azote Kjeldahl, TSS et la matière grasse, ont donné satisfaction aussi. En effet les analyses de ces paramètres effectués après ce couplage EC/Adsorption, ont montré (Tableau IV.2) une réduction significative de la pollution initiale des eaux résiduaires étudiées. Les valeurs résiduelles mesurées en fin de traitement sont en dessous de celles des normes Algérienne pour les eaux résiduaires industrielles (JORA, 2006). Ces eaux traitées, pourraient être réutilisées en irrigation des sols ou déversées dans les rivières sans risques et nuisances majeurs pour l'environnement.

Tableau IV.2 : Analyse des eaux résiduaires de laiterie avant et après un traitement combiné EC/Adsorption CAG.

Paramtres	Eau résiduaires Avant traitement	Eau résiduaires Après traitement Reduction	Eau résiduaires valeur résiduelles	Normes standards en Algérie: Concentration maximale autorisée Pour l'évacuation des eaux usées industrielles
DCO (mgO ₂ L ⁻¹)	2300 ±230	98%	46 ±5	120
Turbidité (NTU)	1000 ±50	99%	10 ±0.5	-
DBO ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)	1260 ±126	98%	25 ±2.5	35
Phosphore (mg L ⁻¹)	44.5 ± 2.2	80%	9 ±0.4	10
Azote Kjeldahl	138±6.9	84%	22±1.1	30
TSS	550 ±55	96%	22±2.2	-
total en graisse (mg L ⁻¹)	460 ±23	97%	14 ±0.7	20

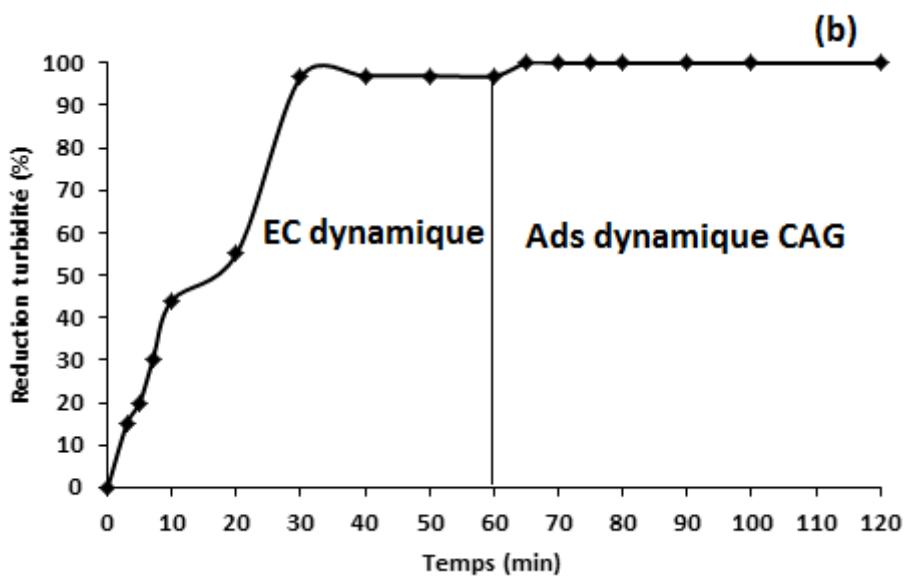
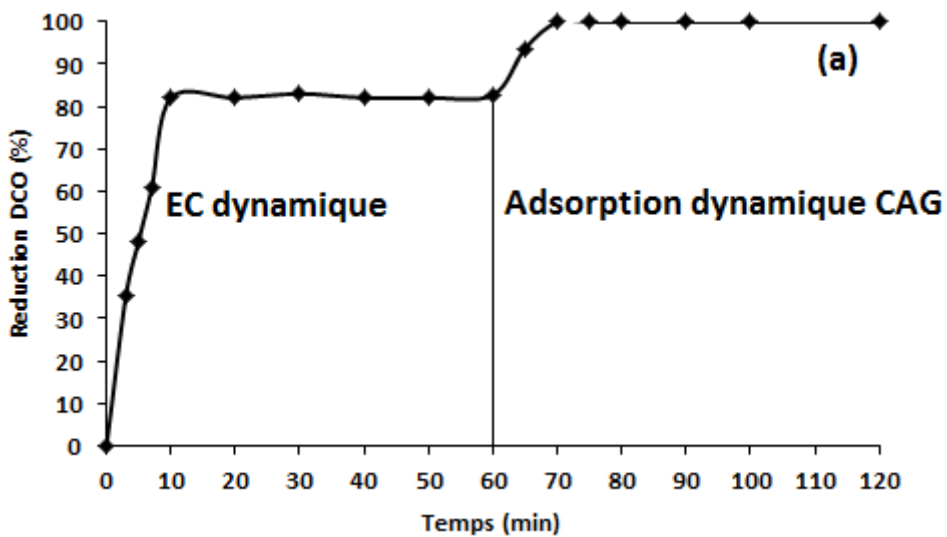


Figure IV.26: Effet du traitement d'EC suivi d'une adsorption sur colonne de CAG pour traiter la DCO (a) et la turbidité (b).

IV.6.6. Mécanismes

En raison de la multiplicité des paramètres impliqués dans ce type de traitement combiné, la bibliographie sur un mécanisme possible expliquant les résultats du processus est extrêmement rare. En fait, il n'y a pas de mécanisme ou de modélisation universelle pour expliquer tous les phénomènes impliqués. Cependant, il peut être proposé pour chacun des traitements EC ou adsorption sur CAG, les mécanismes correspondants (**Figure IV 27**), tenant compte des constituants majeurs de l'eau de laiterie, les électrodes d'aluminium et les réactions mis en jeu dans l'EC, ainsi que la texture du charbon employé (sites de surface et porosité). Pour les eaux résiduaires de laiterie, elles contiennent les constituants majeurs du lait à savoir le sucre principal (lactose soluble) et les protéines essentiellement la caséine colloïdale et les protéines solubles (albumine, globuline) (**Agabriel et al , 2001**). Pour le charbon commercial utilisé (Chemviron F400) et pour plus de détails sur sa surface il est tapissé avec des groupes fonctionnels acides principalement 1,29 méq/g dont 0,13 méq/g carboxyliques, 0,19 méq/g dicarboxyliques, 0,10 méq/g phénols et 0,87 méq/g carbonyles (**Hazourli et al , 1994**). Donc, que ce soit pour l'EC ou l'adsorption sur CAG, l'explication des mécanismes ne tient compte que de ces espèces majeures actives.

Pour l'EC, la **Figure IV 27(A, B, C, D)** montre les mécanismes possibles entre les espèces réactionnelles et formées aux électrodes d'aluminium avec la matière colloïdale (CM) représentée par la caséine insoluble et la matière organique (OM) spécifiée par le lactose soluble. Les cations métalliques générés par l'application d'un courant continu aux électrodes d'aluminium (**Eq. IV. 1**), la réduction cathodique (**Eq. IV. 2**) et l'hydrolyse des cations formés, provoque la formation d'hydroxydes d'aluminium (**Eq. IV. 3**) suivi de phénomènes de floculation. Des espèces complexes de l'aluminium ($AlOH^{2+}$, $Al(OH)_4^-$) peuvent résider en solution compte tenu du pH de formation des hydroxydes d'aluminium qui est entre 6 et 7,5 (**Cănizareset al , 2009**). Les mécanismes de clarification par EC sont donc complexes et peuvent coexister ensemble ou en partie. Ils peuvent se résumer par un piégeage de la (CM) dans les petits amas de flocs d'hydroxyde d'aluminium amorphe formé en excès (**Figure IV 27(A)**), par l'adsorption des (CM) et (OM) sur les hydroxydes d'aluminium amorphe formé (**Figure IV 27(B)**), une déstabilisation de la (CM) par neutralisation de la surface colloïdale par des espèces positives du coagulant (**Figure IV 27(C)**), ou par complexation / précipitation

où les charges positives des espèces coagulantes peuvent complexer les charges négatives de la matière organique formant ainsi un précipité Al-OM qui peut être éliminé par le processus de séparation (**Figure IV 27(D)**). Pour la partie d'adsorption de charbon actif, les mécanismes de réduction de la pollution restante (DCO), après la suppression de la plupart des (CM) par EC, sont beaucoup plus attribués aux sites de surface contenus sur le CAG et non à sa porosité. En effet le CAG est mésoporeux (20 à 200 Å) mais la taille du lactose soluble (OM) est beaucoup plus grande~ 716 Å. Les sites de surface sont principalement acides et l'adsorption physique dipôle-dipôle via l'hydroxyle de la molécule de lactose et les formes carboxyliques, est favorisée (**Figure IV 27(E)**). Ce type de comportement moléculaire avec une eau résiduaire de laiterie mais sur des sites actifs de Rice Husk comme Adsorbat, a également été signalé par [Uttarini et al , 2016](#).

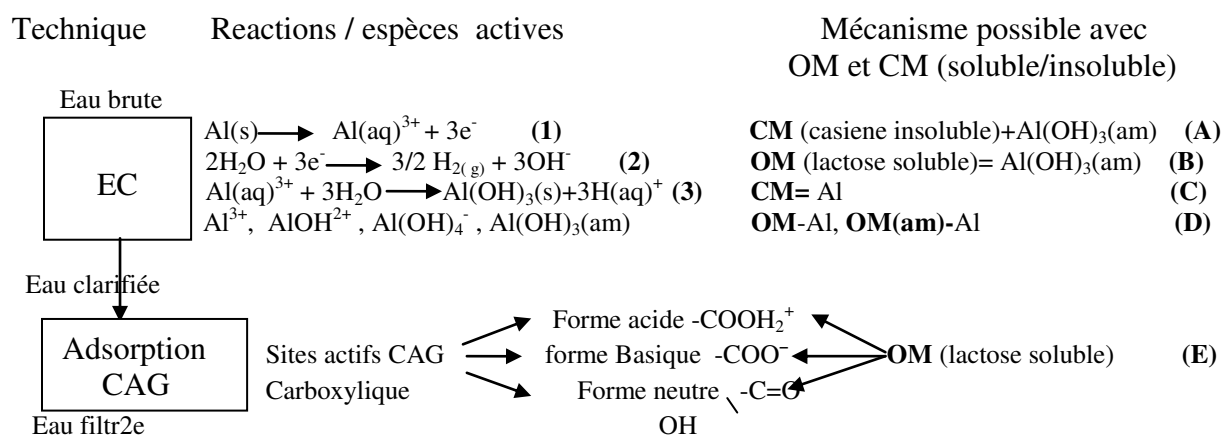


Figure IV.27 : Représentation des mécanismes impliqués dans le traitement combiné EC/ adsorption CAG

IV.6.7. Cout opérationnel du couplage EC/ adsorption sur CAG

Compte tenu des résultats intéressants de la réduction de la pollution initiale des eaux résiduaires laitières étudiées ; il est judicieux de les compléter par une analyse économique. Le calcul de cout opérationnel du procédé d'EC suivi de l'adsorption sur colonne remplie de CAG, est donc nécessaire pour l'application de ce couplage . Le calcul de cout opérationnel inclus principalement les coûts de l'électricité, matériels (électrodes, réactifs, pompe d'alimentation, charbon actif, petits équipements divers), transport et mise en décharge de la boue formée après traitement d'EC et d'autres prix fixes ou ratios constants. Dans ce calcul, seuls les coûts de consommation d'énergie, d'électrodes et de charbon actif sont pris en compte car ils affectent l'efficacité et la faisabilité du procédé employé. De nombreux auteurs ont fait ce type d'approximation mais pour d'autres eaux résiduaires et applications ([Kobya et al, 2006](#) ; [Akyolet al, 2013](#)). Le calcul du cout opérationnel est formulé alors comme suit :

$$OC = a E(EC) + b C_{Al}(EC) + c Q(Ad_{sCAG}) \quad (\text{Eq. IV. 4})$$

Où E est l'énergie consommée pour EC (kWh/m³), C_{Al} est la consommation d'électrode pour EC (kg/m³) et Q est la quantité de charbon utilisée en adsorption (kg/m³).

Pour **a**, **b** et **c**, ils correspondent à des ratios sur l'énergie électrique, pour les électrodes d'Al , et le charbon actif commercial. Pour le marché Algérien (année 2017), ils sont successivement de 0.05 \$/kWh, 2 \$/kg pour l'aluminium et 1.5 \$/kg pour le charbon actif commercial. Ces prix sont proches de ceux du marché international. A partir des valeurs de la densité de courant optimisée à 20mA/cm², du volume de réacteur à 1L, du courant et de la tension contrôlés à 0,72A et 0,32V respectivement, au temps de réaction optimal de ~ 15 min, il est calculé l'énergie électrique (**Eq. II. 14**), la consommation d'aluminium (**Eq. II.8**) et déduit le cout opérationnel (**Eq. IV. 4**). Ce coût est d'environ 3 \$/m³ démontrant la viabilité du traitement des eaux résiduaires de laiterie par ce type de couplage. Actuellement il n'ya pas eu de citation de calcul de cout opérationnel pour ce type de traitement combiné, cependant il est constaté que pour d'autres eaux résiduaires et pour le traitement d'EC exclusivement, les couts opérationnels sont beaucoup plus importants ([Touahria et al, 2016](#) ; [Aitbara et al, 2013](#) ; [Tejocote-Pérez et al, 2010](#)).

Références bibliographiques

Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J. (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation, *Journal Hazardous Materials* p. 112-207.

Agabriel C., Coulon J.B., Journal C., De Rancourt B. (2001). Composition chimique du lait et systèmes de production dans les exploitations du Massif central *INRA Prod. Anim* 14 (2), p.119-128.

Aitbara A., Cherifi M., Hazourli S., Leclerc J-P. (2014). Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Desalination and Water Treatment* p. 1–10.

Aitbara A., Djellabi R., Eulmi A., Hazourli S. (2017). Electrocoagulation and Fenton Hybrid Processes for Dairy Water Purification: In Situ Generation of H_2O_2 , *Sensor Letters* (15), 12, p. 992-997.

Aitbara A., Hazourli S., Boumaza S., Touahria S., Cherifi M. (2013). Etude comparative d'efficacité de prétraitement des effluents d'une laiterie industrielle par coagulation-floculation et électrocoagulation en dynamique, *Revue Scientifique Technology, Synthèse* (26), p 103 – 111

Akshaya K.V. (2017). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode, *Journal of Water Process Engineering* (20), p. 168–172.

Al Khusaibi T.M., Dumaran J. J., Geetha D.M., Nageswara R.L., Feroz S., (2015). Treatment of Dairy Wastewater using Orange and Banana Peels, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(4), p. 1385-1391.

Akyol A., Can O., Demirbas E., Kobya M. (2013). A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant, *Separation and Purification Technology* (112), p. 11-19.

B

Bhavbhuti M. Mehta. (2015).Chemical Composition of Milk and Milk Products. Handbook of Food Chemistry 2: p.1–34.

C

Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A., Lapicque F. (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, Environmental Progress Sustainable (22), p . 57-65.

Canizares P., Martínez F., Carmona M., Lobato J., Rodrigo M.A. (2005). Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes, Industrial Engineering Chemistry Research (44), p. 8171–8177.

Cánizares P., Jiménez C., Martínez F., Rodrigo M.A. & Sáez C.(2009). The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, Journal of Hazardous Materials (163), p 158-164.

Chen X., Chen G., Yue P.L. (2000).Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation Separation and Purification Technology (19) , p . 65–76.

D

Dermouchi A., Bencheikh I.M., Arris S., Nedeff V., Barsan N. (2015). Aspects regarding the electrocoagulation applications in the water and wastewater treatment. Journal of engineering studies and research (21), 221,p. 26–33.

Desislava K. T., Milena I. N., Tsvetko V. P., Albena S.S., Panteley P. D.(2017). Evaluation of Adsorption Capacity of Chitosan-Citral Schiff Base for Wastewater Pre-Treatment in Dairy Industries, EcologiaBalkanica (9), p. 91-102.

E

Elabbas S ., Ouazzani N., Mandi L., Berrekhis F., Perdicakis M., Pontvianne S., Pons M-N., Lopicque F., Leclerc J-P. (2016). Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. Journal of Hazardous Materials (319), p. 69-77.

H

Hazourli S., Bonnecaze G., & Astruc M. (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. Carbon 32 (3), P. 523–535.

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M. (2007). Prétraitement de coagulation floculation d'eaux résiduelles d'une laiterie industrielle, Journal de la Société Algérienne de Chimie., Vol. 17 (2), p.155-172.

Hector A., Moreno-Casillas., David L. Cocke., Jewel A.G. Gomes., Paul Morkovsky J.R. Parga ., Eric Peterson.(2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal, Separation and Purification Technology (56) , p. 204–211.

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

Huling S .G., et Bruce E. Pivetz. (2006). « In-Situ Chemical Oxidation ». Cincinnati, Ohio:United States Environmental Protection Agency.issue, EPA/600/R-06/072.

J

JORA Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril. 2006. “Annexe des Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industrielles n° 26.

Julien L. (2011). Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques .Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine, 226 p.

K

Kumar N.S., Goel S. (2010). Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process, *Journal Hazardous Materials* (173) p. 528-533.

Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Deminbas E. (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination* (190), p. 201-211.

Kuokkanena V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U., Roininend J. (2015). Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes –Techno-economic studies. *Journal of Water Process Engineering* (8), p . 50-57.

L

Liang C., Zih S. W., Clifford J. B. (2007). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* (66), 1, p. 106-113.

Lin S.H., Peng C.F. (1996). Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Research* 30, p 587–592.

M

Moradi O., Maleki M. S.(2013). Removal of COD from Dairy Wastewater by MWCNTs: **Adsorption Isotherm Modeling**, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 21: p. 836–848.

Mouedhen G., Feki M., De PetrisWery M., Ayedi H.F. (2008). Behavior of aluminium electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials* (150), p. 124–135.

N

Nafaa A., Lotfi M. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing* (43), p. 1281-1287.

P

Picard T., Feuillade G.C., Mazet M., Vandesteendam C. (2000). Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Journal of Environmental Monitoring* (2), p. 77-80.

Proux C. (2008). Enlèvement du phosphore par procédé d'électrocoagulation : le cas d'une unité de traitement pour résidences isolées *Chemistry and Technology*, 4(3), p.70-73.

S

Sharma D. (2014).Treatment of dairy waste water by electro coagulation using aluminum electrodes and settling, filtration studies, *International Journal of Chemical Technology Research* 6(1), p. 591-599.

Sengil I.A., Özacar M. (2006).Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes *Journal of Hazardous Materials B137* p. 1197–1205.

T

Tejocote P.M., Balderas H .P., Barrera-Díaz C. E., Roa-Morales C., Natividad-Rangel R. (2010) Treatment of Industrial Effluents by a Continuous System: Electrocoagulation – Activated Sludge. *Bioresource Technology* (101), p. 761–76.

TezcanUn U., Kandemir A., Erginel N., Eren Ocal S. (2014). Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Management* (146), p. 245-250.

Touahria S., Hazourli S., Touahria Kh., Eulmi A., Aitbara A .(2016). Clarification of Industrial Mining Wastewater Using Electrocoagulation *International Journal of Electrochemical Science* (11), p. 5710 – 5723.

Tsitonaki A., Benjamin P., Michelle C., Hans M., Robert L. S ., Poul L. B. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (40), 1, p. 55-91.

U

Uttarini P., Papita D., Prasanta B., Siddhartha D. (2016). Treatment of Wastewater from a Dairy Industry Using Rice Husk as Adsorbent: Treatment Efficiency, Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics Modelling, Hindawi Publishing Corporation, Article (ID 3746316), p 7.

Y

Yetilmezsoy K., Ilhan F., Sapci-Zengin Z., Sakar S., Talha Gonullu M. (2009). Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study, Journal of Hazardous Materials (162), p. 120–132.

Z

Zaidi S., Chaabane T., Sivasankar V., Darchen A., Maachi R., Msagati T.A.M.(2015). Electrocoagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents, Arabian Journal of Chemistry p. 1-12.

Zongo I., Maiga A.H., Wéthé J., Valentin G., Leclerc J.P., Paternotte G., Lopicque F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, Journal of Hazardous Materials (169), p. 70-76.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La laiterie industrielle étudiée, présente une pollution importante liée à la forte charge organique des eaux déversées représentées essentiellement par les matières protéique (caséines), glucidique (lactose), lipidique (matière grasse du lait) ainsi que des produits de nettoyage et de désinfection des appareils de production. Beaucoup d'auteurs préconisent de traiter ce type d'eaux par des traitements biologiques. Dans cette étude, il a été proposé un traitement physico-chimique adapté aux moyens et intérêts des petites entreprises à savoir le coût et la facilité d'emploi. Les techniques de traitement employées dans cette étude et qui remplissent ces conditions sont l'EC, l'adsorption, l'oxydation chimique, ainsi que le couplage EC/Fenton et EC/Ads. L'optimisation de chacun de ces traitements par l'étude des effets de paramètres importants comme le pH, la concentration de substrat etc., a donné des résultats mitigés selon le type de traitement et la réduction de la turbidité ou de la DCO de l'eau à traiter. Pour les techniques d'oxydation chimique en présence de H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations et EC/Fenton menés à pH 3 et 7 avec variation de la surface active de l'électrode sacrificielle en fer 18, 36 et 72 cm^2 , les résultats obtenus n'ont pas été à la hauteur des ambitions mises sur ces expériences. En effet pour l'oxydation chimique, les taux de réduction de la turbidité et de la DCO ont été en dessous de ceux de l'EC employée seule : un maximum de 28 % pour la turbidité et 35% pour la DCO. Pour la technique EC/Fenton, il a été obtenu approximativement les mêmes résultats que l'EC seule mais à pH 3. Il est à noter que pour ce traitement, la surface active n'influe pas sur l'efficacité du traitement.

Par contre ; le processus combiné d'EC/adsorption sur CAG en mode continu, a été testé avec succès pour le traitement des effluents réels de l'industrie laitière. L'optimisation de chacune de ces deux techniques, par des essais de paramètres opératoires influents, a été réalisée pour minimiser la consommation électrique et maximiser le pourcentage d'élimination de la DCO et de la turbidité de l'effluent. Les pourcentages d'élimination de la DCO et de la turbidité pour l'EC et l'adsorption sur CAG, ont été comparés. Les résultats ont montré que la technique de couplage était plus efficace que l'EC et l'adsorption utilisée séparément. En effet le couplage augmente favorablement l'efficacité du traitement; plus de 98% de réduction pour la DCO, la DBO_5 , la turbidité et les graisses dans un temps global très court (~ 15 min).

CONCLUSION GENERALE

Ces taux d'efficacité sont obtenus pour une turbidité initiale de l'eau résiduaire de 1000 NTU, une densité de courant appliquée de 20 mA/cm² à pH libre de 7,03, à température ambiante ~ 20°C, un débit de 40 mL/min et 2g/L pour le CAG. Le mécanisme proposé pour ce traitement combiné, montre sa complexité. Effectivement, les phénomènes de piégeage, d'adsorption sur les sites de surface des floes d'hydroxydes d'aluminium, ou du CAG, déstabilisation/neutralisation des particules ou complexation/précipitation, peuvent intervenir séparément ou coexister. Au final, les eaux traitées par ce couplage, répondent aux exigences des normes Algériennes des eaux résiduaires industrielles et le cout opérationnel du couplage, est faible (~ 3 \$/m³ d'eau traitée) ce qui encourage sa faisabilité pour de réelles eaux résiduaires de laiterie industrielle. En perspective, il serait intéressant d'aborder le problème des boues produites par ce couplage, en déduire les nuisances éventuelles et pourquoi pas une valorisation éventuelle via un traitement in situ comme l'électromigration dans le cas de présence de concentration importante en aluminium dans les boues.

RESUMES

Résumé

Les eaux résiduaires de l'industrie laitière contiennent essentiellement des composés organiques formant une charge polluante considérable néfaste pour l'environnement. Pour ce type d'eaux, les traitements employés sont souvent biologiques. Dans cette étude, il est tenté des traitements physico-chimiques simples à mettre en place, rapides et peu coûteux. Ces traitements sont l'oxydation chimique avec H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations, le couplage EC/Fenton à pH 3 et 7 avec différentes surfaces actives d'électrodes ainsi que le couplage en continu EC/Adsorption sur CAG.

Les résultats de l'optimisation de chacune de ces techniques ont montré que seule le couplage EC/Adsorption sur CAG donne des taux de réduction de plus de 98% pour la DCO, la DBO_5 , la turbidité et les graisses en un temps de traitement très court (~15 min). De plus le faible coût opérationnel obtenu (~ 3 \$/m³ d'eau traitée), encourage l'emploi de ce couplage comme une technique de séparation pour les eaux résiduaires à forte charge en polluants organiques.

Mots Clés: Traitement, Electrocoagulation, charbon actif, adsorption, couplage, Eaux résiduaires, Laiterie.

Abstract:

Wastewater from the dairy industry essentially contains organic compounds which form a considerable polluting load harmful to the environment. For this type of water, the treatments used are often biological. In this study, attempts are made to physico-chemical treatments which are simple to set up, quick and inexpensive. These treatments are chemical oxidation with H_2O_2 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at different concentrations, EC / Fenton coupling at pH 3 and 7 with different active electrode surfaces as well as continuous EC / Adsorption coupling on GAC.

The results of the optimization of each of these techniques have shown that only the coupling EC / Adsorption on CAG gives reduction rates of more than 98% for COD, BOD5, turbidity and fats in a very short treatment time (~ 15 min). In addition, the low operational cost obtained (~ \$ 3 / m^3 of treated water) encourages the use of this coupling as a separation technique for waste water with a high load of organic pollutants.

Keywords: Treatment, Electrocoagulation, activated carbon, adsorption, coupling, dairy wastewater

ملخص

تحتوي مياه الصرف من صناعة الألبان بشكل أساسي على مركبات عضوية تشكل حمولة ملوثة ضارة بالبيئة. بالنسبة لهذا النوع من المياه، غالبًا ما تكون العلاجات المستخدمة بيولوجية. في هذه الدراسة، تتم محاولة العلاجات الفيزيائية والكيميائية وهي سهلة الإعداد وسريعة وغير مكلفة. هذه المعالجات هي أكسدة كيميائية مع H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ بتركيزات مختلفة اقتران EC/Fenton، عند الأس الهيدروجيني 3 و 7 مع أسطح إلكترونية نشطة مختلفة بالإضافة إلى اقتران EC/Adsorption على CAG. وقد أظهرت نتائج التحسين لكل منه هذه التقنيات أن. الاقتران فقط EC/Adsorption يوفر معدل تخفيض أكثر من 98 % DBO_5 , DCO التعكر والدهون في وقت علاج قصير جدًا (~15 دقيقة) بالإضافة إلى ذلك، تم الحصول على تكلفة تشغيل منخفضة (~3 \$/م³ من المياه المعالجة) يشجع على استخدام هذا الاقتران كأسلوب فصل لمياه الصرف التي تحتوي على حمولة عالية من المركبات العضوية .

الكلمات المفتاحية : علاج التآثر الكهربائي، فحم، الامتصاص، اقتران، مياه الملينة، الصرف.

PUBLICATION

Amina Eulmi¹ / Sabir Hazourli¹ / Rahma Abrane¹ / Marwa Bendaia¹ / Adel Aitbara¹ / Soraya Touahria¹ / Mouna Chérifi¹

Evaluation of Electrocoagulation and Activated Carbon Adsorption Techniques Used Separately or Coupled to Treat Wastewater from Industrial Dairy

¹ The Laboratory of Water Treatment and Valorization of the Industrial Wastes, The Chemistry Department, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, Bp12, Annaba 23000, Algeria, E-mail: amina_eulmi@yahoo.fr, hazourlisab@yahoo.fr, rahmaabrane148@gmail.com, bendaia.marwa@yahoo.com, a.aitbara@gmail.com, soraya.chimie@yahoo.fr, cherifimim@gmail.com

Abstract:

This present study focuses on the evaluation of the effectiveness and the feasibility of a combined treatment between the electrocoagulation (EC) and the adsorption on an activated carbon in grains (GAC) in a continuous mode. The peculiarity of this work is that the experiments are conducted with real wastewater from an industrial dairy. This combined treatment first required an optimization of the EC followed by an adsorption. For each of these techniques, different influential operating parameters such as the current density, the reaction time, the GAC dose, the initial turbidity of water ... etc., have been studied. The Turbidity and the COD have been continuously analyzed, while the phosphorus, the BOD₅, TSS, nitrogen and the grease have been punctually analyzed, and this happened before and after the water treatment. The EC adsorption coupling results have shown that the addition of an appropriate dose of GAC (2 gL⁻¹) in a separate column, increases the effectiveness of treatment; more than 98 % of reduction for the COD, the BOD₅, the turbidity and the greases. A mechanism explaining the phenomena which are involved in this combined treatment is proposed. On the basis of these results of efficiency, speed, low operational cost (~ 3 \$m⁻³ of the treated water), and in comparison with the EC used alone, the EC coupling/the adsorption GAC, could be recommended as a treatment of separation for waters at a high load in organic pollutants.

Keywords: activated carbon, adsorption, coupling, dairy wastewater, electrocoagulation

DOI: 10.1515/ijcre-2018-0229

Received: September 5, 2018; **Revised:** May 26, 2019; **Accepted:** July 20, 2019

1 Introduction

Like all the agro-food industries, the dairy industry consumes a lot of water for the production of milk and its derivatives (Mostafapour et al. 2015). In addition, it generates large volumes of wastewater with an essentially organic charges (Wildbrett 2002). If these waters are not treated, they will have a direct effect on oxygen reduction which can causes a possible eutrophication of the receiving waters (surface and sea water) (Talha et al. 2019). Considering the composition and the high degree of pollution of these wastewaters, many authors advocate biological treatments (aerobic or anaerobic) (Hambly 2011). The economic difficulties of many sub developed countries make it hard to apply an efficient treatment of channels with high investment and operating costs. This is the reason why an appropriate physicochemical clarification pretreatment may meet these economic requirements while preserving the criteria and the standards of the industrial discharges. For this purpose, it has been opted to clarify the wastewater of a local dairy by combining the continuous electrocoagulation (EC) with adsorption in a column filled with a granular activated carbon (GAC). This type of coupling is used for the first time with industrial dairy wastewater in a continuous treatment and under the studied conditions. However, other types of coupling have been reported on a chemical coagulation /Fenton (Mostafapour et al. 2015), anaerobic filter-sequencing batch reactor systems (Garrido et al. 2001) and the combined the electrocoagulation with the electrooxidation, etc. (Chakchouk et al. 2017). The EC operates on the principle of the

Amina Eulmi is the corresponding author.

© 2019 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

sacrificial anode (aluminum or iron), where the metal used for coagulation is generated upon the application of an adequate electrical density. The presence of the organic substances and/or the metallic compounds in the water to be treated can initiate the formation of the decantable flocs, hence the clarification (Chen 2004). Although this process has long been known, however, it remains very solicited in many industrial activities, medical, and other (Akyol et al. 2013). In recent years, very little work has been done in electrocoagulation of dairy waters. The most recent ones are those which eliminating the COD and the BOD (Tchamango et al. 2010; Yavuz and Ögütveren 2018) the BOD, the COD, the turbidity and the color (Silva Valente et al. 2012) the COD, the TSS, the TDS; the oil and the grease (Sengil and Özacar 2006). The benefit of this technology is related to its ease of use, its efficiency, its low operational cost, and its low environmental nuisance comparing to other techniques (Dermouchi et al. 2015). For the adsorption technique, it is based on the principle of using an adsorbent material which has the ability to reduce or completely eliminate the organic and/or the metallic substances of the treated water. The efficiency of the process depends on the structure and the texture of the material chosen, as well as the operating conditions of filtration. In addition, for this technique, very little works have been done recently on dairy waters. It can be cited the elimination of the TOC and the color (AL-Jabari et al. 2015), COD, BOD (AL-Jabari 2017), the total nitrogen, the total phosphorus, COD, and the turbidity (Moradi and Maleki 2013). However, these works did not use activated carbon. The coupling of these two treatment techniques by the EC and the filtration on the GAC has been studied to reach the maximum of clarification and reduction of the organic materials. The efficiency of the treatment has been evaluated by studying the influence of some important operating parameters related to each of the selected processes. For the EC in a continuous reactor with the Aluminum electrodes, it has been studied the influences of the current density, the initial pH of the effluent, the flow rate, ... etc. For the GAC column filtration, it has been tried the mass of material and the initial turbidity. The optimization of processing techniques was carried out based on the rate of reduction of the initial turbidity, and the COD of the wastewater has been studied. These two parameters were chosen because of their representativeness of the clarification for the turbidity and the organic pollutant load in water for the COD. Other parameters such as the BOD₅, the fats, and the phosphorus have been punctually checked before and after the chosen treatments. Therefore, a mechanism is proposed to explain the phenomena involved in the combined and the chosen treatment. The coupling operational cost of the two techniques used has also been calculated.

2 Materials and the methods

2.1 The sampling and the analyzed parameters

The average volume of the wastewater from the studied dairy is about 720,000 Lday⁻¹. The sampling has been carried out at the outlet of the main collector, and the collected water is essentially composed of constituents of the milk production and its derivatives (cheese, butter) as well as the compounds for cleaning and disinfecting of the production equipment. The pace and the mode of the sampling at a high and low flow rate of wastewater are recorded in the work of Hazourli et al. (2007). For the treatments by the EC and the adsorption on the GAC experiments, the sampling has been carried out on an average volume of 50 liters of wastewater spread over a whole day of full exploitation of production facilities. The set of parameters checked periodically (the turbidity and the COD) or punctually (the BOD₅, the greases, TSS, nitrogen, and the phosphorus) have been analyzed in accordance with the conservation rules and the standard analysis methods (AFNOR 2007; Rodier 2009). The turbidity or degree of opacity of the water sample is measured directly on a turbidimeter after calibration of the device (Phywe 2100N). For the COD analysis procedure, the chemical oxidation method of the wastewater sample was used with a standard solution of potassium dichromate in the presence of sulfuric acid, silver sulfate as catalyst and mercury sulfate which complexes the interfering halides. COD was analyzed by colorimetry at 620 nm. For BOD₅, a 300 mL bottle installation, specially designed for dilutions of the water sample, where it can be read the concentration of dissolved oxygen. After incubation for five (05) days, the dissolved oxygen concentration is read a second time. In some cases, the BOD is high, and it was necessary to perform dilutions of the water sample. TSS was measured based on the gravimetric method. The samples were vaped on temperature of 105 °C in the oven; then substances were weighed on a digital scale. Phosphorus in this study was measured as orthophosphate and determined using a spectrophotometric method at 660 nm. For Kjeldahl nitrogen, the procedure required three main steps: complete hot digestion of the water sample until the nitrogen contained in the sample becomes ammonium sulfate. This step is followed by distillation in a basic medium until a distillate is obtained and the dissolved ammonia gas is collected. The last step is a titration where the ammonia is determined by back titration. Total fat was measured by the Gerber method, which is widely used in quality control laboratories. It consists in placing into a butyrometer, a mixture of 10 mL of the aqueous solution containing milk fat with concentrated H₂SO₄ and 1 mL of iso-amyl alcohol. After centrifugation for at least 5 min

at 1100 rpm, the volume of grease is measured in a graduated butyrometer and extrapolated in concentration. Detailed procedures and techniques for measuring these parameters are those used by Hazourli et al. (2007). All the chemicals used in the analysis of these parameters are of a recognized analytical purity (Sigma®-Aldrich, UK) and all the solutions are prepared from ultrapure water with a resistivity of 18 MΩcm. The characterization of the studied waters showed a similarity of the results compared to those given in Hazourli et al. (2007) and Aitbara et al. (2014) which gives in all the cases an average values in the BOD₅ of 1260 mg L⁻¹, 460 mg L⁻¹ in the greases, 45 mg L⁻¹ of the phosphorus, 2300 mgL⁻¹ in the COD, 550 mgL⁻¹ of TSS, 138 mgL⁻¹ of Kjeldahl nitrogen, and 1000 NTU in the turbidity. These high values in the different characterization parameters of the studied water show a significant pollutant load, so the interest of the treatment.

2.2 The experimental procedure and the equipment of the coupling EC/the adsorption on the GAC

The studied local dairy wastewater presents an undeniable organic pollution. That is why the treatment of these waters is required. After testing that the EC do not provide the desired treatment efficiency under the optimized conditions. It was decided to improve the treatment of the EC by adsorption in a column filled with the GAC. It should be noted that, this coupling was carried out in two stages. In the first step, it is necessary to be certain of the EC stability for a given optimal time. The second adsorption step, was solicited under the condition of maximum yield of the first one. Thus, the clarified water from the EC reactor was subjected to a second treatment in the GAC filled column. This coupling of the two techniques required an optimization based on studying the influence of a certain number of important parameters for each of the two used processes. For the same sample of the dairy wastewater at 1000 NTU turbidity and the free pH, the treatment of the EC is first carried out, and then the clarified water passes through the GAC column to undergo the second adsorption treatment. The other optimized operating parameters are kept constant as follows: 20 mA cm⁻² of current density, 40 mL min⁻¹ of flow rate for EC and 2 g of the GAC and 40 mL min⁻¹ of the flow rate for the column adsorption. For the parameters of pollution control whether in the EC or on the GAC adsorption, the calculation of the pollution reduction rate of a given parameter x expressed as a percentage T_x (%) as given in the following eq. (1):

$$T_x (\%) = \frac{(C_{ix} - C_{fx})}{C_{ix}} \times 100 \quad (1)$$

Where the C_{ix} and the C_{fx} are the values of a parameter successively before and after treatment.

The continuously checked parameters, namely the turbidity and the COD, have relative errors averages of $\pm 5\%$ and 10% successively.

On the other hand, in the EC, the theoretical concentration of the dissolved aluminum and the consumed energy by a unit of the treated wastewater volume is given respectively by the following eqs. (2) and (3) (Koby and Demirbas 2015; Aitbara et al. 2014).

$$C_{Al} = \frac{M_w \cdot I \cdot \tau_{react}}{n \cdot F \cdot V} \quad (2)$$

Where the M_w is the electrode molecular mass ($M_w, Al = 0.02698 \text{ kg mol}^{-1}$), τ_{react} is the mean residence time (s), n is the number of the transferred electrons ($n_{Al} = 3$), and F is the Faraday's constant ($96.487 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1}$).

$$E \text{ KWh.m}^{-3} = \frac{U \cdot I \cdot \tau_{react}}{V} \quad (3)$$

Where U is the cell voltage (V), I is the current (A), τ_{react} is the mean residence time (hour), V is the wastewater volume (m³).

2.2.1 EC reactor and the experimental procedure

The study of the influence of operating parameters on EC has been carried out through a montage as given in (Figure 1) which consisting of a cylindrical thermoregulated glass reactor with a capacity of 1 liter, containing two aluminum flat electrodes and a parallel spaced 1 cm where a current density is applied through a potentiostat. The dimensions of each of the electrodes are of $15 \times 3 \text{ cm}$ (i. e. a total surface area of 45 cm^2 and an active surface area of 36 cm^2). The electrolytic conductivity necessary for the EC is ensured by the addition of the

KCl at 1.5 g L^{-1} in the solution to be treated. With the peristaltic pump help, the water to be treated circulates continuously towards the reactor from the bottom to the top. The optimization of the EC has been developed for a density tests influence of 5, 10 and of 20 mA cm^{-2} the flow rates of the water to be treated of 20, 40, 70 and 100 mL min^{-1} , the initial turbidities of 1000, 500, 300 and 100 NTU as well as the pH values of 9, 7, 5 and 3. The pH adjustment has been realized with the solutions of the HNO_3 and 1 M NaOH . Between the two tests, the EC reactor and the electrodes are cleaned with the HCL at 10^{-2} M then rinsed thoroughly with double distilled water to remove the residues and the deposits of the wastewater salts.

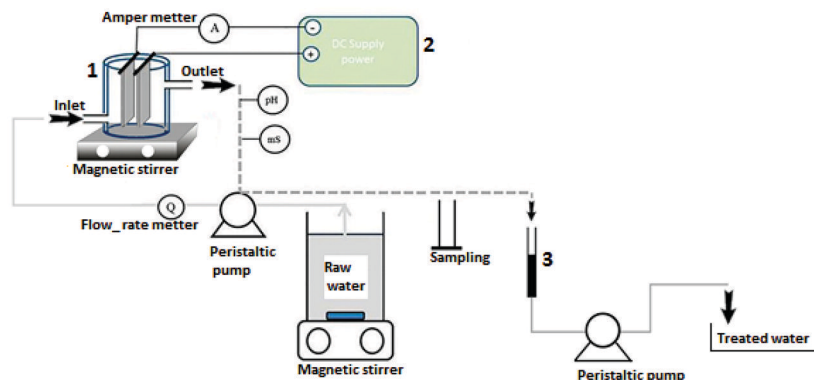


Figure 1: The equipment used EC / Adsorption on GAC
1- EC reactor with two electrodes Al / Al. 2- Potentiostat. 3- GAC column.

2.2.2 Adsorption experiments on the GAC

In another side, the influence of operating parameters on the adsorption of dairy wastewater has been first carried out in a batch system because it is relatively quick and easy to set up. The second experimental system is dynamic, because it allows using a mini-column to be close to the industrial facilities. This system is the best way to understand the kinetics of the adsorption in a realistic way. In short, each of the two systems provides its information, and it is the complementarity of the two, which makes the originality of this adsorption part of this study. For the batch adsorption, the effects of the GAC dose (0.1 to 2 g L^{-1}) and the initial turbidity (100 to 1000 NTU) of the water to be treated have been tested. The tests have been carried out in 100 mL beakers. Then, in each beaker, a mass of the GAC has been carefully mixed with 50 mL of the water solution to be treated. After stirring at 150 rpm of each series of the tests at a constant temperature ($\sim 25^\circ \text{C}$) given by the water bath (Memmert WNB 7–45), the samples are filtered to measure the turbidity and the residual COD. The optimization of the batch process allows to complete a series of dynamic mode measurements of wastewater treated partially in the EC. Hence, a mini-column of 25 cm in length and 1 cm in diameter (Figure 1) is filled with 2 g of the GAC (Bed height 2.7 cm after optimization of the mass). The effluent coming out of the reactor of the EC percolates this mini-column at an optimized flow of 40 mL min^{-1} maintained using a second peristaltic pump (Master Flex L/S Model 77202–60) which can be stopped because the flow by gravity is reasonable; between 40 and 50 mL min^{-1} . The samples at the outlet of the mini-column are collected to analyze for a second time the turbidity and the residual COD and evaluating at the end the efficiency rate of the EC coupling/the adsorption on the GAC. The used GAC is commercial coal (Chemviron-F400), which is very used for water treatment. It is a mineral coal of less than 1 mm in size, mesoporous, with a specific surface area of $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, of porous volume $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and with surface oxides much more acidic than basic: 1.29 meq g^{-1} against 0.27 meq g^{-1} successively (Hazourli, Bonnecaze, and Astruc 1994). Before being experienced in the adsorption tests, the coal is first abundantly washed with a double distilled water to eliminate the residual mineral ash, then it is dried at 105°C until constant mass.

3 Results and the discussion

3.1 EC treatment results of a dairy wastewater

3.1.1 Getting a reactor operation and the flow rate influence

In dynamic mode, the effectiveness of the treatment is mainly based on the mean residence time of the solution to be treated. However, it is necessary to analyze the reactor commissioning in order to monitor the pollution reduction as a function of the treatment time, in particular for different flow rates. The continuous treatment of the EC is often represented as an evolution of a given time parameter of pollution treatment (the COD, the BOD ...) (Sanjeev Kumar and Sudha 2010; Shaima and Muftah 2014). It would be appropriate to normalize this time by a mean residence time to properly analyze the flow rate effector other parameters. Figure 2 (a and b), shows the evolution of the COD and the turbidity in regards to the normalized time. This latter (t/t_{react}) is calculated using the volume of water to be treated (V_{react}), which is 1 L in this present case. Where, t_{react} is the means residence time in the reactor given by $t_{\text{react}} = V_{\text{react}}/Q$, and Q is the flow rate of the effluent. Thus, according to these data, an increase in the flow rate from 20 to 100 mL min⁻¹ decrease proportionally the mean residence time in the reactor by 50 to 10 min. Such a reduction in the mean residence time has affected the removal efficiencies of the COD or the turbidity of the dairy wastewater. The effectiveness of the EC treatment is decreased by 50 to 80 % for the COD and 90 to 98 % in the turbidity. A high flow rate has reduced the reaction time, increased the turbulence in the reactor, causing less aluminum distribution and less formed aluminum hydroxide. On the other hand, a slower flow would entail the opposite effect. This type of behavior has been observed by other authors (Lin and Peng 1996; Zaidi et al. 2015; Benazzi et al. 2016). Therefore, the choice of the optimal flow rate must take into account the total volume of water to be treated, the mean residence time and the rate of the treatment effectiveness. In our study, the compromise is found with the flow rate of 40 mL min⁻¹ and 120 min electrolysis time to justify the consistency of the treatment beyond 60 min (an optimal time). These values are kept constant for the influence study of the other operating parameters. In general, the means residence time in an electrochemical reactor must be high to ensure a good depollution. Therefore, the flow must be adequate; otherwise the volume of the reactor will be very important. Conversely, the energy and the aluminum consumed will be higher for low flow rate because they are calculated based on the processed volume per unit of time. Table 1 expresses the theoretical amount of the dissolved aluminum and the energy consumption as a function of flow rate (a mean residence time). The results of this table, indicate that the energy and the electrode consumptions per m³ of the treated wastewater decreased with the increasing of the inlet flow rate. For the choice of the operating flow, it is deduced that 40 mL min⁻¹ is a good compromise because the reductions of nearly 96 % in the turbidity and 82 % in the COD are satisfactory. Also, the consumption of the energy and the aluminum of 2.15 kWh m⁻³ and 0.10 g L⁻¹ successively are reasonable. Similar results have been obtained by Kobya, Gengec, and Demirbas (2016) on a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. These results are much more appropriated compared to some related works in batch mode. For example, to treat the margins from their polyphenols, the COD and the color, Hanafi et al. (2009), have found an energy of 23 kWh m⁻³ and the dissolved aluminum concentration could reach 1 g L⁻¹ (the current density used was 25 mA cm⁻² close to this study which is 20 mA cm⁻²).

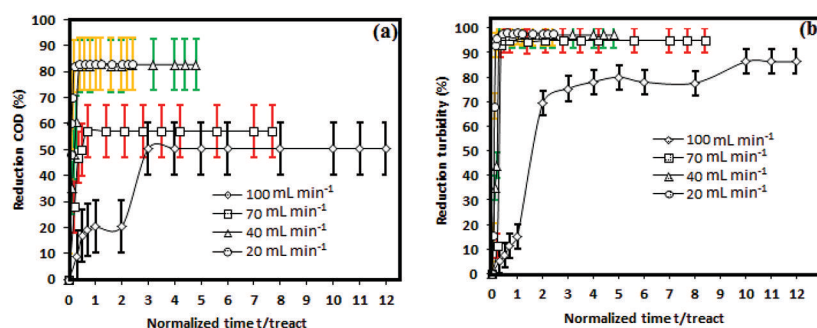


Figure 2: The effect of the flow rate on the reduction of (a) COD and (b) turbidity.

(\circ) 20 mL min⁻¹ (\triangle) 40 mL min⁻¹ (\square) 70 mL min⁻¹ (\diamond) 100 mL min⁻¹ (initial turbidity = 1000 NTU, current density = 20 mA cm⁻², pH = 7.08, t = 25 °C).

Table 1: Turbidity and COD percentage removal, energetic consumption, and theoretical aluminum dissolved for several flow rates.

Flow rate (mL min ⁻¹)	Mean residence time (min)	Mesasured applied tension (V)	E (KWhm ⁻³)	Al (g L ⁻¹)	Turbidity removal (%)	COD removal (%)
20	50	7.3	0.840	0.040	96.7	82.3
40	25	7.3	0.840	0.040	96.0	82.1
70	14	7.4	1.332	0.060	95.0	57.1
100	10	7.4	2.184	0.100	69.4	50.4

3.1.2 The influence of other operating parameters on the EC

In order to complete the optimization of the EC, it is clear that we need to study other parameters influencing the technique, namely the current density, the turbidity, and the pH of the effluent to be treated. The operating conditions of this study, as well as the obtained results, are contained in Figure 3 and its legend.

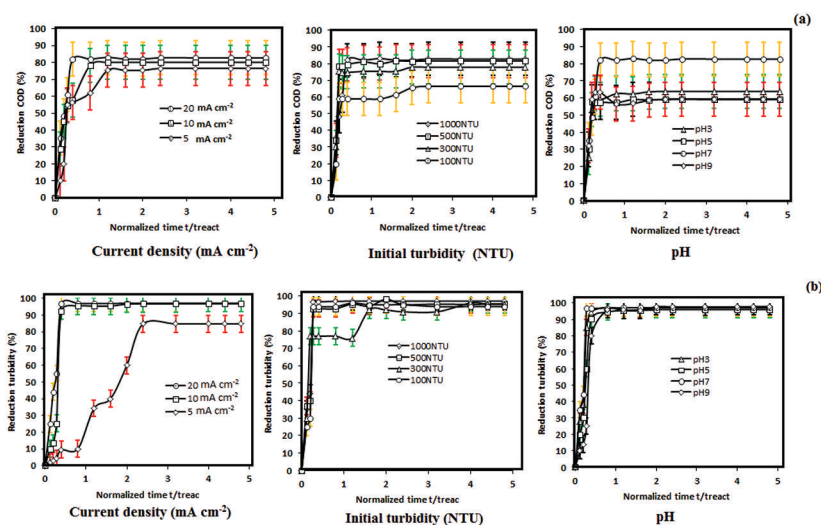


Figure 3: The effect of other parameters (current density, turbidity and pH) on the reduction of (a) COD and (b) turbidity.

Operating conditions for:

***Effect of current density:** flow rate = 40 mLmin⁻¹; $t_{\text{react}} = 25$ min; $t_{\text{electrolysis}} = 10$ min; initial turbidity = 1000 NTU; pH = 7.08; $t = 25$ °C.

***Effect of Initial turbidity:** $D = 20$ mA cm⁻²; $t_{\text{react}} = 25$ min; $t_{\text{electrolysis}} = 10$ min; flow rate = 40 mL min⁻¹; pH = 7.08; $t = 25$ °C

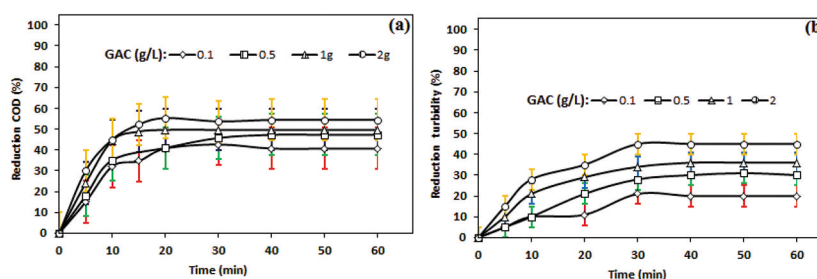
***EFFECT of pH:** $D = 20$ mA cm⁻²; $t_{\text{react}} = 25$ min; $t_{\text{electrolysis}} = 10$ min; flow rate = 40 mL min⁻¹; $t = 25$ °C; initial turbidity = 1000 NTU

In the EC, the influence of operating parameters necessarily passes by the study of the influence of the current density which proportionally evolves with the quantity of Al³⁺ produced by the sacrificial anode but also with the flocs of the hydroxide aluminum resulting from the oxidation. The formed flocs are quantitatively related to the organic material constituting the studied wastewater (Touahria et al. 2016). Experimentally, the results given in (Figure 3), show that the optimum density is of 20 mA cm⁻². The efficiency rate of the EC increases rapidly during the first 10 minutes of electrolysis to be then stabilized at about 80 % for the COD and over 95 % for the turbidity. Similar rates have been found on the dairy wastewater in batch (Sharma 2014) and a continuous mode (Tezcan Un et al. 2014) but for the waters of different composition, the current density is higher. The use of large values of a current density and the electrolysis time can also constitute a brake on the use of the EC method, and this is due to high losses of aluminum mass at the electrodes, large volumes of the formed sludge and high energy expenditure as well (Dermouchi et al. 2015). It should be noted that at the optimized current density, the maximum mass loss in the Al and the volume of the formed liquid sludge are low. Their values are less than 300 mg and 250 mL L⁻¹ of the successively treated water. Therefore, the density values of 20 mA cm⁻² and the electrolysis time of 10 min are maintained as optimal values. For the study of the influence of the initial turbidity parameter, a significant reduction rate was observed around 99 % in less than 10 min of electrolysis for all the studied turbidity values. For the COD, it is found a decrease of its efficiency by passing from turbidity of water of 1000 NTU to 100 NTU; this would be related to the existence of an excess of colloids for a high conversely turbidity values. This fact was also reported by Şengil and Özacar (2006) during the reduction of the COD and the oil-grease for the dairy wastewater in a batch system. For the influence of the initial pH of the wastewater, it

determines the speciation of the aluminum ions which is generated by the application of the current in solution. It also specifies the solubility of the formed products. Therefore, this important parameter affects the overall performance and the effectiveness of the EC. When the pH is between 3 and 9, the Al^{3+} and the OH^- generated ions by the electrodes react to form different monomer species which eventually turn into insoluble compounds amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ settleable. According to the Pourbaix diagram above pH 9, the soluble species $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ are predominant. Moreover, from the beginning of the EC process, the final pH steadily increases to a very basic pH. This increase in the pH is due to the formation of hydroxide ions at the cathode from the water reduction reaction. Thus, for the acidic initial pHs 3, 5; the final pHs observed are respectively of 6.5 and 7.5. These pH values coincide with the optimum formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$. Indeed, it has been found (Figure 3), that the turbidity reduction rates approaching 99 %, and between 60 and 80 % for the COD corresponding to initial pHs between 3 and 9. The optimum pH of maximum COD reduction is ~ 7 , where the insoluble aluminum hydroxide species is formed with the organic and inorganic compounds of the wastewater, and it would be in a significant quantity. For the other pH where the COD is less reduced; some soluble water compounds would be less reactive with aluminum to form insoluble substances. Moreno-Casillas et al. (2007), showed that the mechanism of the COD reduction is related to the reactivity of the electrode with the organic compounds in solution and the formation of the insoluble salts to the solubility of the compounds formed during the EC, as well as the final pH of the treated solution.

3.2 The results of the GAC adsorption treatment of dairy wastewater

The optimization on the GAC adsorption in the batch mode of the dairy wastewater has been performed in relation to the effect of the GAC dose (0.1 to 2 g L^{-1}) and the turbidity (100 to 1000 NTU). The pH of the water was kept constant at about 7 (The optimal value of the effects taken in the treatment of the EC). In addition, according to the effective results of the GAC dose on the reduction rates of the COD or the turbidity (Figure 4 (a and b)), it can be observed that the rates increase up to about 30 min of contact or equilibrium time. Beyond this time, the variations of the curves are insignificant. Experimentally, the increase in this equilibrium time beyond 30 minutes is undesirable but not necessary. This is only realized when there is a question of dispelling the doubt about the saturation of the GAC by a given pollutant. Thus, the optimal adsorption efficiency is obtained after 30 min for a dose of GAC of 2 g L^{-1} ; which corresponds to a reduced rate of about 50 % for either the COD or the turbidity. A similar result on the COD has been obtained by Al-Jabari et al. (2017) treating a dairy wastewater with Marlstone Particles. The equilibrium times were longer than 120 to 180 min. Desislava et al. (2017), have put 240 min for treating the wastewater of the industrial dairy having a COD value close to that studied with chitosan and schiff base chitosan-citral as adsorbents. They found $\sim 25\%$ reduction rates for chitosan and $\sim 50\%$ for Schiff base chitosan-citral for an equivalent dose of adsorbent of 15 g L^{-1} . Compared to the adsorbents mentioned, it can be deduced that the commercial studied GAC is much more interesting from the point of view of efficiency. The active surface sites of the GAC, more particularly the measured carboxylic and dicarboxylic acid sites (1.29 meqg^{-1}) would be at the origin of this effectiveness. For the effect of the initial turbidity tested between 100 and 1000 NTU corresponding to the COD from 259.4 to 2300 mg L^{-1} , in the presence of 2 g L^{-1} of the GAC, the adsorption results during 1h show (Figure 4 (a' and b')) that the adsorption treatment efficiency increases with the increase in the initial turbidity of the water. These results confirm that at the rate of 1000 NTU of the COD reduction or the turbidity is maximal at $\sim 50\%$ for an optimal treatment time of about 30 min. This efficiency for high initial turbidity would be attributed to the strong concentration gradient in the negatively charged colloids resulting in a strong surge of this solute towards the attractive GAC surface. A similar adsorption behavior for the dairy wastewater has been reported by (Moradi and Maleki 2013) for a multi-walled carbon nanotube.



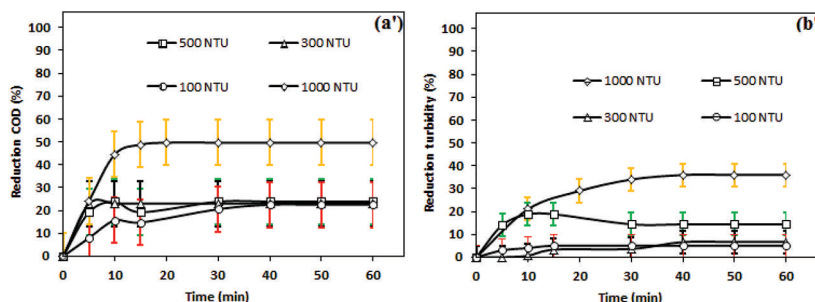


Figure 4: The effects of concentration of GAC and initial turbidity on the reduction of (a,a') COD and (b,b') turbidity. For (a, b) (initial turbidity = 1000 NTU, pH = 7.08, $t = 25^\circ\text{C}$). For (a', b') (mass GAC = 2 g L^{-1} , pH = 7.08, $t = 25^\circ\text{C}$).

3.3 The coupling results EC/adsorption on the GAC

As the treatment of the EC is used alone, it gave a reduced rate of about 80 % for the COD and more than 90 % for the turbidity. While the batch adsorption on the GAC which is used alone has achieved an efficiency of about 50 % for both the COD or the turbidity. It was then judicious to try to couple these two techniques for more reducing the COD. The results (Figure 5) show that the coupling of the two techniques organized according to this succession EC followed by the adsorption on column, gives satisfaction. Indeed, at the end of the treatment (i. e. 120 minutes), the rates reduction of the COD or the turbidity are very attractive, approaching to 100 %. For an input flow rate selected to 40 mL min^{-1} and despite the widely different means residence times (25 min for EC and less than one minute for adsorption on GAC), the coupling is satisfactory given the treatment efficiencies obtained. The changes in inlet flow and geometry of the adsorption column are not required in this case. This low value of the mean residence time in the adsorption column is not unique. For example, Merzouk et al. (2009) mentioned a mean residence time of 14 min in one of the two compartments of their electrocoagulation reactor. Furthermore, the treatment times of 60 min were chosen based on the different results obtained from the processes used alone. This treatment time is longer than the means of residence time. Nevertheless, it is reasonable and reassuring enough in terms of treatment efficiency. At half-time of the treatment (60 min), and corresponding to the end of the treatment of the EC, the COD is at a reduced rate of about 80 % compared to the turbidity which gives good residual turbidity of less than 5 NTU. This would be related to the presence in the wastewater of soluble substances such as lactose, which can be easily removed by adsorption on the GAC but less in the EC. On a textile wastewater treated by the EC batch (Verma 2017), and on another synthetic water containing Kaolin suspensions treated by a continuous EC (Cañizares et al. 2005), it has been observed that the presence of a residual soluble impurities in the waters to be treated, limiting the ability of the EC to reduce the COD effectively. Finally, this coupling EC/the adsorption on the GAC gives satisfaction compared to a recent study conducted in the laboratory using a recirculating-mode EC/Fenton, where the reduction in the COD is only 53 % for the EC alone, and is limited to 82 % at the end of the coupled treatment for a dairy water but simulated or synthesized (Aitbara et al. 2017).

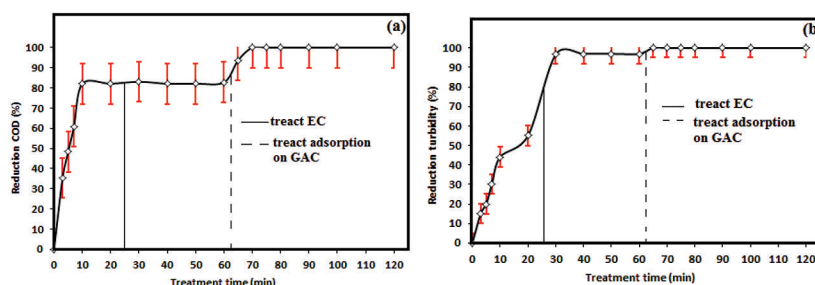


Figure 5: The efficacy of the treatment of EC followed by adsorption on a GAC column (a) COD (b) turbidity (initial turbidity = 1000 NTU, Flow rate = 40 mL/min , pH = 7.08, $t = 25^\circ\text{C}$).

3.4 The efficiency of a combined EC/the adsorption treatment on the GAC

The turbidity and the COD parameters have been periodically monitored on dairy wastewater throughout their combined treatment EC/the adsorption on the GAC. Furthermore, other parameters such as the residual fat content, the BOD_5 , TSS, nitrogen, and the phosphates have been punctually controlled. The quantification of

these parameters is essential because they are representative of the pollution of the aquatic environments and are often sought for in the characterization and the treatment of the dairy wastewater (Hambly 2011; Hamdani et al. 2004). The analysis results (Table 2) show a very significant reduction of the initial pollution of the dairy wastewater for all the studied parameters. Their residual values, measured at the end of the coupled treatment, are below the country's industrial discharge standards (JORA Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril (Official Journal of the Algerian Republic of April 23) 2006). These treated waters could be reused in this industrial dairy for agricultural needs or poured into the rivers without risks or major nuisances for the environment.

Table 2: Dairy wastewater analyzes before and after a combined treatment EC/adsorption on GAC in continuous mode.

Parameters	Wastewater Before treatment	Wastewater After treatment		Standard norms in Algeria: Maximum concentration allowed For industrial wastewater discharge
		Reduction	Residual value	
COD (mgO ₂ L ⁻¹)	2300 ± 230	98 %	46 ± 5	120
Turbidity (NTU)	1000 ± 50	99 %	10 ± 0.5	–
BOD ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)	1260 ± 126	98 %	25 ± 2.5	35
Phosphors (mg L ⁻¹)	44.5 ± 2.2	80 %	9 ± 0.4	10
Kjeldahl nitrogen	138 ± 6.9	84 %	22 ± 1.1	30
TSS	550 ± 55	96 %	22 ± 2.2	–
Total fat (mg L ⁻¹)	460 ± 23	97 %	14 ± 0.7	20

3.5 The mechanisms

Automatically generated rough PDF by ProofCheck from River Valley Technologies Ltd

Due to the multiplicity of the parameters involved in this type of combined treatment, the bibliography on a possible mechanism, explaining the results of the process, is extremely rare. In fact, there is no mechanism or universal modeling to explain all the phenomena involved. However, it can be proposed for each of the treatments. The EC or the adsorption on the GAC, the corresponding mechanisms (Figure 6), taking into account the major constituents of the dairy water, the aluminum electrodes and the reactions involved in the EC, as well as the texture of the used coal (surface sites and porosity). For the dairy wastewaters, they contain the major constituents of milk namely the main sugar (soluble lactose) and the proteins mainly the colloidal casein and the soluble proteins (albumin, globulin) (Bhavbhuti 2015). For the commercial coal used (Chemviron F400) and for more details on its surface, it is lined with acidic functional groups mainly of 1.29 meqg⁻¹ of which 0.13 meqg⁻¹ carboxylics, 0.19 meqg⁻¹ dicarboxylics, 0.10 meqg⁻¹ phenols and 0.87 meqg⁻¹ carbonyls (Hazourli, Bonneze, and Astruc 1994). Therefore, whether for the EC or the GAC adsorption, the explanation of the mechanisms takes into account only these major active species. For the EC, (Figure 6 (a, b, c and d)) shows the possible mechanisms between the reactive and formed species at the aluminum electrodes with the colloidal matter (CM) represented by insoluble casein and an organic matter (OM) specified by soluble lactose. The metallic cations generated by the application of direct current to aluminum electrodes eq. (4), the cathodic reduction eq. (5) and the hydrolysis of the cations formed to cause the formation of aluminum hydroxides eq. (6) followed by the flocculation phenomena. Complex species of aluminum (AlOH²⁺, Al(OH)₄⁻) can reside in a solution taking into consideration the pH of the aluminum hydroxides formation which is between 6 and 7.5 (Cănzăres et al. 2009). The EC clarification mechanisms are therefore complex and could coexist together or separately. They can be summed up by the trapping of the (CM) in the small heaps of flocs of amorphous aluminum hydroxide formed in excess (Figure 6 (a)). And also, by the adsorption of the (CM) and the (OM) on the amorphous aluminum hydroxides formed (Figure 6 (b)). Then, the destabilization of the (CM) by the neutralization of the colloidal surface by the positive species of the coagulant (Figure 6 (c)); or by the complexation/the precipitation, where the positive charges coagulant species can complex the negative charges of the organic matter, thus forming an Al-OM precipitate which can be removed by the separation process (Figure 6 (d)). For the activated carbon adsorption part, the mechanisms of reducing the remaining pollution (COD) after the removal of most of the (CM) by the EC are much more attributed to the surface sites contained on the GAC and not to its porosity. Indeed, the GAC is mesoporous (20–200 Å), but the size of the soluble lactose (OM) is much larger ~ 716 Å. The surface sites are predominantly acidic, and the physical adsorption dipole-dipole via the hydroxyl of the lactose molecule and the carboxylic forms is favored (Figure 6 (e)). This type of molecular behavior with the dairy wastewater but the active sites of the Rice Husk as adsorbent has also been reported by (Pathak et al. 2016).

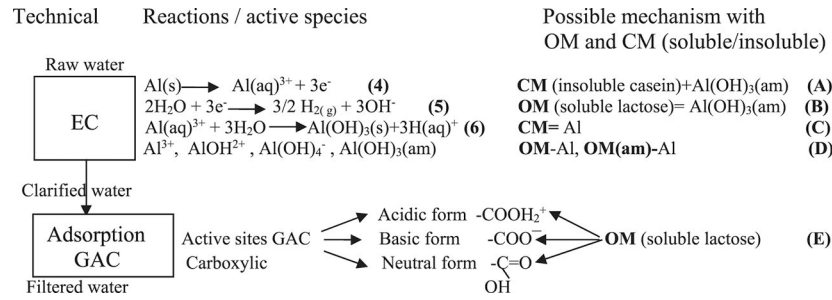
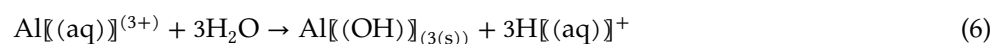


Figure 6: A representation of the mechanisms involved in the combined treatment EC/adsorption on GAC.

The phosphorus and nitrogen are mainly related to CM or dissolved MO. Therefore, the mechanism of their eliminations and their futures are similar. Thus, the conformations (a, b, c, d, e) of Figure 6 can be assimilated to phosphorus and nitrogen. Furthermore, the elimination of phosphorus and nitrogen by EC or adsorption on other wastewaters has been studied, and mechanisms similar to those proposed have been established (Chow 2012). These types of treatments compete with those conventionally applied namely chemically precipitated in activated sludge basins, aerated ponds, biological nutrient reactors, etc. where phosphorus and nitrogen will be transformed or digested by biological pathways and mechanisms, in most cases (Chan et al. 2009).

3.6 The operational cost of the coupling EC/adsorption on the GAC

Taking into consideration the interesting results of reducing the initial pollution of the dairy studied wastewater, and it is judicious to supplement them with an economic analysis. The calculation of the operational cost of the EC process followed by the adsorption on a column filled with the GAC is therefore necessary for the application of the coupling of this chosen treatment. The operational cost calculation includes mainly the costs of the electricity, the equipment (electrodes, reagents, feed pump, activated carbon, and small miscellaneous equipment), the transport and the landfill of the sludge formed after the treatment of the EC and other fixed prices or constant ratios. In this calculation, only the costs of the energy consumption, the electrodes and the activated carbon are taken into account because they affect the efficiency and the feasibility of the applied process. Many authors have made this type of approximation but for other wastewaters and applications (Kobyia et al. 2006; Akyol et al. 2013). The calculation of the operational cost is then summarized as follows:



$$\text{OC} = a E (\text{EC}) + b C_{\text{Al}} (\text{EC}) + c Q (\text{Ads}_{\text{GAC}}) \quad (7)$$

Where E is the energy consumption for the EC (kWh m^{-3}), $C_{\text{Al}}\text{EC}$ is the electrode consumption for the EC (kgm^{-3}) and Q is the amount of coal used in the adsorption (kgm^{-3}).

For a , b , and c , they correspond to the ratios on the electrical energy, for Al electrodes and commercial activated carbon. For the Algerian market (in 2017), they are successively $0.05 \$ \text{kWh}^{-1}$, $2 \$ \text{kg}^{-1}$ for aluminum and $1.5 \$ \text{kg}^{-1}$ for commercial activated carbon. These prices are close to those of the international market. From the values of the optimized current density at 20 mA cm^{-2} , from the reactor volume to 1 L of the controlled current and voltage at 0.72 A and 0.33 V respectively, at the optimal reaction time of ~ 15 min, it is calculated the electrical energy eq. (3) the aluminum consumption eq. (2), the amount of GAC used Q (by approximation: 2.10^{-3} Kg for 10^{-3} m^3 of treated water) and the deducted operational cost eq. (4). This cost is approximately $3 \$ \text{m}^{-3}$ demonstrating the viability of the dairy wastewater treatment. Currently, there is no citation which gives the operational cost calculation for this type of combined treatment. However, it is found that for the other wastewaters and for the EC treatment exclusively, the operational costs are much more significant (Touahria et al. 2016; Tejocote-Pérez et al. 2010).

4 Conclusion

The combined process of the EC/ the adsorption on the GAC in a continuous mode has been successfully tested for the treatment of the real dairy industry effluents. This coupling favorably increases the effectiveness of the treatment compared to each of the processes when used separately. Indeed, in a very short total electrolysis treatment time (~ 15 min), the reduction of the COD, the BOD₅, the turbidity, TSS, the nitrogen and the fats were more than 97%. This efficiency rate is obtained for an initial turbidity of the wastewater at ~ 1000 NTU, an initial COD of ~ 2300 mg L⁻¹, an applied current density of 20 mA cm⁻² at a free pH of 7.03 at room temperature ~ 20 °C, a flow rate of 40 mL min⁻¹ and 2 g L⁻¹ of GAC. Under these conditions, the operational cost is low (~ 3 \$m⁻³ of the treated water) which encourages the feasibility of the studied process on an industrial scale.

Acknowledgments

*The authors acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education and Scientific Research (Algeria) (Project of research No. E01120140052).

References

- Aitbara, A., M. Cherifi, S. Hazourli, and J. P. Leclerc. 2014. "Continuous Treatment of Industrial Dairy Effluent by Electrocoagulation Using Aluminum electrodes." *Desalination and Water Treatment* 57: 1–21.
- Aitbara, A., R. Djellabi, A. Eulmi, and S. Hazourli. 2017. "Electrocoagulation and Fenton Hybrid Processes for Dairy Water Purification: In Situ Generation of H₂O₂." *Sensor Letters* 15: 992–97.
- Akyol, A., O. T. Can, E. Demirbas, and M. Kobya. 2013. "A Comparative Study of Electrocoagulation and Electro-Fenton for Treatment of Wastewater from Liquid Organic Fertilizer Plant." *Separation and Purification Technology* 112: 11–19.
- AL-Jabari, M. 2017. "Kinetic Mass Transfer Adsorption Model for Treating Dairy Wastewater with Stone Cutting Solid Waste." *Environmental Technology & Innovation* 7: 21–29.
- Al-Jabari, M., H. Dweik, N. Zahdeh, and N. Egefian. 2017. "Reducing Organic Pollution of Wastewater from Milk Processing Industry by Adsorption on Marlstone Particles." *International Journal of Thermal & Environmental Engineering* 15: 57–61.
- AL-Jabari, M., N. Zahdeh, N. Iqefan, and H. Dweik. 2015. "Technical Feasibility of Treating Dairy Wastewater with Natural Low Cost Adsorbents." *International Journal of Environment and Water* 4: 31–39.
- Association Française de Normalisation (AFNOR). 2007. "Recueil de normes françaises, réglementation concernant la pollution des eaux." *Miscellany of French Standards, Regulations Concerning Waters Pollution*. Paris, France 434p.
- Benazzi, T. L., M. Di. Luccio, R. M. Dallago, J. Steffens, R. Mores, M. S. Do. Nascimento, J. Krebs, and G. Ceni. 2016. "Continuous Flow Electrocoagulation in the Treatment of Wastewater from Dairy Industries." *Water Sciences and Technology* 73: 1418–25.
- Bhavbhuti, M. Mehta. 2015. "Chemical Composition of Milk and Milk Products." *Handbook of Food Chemistry* 2: 1–34.
- Cãnzaires, P., C. Jiménez, F. Martínez, M. A. Rodrigo, and C. Sáez. 2009. "The pH as a Key Parameter in the Choice between Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Wastewaters." *Journal of Hazardous Materials* 163: 158–64.
- Cañizares, P., F. Martínez, M. Carmona, J. Lobato, and M. A. Rodrigo. 2005. "Continuous Electrocoagulation of Synthetic Colloid-polluted Wastes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44: 8171–77.
- Chakchouk, I., N. Elloumi, C. Belaid, S. M Seddi, L. Chaari, and M. Kallel. 2017. "A Combined Electrocoagulation–Electrooxidation Treatment for Dairy Wastewater." *Journal of Chemical Engineering* 34: 109–17.
- Chan, Y., M. Chong, C. Law, and D. Hassell. 2009. "A Review on Anaerobic-aerobic Treatment of Industrial and Municipal Wastewater." *Chemical Engineering* 155: 1–2.
- Chen, G. 2004. "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment." *Separation and Purification Technology* 38: 11–41.
- Chow, H. H. 2012. "The Removal Methods of Phosphorus/Phosphate and Nitrogen/Nitrate from Water and Wastewater." Thesis for Degree in Chemistry and Biology. Kuala Lumpur 97.
- Dermouchi, A., M. Bencheikh-Lehocine, S. Arris, V. Nedeff, and N. Barsan. 2015. "Aspects Regarding the Electrocoagulation Applications in the Water and Wastewater Treatment." *Journal of Engineering Studies and Research* 21: 26–33.
- Desislava, K. T., I. N. Melena, V. P. TSvetko, S. S. Albena, and P. D. Panteley. 2017. "Evaluation of Adsorption Capacity of Chitosan-Citralschiff Base for Wastewater Pre-Treatment in Dairy Industries." *Ecologia Balkanica* 9: 91–102.
- Garrido, J. M., F. Omil, B. Arrojo, R. Mendez, and J. M. Lema. 2001. "Carbon and Nitrogen Removal from a Wastewater of an Industrial Dairy Laboratory with a Coupled Anaerobic Filter-Sequencing Batch Reactor Systems." *Water Science and Technology* 43: 249–56.
- Hambly, J. 2011. "Environmental – Ecological Impact of the Dairy Sector (Literature Review on Dairy Products for an Inventory of Key Issues – List of Environmental Initiatives and Influences on the Dairy Sector)." *International Journal of Dairy Technology* 64: 145–46.
- Hamdani, A., M. Chennaoui, O. Assobhei, and M. Mountadar. 2004. "Characterization and Treatment of a Dairy Effluent by Coagulation and Decantation." *Dairy Science and Technology* 84: 317–28.

- Hanafi, F., N. Sadif, O. Assobhei, and M. Mountadar. 2009. "Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium (Treatment of Margins by Electrocoagulation with Flat Aluminum Electrodes)." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 22: 473–85.
- Hazourli, S., G. Bonneau, and M. Astruc. 1994. "Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains, (Influence of Various Treatments on Superficial Oxygen Groups and the Potential of a Granular Activated Carbon)." *Carbon* 32: 523–35.
- Hazourli, S., L. Boudiba, D. Fedaoui, and M. Ziati. 2007. "Prétraitement de coagulation flocculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle (Pretreatment from Coagulation Flocculation of Wastewater from an Industrial Dairy)." *Journal de la Société Algérienne de Chimie (Journal of the Algerian Society of Chemistry)* 17: 155–72.
- JORA Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril (Official Journal of the Algerian Republic of April 23). 2006. "Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industrielles (Annex of Maximum Limit Values for Discharge Parameters of Industrial Spill Facilities)". n 26.
- Koby, M., and E. Demirbas. 2015. "Evaluations of Operating Parameters on Treatment of Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation." *Journal of Water Process Engineering* 8: 64–74.
- Koby, M., E. Gengec, and E. Demirbas. 2016. "Operating Parameters and Costs Assessments of a Real Dyehouse Wastewater Effluent Treated by a Continuous Electrocoagulation Process." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 101: 87–100.
- Koby, M., H. Hiz, E. Senturk, C. Aydinler, and E. Deminbas. 2006. "Treatment of Potato Chips Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation." *Desalination* 19: 201–11.
- Lin, S. H., and C. F. Peng. 1996. "Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation, Electrochemical Oxidation and Activated Sludge." *Water Research* 30: 587–92.
- Merzouk, B., B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, Ch. Vial, and M. Barkaoui. 2009. "Studies on the Decolorization of Textile Dye Wastewater by Continuous Electrocoagulation Process." *Chemical Engineering Journal* 149: 207–14.
- Moradi, O. M., and S. Maleki. 2013. "Removal of COD from Dairy Wastewater by MWCNTs: Adsorption Isotherm Modeling." *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 21: 836–48.
- Moreno-Casillas, H. A., D. L. Cocke, J. A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, and E. Peterso. 2007. "Electrocoagulation Mechanism for COD Removal." *Separation and Purification Technology* 56: 204–11.
- Mostafapour, F. K., E. Bazrafshan, D. Balarak, and M. J. Tahsini. 2015. "Survey Efficiency of Dairy Wastewater Treatment by Combined Chemical Coagulation and Fenton Oxidation Process." *Scientific Journal of Environmental Sciences* 7: 159–66.
- Pathak, U., P. Das, P. Banerjee, and S. Datta. 2016. "Treatment of Wastewater from a Dairy Industry Using Rice Husk as Adsorbent: Treatment Efficiency, Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics Modelling." *Journal of Thermodynamics* 2016: 1–7.
- Rodier, J. 2009. *L'analyse de l'eau, (the Water Analysis)*, 9^e Éd., p1526. Paris, France: Dunod.
- Sanjeev Kumar, N., and G. Sudha. 2010. "Factors Influencing Arsenic and Nitrate Removal from Drinking Water in a Continuous Flow Electrocoagulation (EC) Process." *Journal of Hazardous Materials* 173: 528–33.
- Şengil, I. A., and M. Özacar. 2006. "Treatment of Dairy Wastewaters by Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes." *Journal of Hazardous Materials* 137: 1197–205.
- Shaima, S. H., and H. N. Muftah. 2014. "An Electrocoagulation Column (ECC) for Groundwater Purification." *Journal of Water Process Engineering* 4: 25–30.
- Sharma, D. 2014. "Treatment of Dairy Waste Water by Electro Coagulation Using Aluminum Electrodes and Settling, Filtration Studies." *International Journal of Chem Tech Research* 6: 591–99.
- Silva Valente, G. F., R. C. SantosMendonca, J. A. Marques Pereira, and L. BonatoFelix. 2012. "The Efficiency of Electrocoagulation in Treating Wastewater from a Dairy Industry, Part I: Iron Electrodes." *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 47: 355–61.
- Talha, A., M. A. Rana, A. Haassan, U. R. Ubaid, and G. C. Adriano. 2019. "Treatment and Utilization of Dairy Industrial Waste: A Review." *Trends in Food Science & Technology* 88: 361–72.
- Tchamango, S., C. P. Nansou-Njiki, E. Ngameni, D. Hadjiev, and A. Darchen. 2010. "Treatment of Dairy Effluents by Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes." *Science of the Total Environment* 408: 947–52.
- Tejocote-Pérez, M., P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, C. Roa-Morales, and R. Natividad-Rangel. 2010. "Treatment of Industrial Effluents by a Continuous System: Electrocoagulation – Activated Sludge." *Bioresource Technology* 101: 761–76.
- Tezcan Un, U., A. Kandemir, N. Erginel, and S. E. Ocal. 2014. "Continuous Electrocoagulation of Cheese Whey Wastewater: An Application of Response Surface Methodology." *Journal of Environmental Management* 146: 245–50.
- Touahria, S., S. Hazourli, Kh. Touahria, A. Eulmi, and A. Aitbara. 2016. "Clarification of Industrial Mining Wastewater Using Electrocoagulation." *International Journal of Electrochemical Science* 11: 5710–23.
- Verma, A. K. 2017. "Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Employing Fe-Al Composite Electrode." *Journal of Water Process Engineering* 20: 168–72.
- Wildbrett, G. 2002. "Dairy Plant Effluent : Nature of Pollutants." *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 727–33. Oxford: Elsevier.
- Yavuz, Y., and Ü. B. Ögütveren. 2018. "Treatment of Industrial Estate Wastewater by the Application of Electrocoagulation Process Using Iron Electrodes." *Journal of Environmental Management* 207: 151–58.
- Zaidi, S., T. Chaabane, V. Sivasankar, A. Darchen, R. Maachi, and T. A. M. Msagati. 2015. "Electro-coagulation Coupled Electro-flotation Process: Feasible Choice in Doxycycline Removal from Pharmaceutical Effluents." *Arabian Journal of Chemistry* 8: 1–12.