

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER II

**ELIMINATION DU NICKEL PAR
ELECTROCOAGULATION BIPOLAIRE**

Présenté par :

Lamia IMINE & Kahina NAIT AMARA

Directeur de Mémoire : Pr H.LOUNICI

JURY

Mme. S. Dellah	Maitre de Conférences, U.M.M.T.O	Présidente
M. H. LOUNICI	Professeur, U.M.M.T.O	promoteur
Melle. F.BELKESSAM	Doctorante, U.M.M.T.O	promotrice
M. M. AIDENE	Maitre de Conférences, U.M.M.T.O	Examineur
M. S. KADOUCHE	Maitre Assistant, U.M.M.T.O	Examineur

Année 2011

Avant- propos

Avant tout nous devons remercier Dieu le tout puissant qui nous a permis de mener à terme ce travail;

Les travaux entrepris dans le cadre de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire d'environnement au département de chimie de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.

Notre gratitude à notre encadreur Monsieur H. LOUNICI Professeur à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, nous tenons à le remercier également en tant que directeur de mémoire pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous confiant cette étude, pour son soutien, nous avons toujours reçu non seulement les encouragements dont nous avons besoin, mais aussi les précieux conseils pratiques que seul un homme, ayant des qualités humaines comme lui, peut amener à prodiguer.

Nous tenons aussi à remercier Melle F. BELKESSAM doctorante en chimie d'environnement de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou en tant que copromotrice pour toute son aide, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'elle n'a pas hésité à nous accorder et qui nous a aidé à la réalisation de ce travail. Qu'elle reçoit toute notre reconnaissance et notre amitié car au-delà du travail, elle a été une bonne amie à nous par des échanges cordiaux à l'occasion.

Nous tenons à remercier Madame S. DALLAH Maître de conférences à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour nous avoir fait l'honneur d'assumer la fonction de présidente du jury de l'évaluation de ce mémoire.

Un très grand merci spécial à Monsieur M. AIDENE Maître de conférence de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail pour son aide, son soutien et sa disponibilité de tous les jours. Nous tenons à lui exprimer notre plus profonde reconnaissance.

Nous désirons remercier Monsieur S. KADOUICHE Maître assistant à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, a bien voulu participer à ce jury, nous le prions d'accepter notre remerciement les plus respectueux.

Dédicace

Adieu le tout miséricordieux pour la force qu'il me donne et qu'il donne aux personnes qu'il m'ont aidée et soutenue.

A mon binôme Lamia pour sa patience et son aide pour atteindre cette étape.

Ames très chères parents pour leurs soutiens et encouragements.

A mes adorables frères Ameziene, Arab.

A mes très chères sœurs, Saida, Djedjega et son marie Hamid, Naima et son marie Arezki.

A ma très chère nièce Sabrina, mes chers neveux Yacine, Salim.

A mes oncles, tantes, cousins, et cousine.

*J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Mr **Imine Chabane** qui a contribué à la réalisation de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde reconnaissance.*

A toutes les personnes qui m'aiment et qui ont participé à la réalisation de ce travail.

A toutes mes amies: Yasmine, Hamida, Zohra, Nadia, chabha, Fatima.

Au bonheur des plus chers je dédie ce modeste travail.

Kahina

Dédicace

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude :

A Dieu le tous miséricordieux, pour la force qu'il me donne, et qu'il donne aux personnes qui m'ont aidées et soutenues.

A mon binôme Kahina avec qui j'ai partagé le même travail pour tout son acharnement, ces encouragements et sa disponibilité de tous les jours afin d'atteindre cette étape.

A mon père et ma mère pour l'éducation qu'ils m'ont donné qui me permet d'avoir la volonté et l'ambition d'aller de l'avant en me battant quotidiennement dans la vie. Je prie que Dieu leur donne longue vie pour qu'ils puissent goûter pleinement au fruit de l'arbre qu'ils ont planté.

A mes très chers frères : Aghiles, Lyes et Younes pour leurs affection, compréhension et patience.

A ma très chère et unique sœur Dyhia pour ces encouragements et soutien.

A ma source d'inspiration Nabil qui m'a soutenu dans les moments difficiles et qui, surtout me permet à chaque fois de sortir de ma bulle scientifique.

A ma très chère grand-mère pour les prières et soutien. Je prie que Dieu lui donne longue vie.

A ma très chère tante Samia que je considère toujours comme ma grande sœur pour ces encouragements et son soutien.

A mes oncles, tantes, cousins et cousines.

A l'ensemble des membres de ma future belle-famille ainsi que progéniture.

A tous les enseignants qui ont contribué à ma formation en générale et à monsieur CHALLAH Ferhat en particulier.

A toutes mes amies&amis: Yasmine, Saida, Hamida, Zohra, Nadia, chabha, Ghania. Hidayet, Brahim (grand merci à lui pour son soutien pendant la pratique en laboratoire), Massi, Soufiane, Amar.

Lamia

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

Introduction générale.....	6
----------------------------	---

Première Partie : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : METAUX LOURDS

1.Introduction.....	7
2.Généralités.....	7
2.1. Définition des métaux lourds.....	7
2.2. Omniprésence de quelques métaux lourds.....	8
2.3. Source d'émission des métaux lourds.....	8
2.4. Métaux lourds et environnement	9
2.4.1. Rejet des métaux lourds	9
2.4.2. Pollution des sols	9
2.4.3. Pollution de l'air	9
2.4.4. Pollution des eaux	9
3. Technologies d'enlèvement des métaux des effluents	10
3.1. Précipitation et Coprécipitation	11
3.2 Cémentation.....	12
3.3. Adsorption et biosorption.....	12
3.4. Séparation par membrane.....	12
3.5. Echange d'ion.....	13
3.6. Extraction liquide -liquide.....	14
3.7. Electrodéposition et Electrocoagulation	14

CHAPITRE II : LE NICKEL

1. Introduction.....	15
2. Historique	15

3. Définition.....	15
4. Principaux composés du nickel.....	16
5. Utilisation du nickel.....	16
6. Réactivité chimique du nickel dans l'environnement.....	16
6.1. Etat d'oxydation.....	6
7. Le nickel dans l'environnement ; une contamination préoccupante.....	17
7.1. Présence du nickel dans l'environnement.....	17
7.2. Présence du nickel dans les milieux aqueux	18
7.3. Présence du nickel dans le sol.....	18
8. Toxicité de Ni²⁺ chez l'homme.....	19
8.1. Introduction.....	19
8.2. Toxicologie aiguë.....	20
8.3. Toxicologie chronique.....	20
8.3.1. Effet systématique.....	21
8.3.2. Effet cancérigène.....	22
8.3.2.1. Classification	22
8.3.2.2. Etude principale.....	22

CHAPITRE III : COAGULATION ET ELECTROCOAGULATION

Introduction.....	23
1. Coagulation -floculation	23
1.1. Définition des colloïdes.....	23
1.2. Classement et formation des colloïdes.....	24
1.3. Théorie de la double couche.....	25
1.4. Potentiel zêta.....	26
1.5. Mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation...27	
1.6. Procède de la coagulation chimique	28
1.6.1 Adsorption et neutralisation des charges.....	29

1. 6.2. Compression de la double couche.....	29
1.6. 3 Emprisonnement des particules dans un précipité.....	29
1.6.4. Adsorption et pontage entre les particules	30
2. Le procédé d'électrocoagulation.....	3
2.1. Origine et évolution du procédé.....	32
2.2. Principe de procède	33
2.3. Avantages et inconvénients de l'EC	36
2.4. Technologie du procède d'électrocoagulation	37
2.5. Principales lois d'électrolyse	40
2.5.1. Loi de faraday.....	41
2.5.2. Rendement faradique et rendement énergétique	42
2.6. Chimie de l'aluminium et de fer.....	44
2.6.1. Chimie de l'aluminium	44
2.6.1.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimique de l'aluminium.....	44
2.6.1.2. Chimie de l'aluminium dans les solutions aqueuses	45
2.6.1.3. Diagramme potentiel –PH.....	46
2.6.2. Chimie du Fer	49

Deuxième partie : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES

Introduction	51
1. Description du montage.....	51
1.1. Le réacteur électrochimique	51

1.2. La pompe péristaltique	53
1.3. Générateur de courant continu.....	53
1.4. Les plaques d'électrodes.....	53
2. Description des moyens analytiques.....	54
2.1. Mesure du pH et de la conductivité.....	54
2.2. Mesure de la turbidité.....	55
2.3. Mesure de la DCO.....	55
2.4. Analyse du Nickel.....	56
 CHAPITRE II : RESULTAS ET DISCUSSION	
Procédure expérimentale	58
1. Influence de la densité de courant et du temps d'électrolyse.....	58
2. Influence de la salinité.....	62
3. Influence du pH initial.....	64
4. Influence de la concentration initiale de la solution	67
5. Influence de la distance inter-électrodes.....	69
6. Influence du nombre d'électrodes.....	70
7. Effet du matériau d'électrode sur la cinétique d'électrocoagulation.....	73
Conclusion générale.....	74
Références bibliographiques.....	76
ANNEXES.....	85



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit. Dans les pays industrialisés, de vastes programmes ont permis de ralentir la progression de la contamination des eaux continentales, voire parfois de la faire régresser.

Cette contamination est due aux rejets d'effluents domestiques et industriels chargés de matières organiques fermentescibles. A l'opposé, les pollutions chimiques ont progressé, en particulier, celles dues aux métaux toxiques, aux fertilisants et aux pesticides. Cette pollution concerne de plus en plus non seulement les eaux superficielles mais les nappes phréatiques.

Les méthodes conventionnelles pour traiter les eaux usées industrielles consistent principalement en des traitements biologiques et physico-chimiques et leurs diverses combinaisons [1]. Ce pendant, ces méthodes de traitements consomment habituellement une quantité importante de produits chimiques, qui conduisent parfois à une pollution secondaire et à un volume énorme de boues [2].

Une alternative intéressante à ces procédés serait donc de former in situ un agent coagulant qui permettrait d'éliminer l'ajout de produit chimique tout en agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. La technique qui présente ces deux avantages se nomme électrocoagulation(EC).

Malgré l'application réussie de l'EC dans de nombreux domaines industriels, son utilisation en cas continus n'a pas été étudiée profondément à notre connaissance, et en particulier leur utilisation pour la dépollution des rejets liquides dont les concentrations initiales sont très élevées. Dans la majorité des articles publiés traitant le cas continus, les débits d'alimentation ne dépassent pas 20l/h pour atteindre des rendements supérieurs à 80% [3].

L'objet de ce travail de recherche est de mieux connaître les capacités et les limites du procédé d'EC et avoir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu dans le traitement de la pollution. Cet objectif sera réalisé à travers l'application de la technique d'EC pour le traitement :

- d'une solution réelle métallifère.

Le présent travail comporte les parties suivantes :

- La première est répartie en quatre chapitres
 - Le premier est consacré à une étude bibliographique traitant des généralités sur les métaux lourds et les technologies d'enlèvement des métaux des effluents.
 - Le deuxième chapitre étudie la distribution, la chimie et la toxicité du nickel.
 - Le troisième chapitre porte sur le procédé d'électrocoagulation ainsi que le traitement du nickel par ce procédé.
- La deuxième est répartie en deux chapitres

Le chapitre I décrit le rejet étudié, le dispositif expérimental mis au point, les analyses effectuées et le détail des conditions expérimentales choisies pour les expériences et sa justification.

- Le chapitre II présente l'ensemble des résultats obtenus sur nos traitements. Il détaille l'influence des paramètres d'EC sur la cinétique de traitement des pollutions. C'est une des parties importantes du document.

En fin, une conclusion générale résumera l'essentiel de notre travail.

A green banner with rounded corners and a scroll-like effect on the left and right sides. The text is centered within the banner.

CHAPITRE I : METAUX LOURDS

Introduction

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes d'analyses utilisées pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC).

Le matériel que nous avons utilisé peut être classé en trois grandes parties :

- Le dispositif expérimental (en batch) ;
- Le matériel de mesures et d'analyses ;
- Les consommables (solutions à traiter et les plaques des électrodes).

Les méthodes d'analyses utilisées sont :

- Spectroscopie moléculaire UV- Visible ;
- DCO : Demande Chimique en oxygène

1. Description du montage

Le montage de l'installation de traitement des solutions nickelées est composé de :

- Un réacteur électrochimique dans lequel sont placées des électrodes.
- Une pompe péristaltique.
- Une alimentation de courant continu.

1.1. Le réacteur électrochimique

Dans notre étude nous avons utilisé un réacteur électrochimique en plexiglas dans lequel se déroulent les réactions électrochimiques concurrentes au traitement. Des électrodes bipolaires planes et parallèles en aluminium ou en fer y sont placées entre lesquelles circule l'effluent à traiter.

Les dimensions des électrodes sont égales, avec une longueur de 103 mm et une largeur de 90 mm donnant une surface de travail de $92,70 \text{ cm}^2$. En effet cette géométrie d'électrodes permet d'avoir la facilité de nettoyage et de remplacement.

La connexion électrique est assurée par des pincettes crocodiles accrochées aux électrodes. À l'aide d'un générateur de courant continu, les plaques métalliques parallèles sont soumises à un courant qui permet une dissolution uniforme du métal à l'anode et un dégagement régulier du gaz à la cathode.

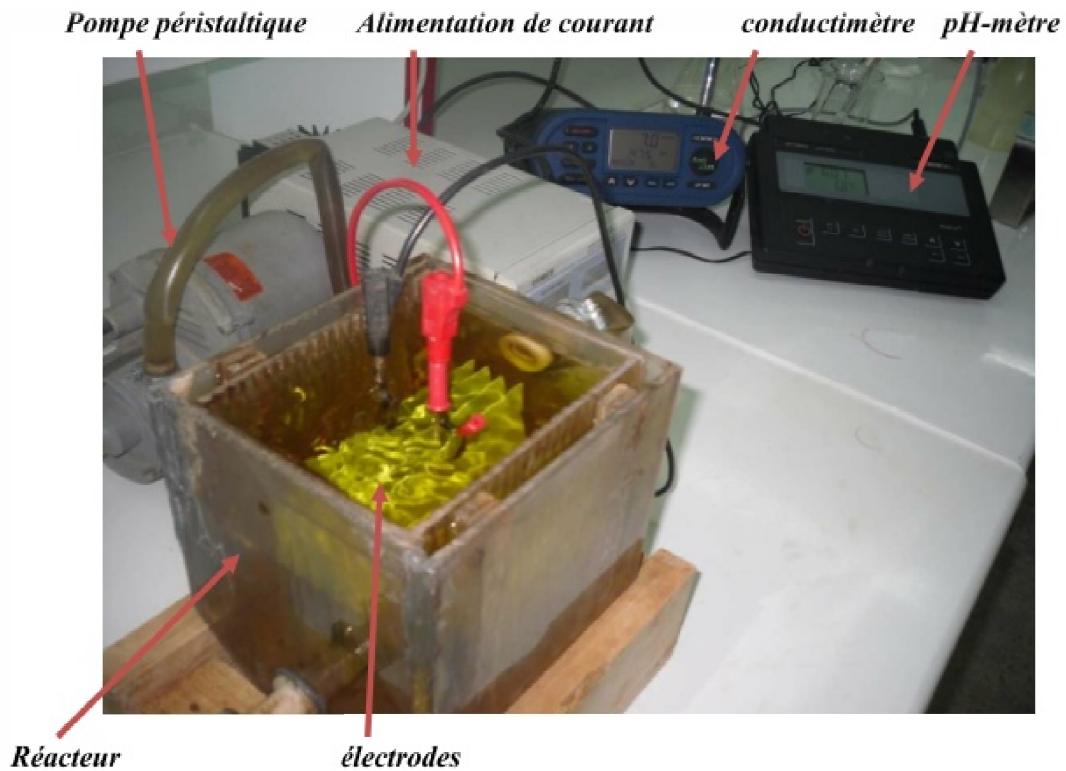


Figure I-1a : Installation expérimentale du procédé d'électrocoagulation

Le réacteur électrochimique est de forme parallélépipède faisant office de décanteur, sa base est constituée de deux plaques inclinées afin de favoriser la décantation des boues formées. Ses caractéristiques sont :

Longueur : 15 Cm

Largeur : 14 Cm

Hauteur : 13 Cm

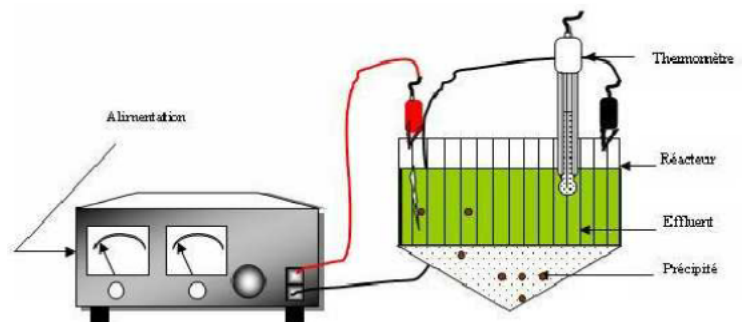


Figure I-1b : Schéma du dispositif expérimental de traitement par électrocoagulation

1.2. La pompe péristaltique

La pompe péristaltique est de marque EHEIM de type 1030, série 84122 qui assure la circulation de l'effluent dans le circuit de traitement. Nous avons travaillé avec un débit de 150 ml/mn dans tout notre travail.

1.3. Générateur de courant continu

Le générateur de courant utilisé est de marque MATRIX de type MPS-3010L⁻¹ qui délivre une tension continu maximale de 30V et l'intensité maximale est égale à 3,5 A.

1.4. Les plaques d'électrodes

Pour les électrodes nous avons utilisé deux types de matériaux :

- L'aluminium qui est un alliage à très forte teneur en aluminium 92 %, contenant en plus du cuivre et du magnésium.
- Un acier doux d'usage courant dont la teneur en carbone est d'environ 0,3 % et celle du fer d'environ 99,7 %.

La dissolution de l'aluminium ne se fait pas seulement à l'anode mais aussi à la cathode et la possible réaction chimique de dissolution d'aluminium peut être liée aux ions en présence tel que les chlorures. De même un dégagement d'hydrogène se produit aussi à l'anode. Les deux électrodes peuvent former des oxydes de métal Al_2O_3 et Fe_3O_4 qui les protègent lorsqu'elles sont exposées à l'air. Ces deux formes sont aussi les oxydes de protection lorsque les métaux se trouvent plongés dans l'effluent assez longtemps sans réaction électrochimique.

Néanmoins en présence d'ions chlorures, cette relative passivation n'a plus lieu et la corrosion des électrodes se produit.

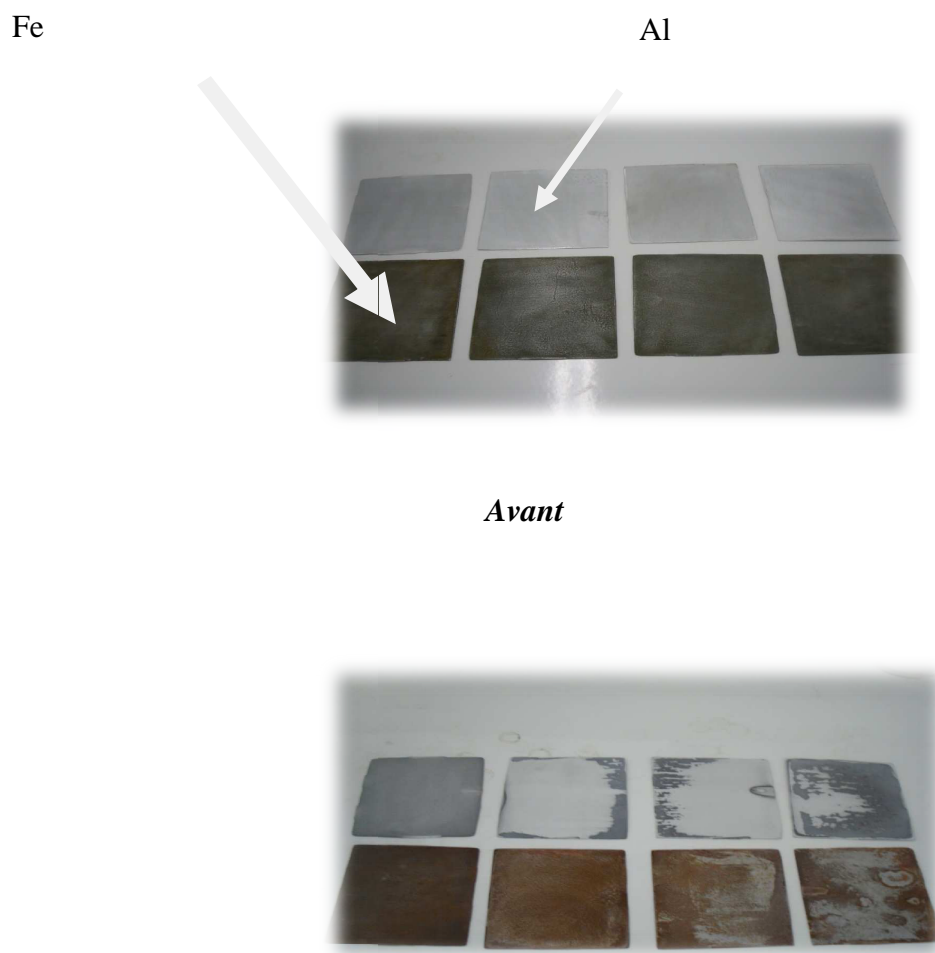


Figure I-2 : Vue des électrodes d'aluminium et de fer avant et après manipulation.

2. Description des moyens analytiques

2.1. Mesure du pH et de la conductivité

La conductivité et le pH de la solution lors des expériences, ont été mesurés en utilisant respectivement un conductimètre WTW model LF-597 (Germany) et un pH mètre WTW model 526. Le pH initial a été varié entre 3 et 11 en utilisant une solution 0,1M de H_2SO_4 ou une solution de 0,1 M de NaOH [91-94].

La conductivité de la solution du nickel a été contrôlée par l'ajout du chlorure de potassium. Elle a été variée de 2.81, à 7.5 mS/Cm. Cette gamme est identique à celle généralement utilisée dans la littérature pour l'étude de ce paramètre [95-97]. KCl est un sel

présentant une faible toxicité à des concentrations modérées, un coût raisonnable, une conductivité et une solubilité élevée. Il joue aussi le rôle d'un électrolyte support. L'ajout de NaCl est presque sans effet sur le pH initial de la solution.

2.2. Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières (minérales ou organiques) en suspension finement divisées. Ces particules ont une taille entre 10 nm et 100 µm. La turbidité se mesure par des techniques optiques : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Cette mesure permet de suivre la cinétique de la décantation des échantillons après le traitement. La mesure de la turbidité est effectuée en utilisant un turbidimètre HANNA model LP 2000(Série H7 6300).

Les unités utilisées pour la mesure de la turbidité sont : Jackson (JTU), NTU (Nephelometric Turbidity Unit), FTU (Formazine Turbidity Unit).

L'étalonnage de l'appareil a été effectué au moyen de solution étalon de silice.

2.3. Mesure de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Elle s'exprime en milligrammes d'oxygène par litre de solution. Sa détermination se fait en quatre étapes :

- Ajout d'un volume V1 d'une solution de digestion formée d'acide sulfurique concentré H₂SO₄, du sulfate de mercure HgSO₄ et de K₂ Cr₂ O₇ en excès et en solution aqueuse.
- Ajouter un volume V2 de sulfate de mercure dans l'acide sulfurique.
- Chauffage pendant deux heures à 148°C au thermoblock.
- Lecture de l'absorbance par spectrophotométrie à 600 nm.

Ces analyses sont effectuées selon la norme canadienne MA. 315 – DCO 1.0. Les protocoles sont dans l'annexe.

L'appareil utilisé pour la mesure de la DCO est de marque CR2200.wtw

L'étalonnage du DCO-mètre a été réalisé au moyen de solution acide, de concentrations connues, de phtalate de potassium (KHP). De même que pour la turbidité, les échantillons concentrés sont préalablement dilués avant le dosage.

2.4. Analyse du nickel :

La méthode au diméthylglyoxime (DMG) en milieu oxydant est utilisée pour le dosage du nickel (Ni^{2+}). Cette méthode d'analyse du nickel consiste en cinq étapes importantes :

- Nous avons préparé une solution de réactif en dissolvant 10g de DMG dans 1000ml d'éthanol.
- Nous avons mis quelques gouttes de l'eau de brome saturée jusqu'à teinte jaune dans la solution à analyser
- Après 10min, on verse goutte à goutte de NH_4OH diluée jusqu'à décoloration, en suite on ajoute 10ml en excès dans la solution analysée.
- En suite, on a effectué une courbe d'étalonnage à chaque série de mesure, la courbe d'étalonnage a été réalisée en ajoutant 10ml de DMG dans la solution de concentration connue en nickel que l'on analyse après 15min par spectrométrie d'absorption à 465 nm.
- Enfin nous avons lu l'absorbance de chaque échantillon, en se référant à chaque fois à la droite d'étalonnage ou à l'équation correspondante représentée à l'annexe pour déterminer la concentration en Ni^{2+} des différents échantillons.

Le résultat de la réaction du Ni^{2+} avec le diméthylglyoxime en milieu fortement oxydant [98] est la formation du complexe $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$. Ce complexe peut être mesuré par spectrophotométrie à 465 nm, à de très faibles teneurs.

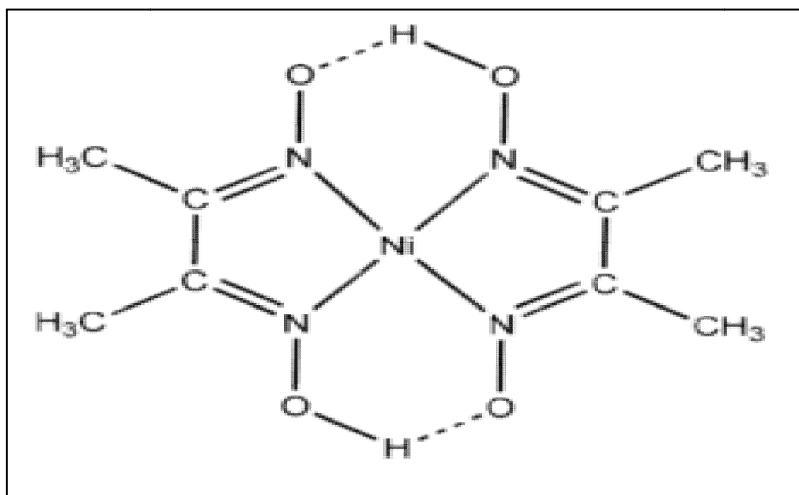


Figure I-3 : Complexe Ni^{2+} - diméthylglyoxime

1. Introduction

Les métaux lourds sont présents à de faibles concentrations dans les trois compartiments de l'environnement (air, eau, sol). Même si sont généralement présents à l'état de traces, ils sont très dangereux car ils sont indestructibles et leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Parmi eux, certains tels que Fe, Co, Cu, Cr, Mn, Zn, Ni etc. sont, à de faibles doses, des oligo-éléments qui ont une utilité dans les processus biologiques et sont indispensables à la vie. Ils peuvent être toxiques à des teneurs élevées.

La contamination de l'environnement par les métaux lourds se fait aux différents cycles de l'eau, soit par les pluies qui ramènent 75 à 80% des pollutions atmosphériques sous la forme dissoute ou particulaire. Citons par exemple le plomb émis par les automobiles ou la dissolution du zinc et de son impureté, le cadmium à partir des eaux pluviales des toitures. Soit par des rejets des industries chimiques situées à proximité des cours d'eau et qui représentent les sources de potentielle des eaux, c'est le cas des unités de traitement de surfaces métalliques (cadmiage, nickelage argentage, chromage) ; des unités métallurgiques productrices d'acier, etc. L'eau transporte ainsi les métaux lourds et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, cultures, etc.). Le nickel par exemple, constitue un polluant pour les plantes, par contre il est essentiel à l'état de traces pour la vie de certains animaux.

2. Généralités

2.1. Définition des métaux lourds :

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans le quel on se situe ainsi que l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme [1] :

*Tout métal ayant une densité supérieur à 5. [2]

*Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui de sodium ($Z=11$).

*Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [2].

Dans les sciences environnementales, on considère comme métal lourd tout métal présentant un danger pour la santé des populations par sa présence dans la nourriture, l'eau ou l'air [3].

2.2. Omniprésence de quelques métaux lourds

La problématique même des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de part leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer. D'ailleurs, comme le montre le tableau suivant, leur production est en augmentation par rapport à celle des années 1980[4,5]

Tableau I.1 : production mondiale(en milliers de tonnes) des métaux lourds [4].

Production mondiale (en milliers de tonnes)	Arsenic	Cadmium	Chrome	Mercure	Plomb
Dans les années 80	-	16	4000	7	3400
Dans les années 90	50,1	18,882	12393	1984	8013

2.3. Sources d'émission des métaux lourds

La plupart des métaux lourds se trouvent dispersés dans le sol, l'air et l'eau, leur répartition est hétérogène, les teneurs sont généralement faibles dans les trois compartiments de l'environnement. Cependant, les niveaux de concentrations sont plus élevés à proximité des sites industriels où la pollution est beaucoup plus importante.

Les métaux lourds proviennent dans une très large mesure, des activités humaines, domestique et surtout industrielles.

2.4. Métaux lourds et environnement

2.4.1. Rejets de métaux lourds

Les métaux lourds sont présents à de faibles teneurs et à l'état de stable dans l'environnement (air, eau, sol). Leurs formes chimiques peuvent être modifiées par des facteurs physico-chimiques, biologique, ou par les activités humaines et leur toxicité peut être ainsi fortement modifiée. En occurrence, Cu, Fe, Zn, Hg, Pb, Cd, Ni etc.... sont utilisés aujourd'hui dans l'industrie, l'agriculture et la médecine ; certains d'entre eux sont des oligo-éléments (Co, Se, Zn, Cu, Mo) et sont indispensables à des fonctions physiologiques et des mécanismes biochimiques [6]. Les propriétés toxiques sont très variables, néanmoins certaines sont communes à la plupart des métaux.

2.4.2. Pollution des sols

La pollution des sols par les métaux lourds se fait généralement sous forme de rejets directe à partir des sites de producteurs, ou par retombées atmosphériques après leur disposition dans l'atmosphère, ou par les apports de boues contenant ces éléments [7].

2.4.3. Pollution de l'air

Parmi ces métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Hg etc.) émis dans l'atmosphère par des sources diverses (industries, incinération d'ordures ménagères, automobile), le plomb est de loin le polluant le plus répondu dans l'air. Il provient principalement des gaz d'échappement des automobiles [8].

2.4.4. Pollutions des eaux

Les métaux lourds émis dans les eaux par diverses sources (naturelles ou industrielles) ont un important pouvoir bioaccumulateur et inhibent les processus biologiques d'auto épuration de l'eau. La contamination de l'environnement par les métaux lourds se fait au niveau des différents cycles de l'eau, soit par entrainement sous forme dissoute ou particulaire par les eaux de pluies lors de leurs contact avec l'atmosphère dans les zones polluées.

Le tableau-2 rassemble les valeurs des concentrations tolérées de certains métaux présents dans l'eau de surface.

Tableau I.2 : teneurs limites admises de certains métaux dans les eaux de surface en PPm [9].

Elément	Valeur indiquée [PPm]	Elément	Valeur indiquée [PPm]
Chrome	0,050	Cadmium	0,010
Mercure	0,001	Plomb	0,050
Cuivre	1,000	Sélénium	0,010
Zinc	5,000	Arsenic	0,050
Aluminium	0,100	Molybdène	0,500
Fer total	5,000	Manganèse	0,100
Nickel	0,500	Béryllium	0,0002

3. Technologie de traitement des effluents pollués par les métaux

Les rejets liquides issus d'unités industrielles présentent des teneurs en métaux lourds très variables. Selon leur provenance, on distingue deux grands types d'effluents chargés en métaux lourds : les eaux de procédé et les eaux usées.

Les eaux de procédé sont, en générale, très peu chargées en métaux et peuvent être recyclées. Les eaux usées issues de divers effluents contiennent des métaux en faibles quantités (quelques dizaines de milligrammes d'ion par litre) qui rendent leur élimination difficile, mais encore trop élevées pour être rejetées dans l'environnement.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes :

- précipitation et coprecipitation ;
- adsorption et biosorption ;
- cémentation ;

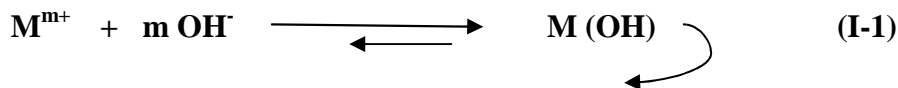
- séparation par membranes ;
- extraction liquide-liquide ;
- échange d'ions
- électrodéposition et électrocoagulation ;

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies employées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux. Ces technologies se doivent donc d'être adaptées aux caractéristiques spécifiques des effluents à traiter. D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux, ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement des effluents.

3.1 Précipitation et coprécipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles [10]. Elle consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes.

La précipitation s'effectue suivant la réaction :



Le métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, ajouté sous forme de $FeCl_3$, de $FeSO_4$ ou de $Fe_2(SO_4)_3$ [11]. La formation d'hydroxydes de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux [12].

3.2 Adsorption et biosorption

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. L'utilisation des adsorbants ne permet toutefois pas, dans la plupart des cas, de pouvoir éviter l'emploi d'unités de neutralisation. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution [13]. La nature des adsorbants testée est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Les phénomènes d'adsorption sont dépendants des conditions

expérimentales imposées dont le pH, les concentrations en métaux, les concentrations de ligands, la compétitivité entre les divers ions et la taille des particules [14].

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes

Le processus de bioadsorption, lequel peut être comparé aux procédés d'adsorption chimique ou d'échanges d'ions, ne nécessite pas de mécanismes de transport actifs, ni d'énergie métabolique. Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB [15].

3.3 Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Elle consiste à réduire un cation métallique par un métal plus réducteur et de moindre valeur. C'est la plus vieille méthode d'élaboration du métal sous forme pulvérulente à partir de solution de lixiviation du cuivre ou d'effluents de traitement de métaux précieux (Ag, Au et Pd).

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés [16].

3.4 Séparation par membranes

La membrane liquide épaisse (MLE) ou supportée (MLS) est une non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux. Elle permet le passage de certaines espèces chimiques de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice. Le transfert du composé s'effectue par diffusion lente ou facilitée à travers la membrane, sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane (Figure 1)

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn,

Zn et Ni. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane [17].

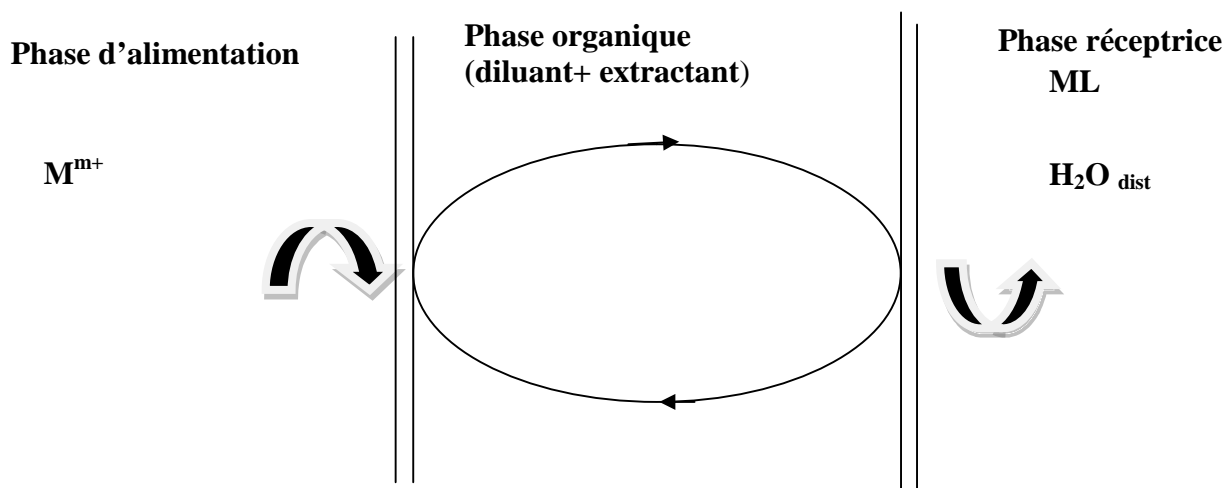


Figure I-1 : Représentation d'une membrane liquide.

3.5 Echange d'ion

C'est un procédé de concentration et de purification des solutions diluées par percolation de solutions sur des colonnes de résine échangeuses d'ions, convenablement choisies en fonction du milieu considéré. Certains ions sont fixés préférentiellement, tandis que les impuretés sont éliminées avec l'effluent. De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-SO_3H^+$) d'une résine en polystyrène, où encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique [18-19].

La régénération s'effectue avec un traitement à l'acide [20].

3.6 L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a initialement été utilisée par l'industrie nucléaire pour le traitement de minerai d'uranium ou de thorium, le recyclage des combustibles irradiés. On emploie souvent cette méthode pour l'extraction sélective d'un métal à partir des solutions de lixiviation, l'opération consiste à agiter les solutions de lixiviation avec un solvant organique non miscible à l'eau en présence d'un complexant approprié. Le métal est extrait sélectivement par la phase organique laissant toutes les impuretés solubles dans la phase aqueuse. Les deux phases sont ensuite séparées, et la réextraction est faite dans une solution aqueuse, après modification du pH on passe ensuite à une réduction, qui peut se faire par électrolyse, pour élaborer le métal.

Les inconvénients majeurs de cette technique résident dans la perte d'extractants qui sont très chers et dans la succession des opérations nécessaires.

3.7 Electrodéposition et Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique électrochimique dérivée de la coagulation chimique. Dans ce cas aucun ajout de produit chimique n'est effectué, puisque les ions métalliques actifs proviennent directement de la dissolution des anodes. Cette situation permet donc de diminuer le coût d'utilisation de produits chimiques et diminué par le fait même la production finale de boues de plus, les hydroxydes métalliques qui sont formés lors de l'électrocoagulation ont une très grande habilité pour l'adsorption des polluants [15].

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement des métaux en solution [21]. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes solubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, et Zn. L'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1 % massique [22].



CHAPITRE II : LE NICKEL



***CHAPITRE II : RESULTAS ET
DISCUSSIONS***



***CHAPITRE III : COAGULATION
ET ELECTROCOAGULATION***

Introduction :

Les composés présents dans l'eau sont généralement regroupés dans trois catégories : les matières en suspension (MES), les matières colloïdales et les matières dissoutes [51]. Les matières en suspension sont d'origine minérale ou organique et possèdent un diamètre supérieur à 1 μm . Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais de diamètre inférieur à 1 micron. Les matières colloïdales d'origine minérale ont une densité relative de l'ordre de 2.65 alors que celle d'origine organique ont une densité relative beaucoup plus faible, soit de l'ordre de 1.1. L'élimination des MES et des matières colloïdales dans des délais raisonnables est faisable à l'aide d'une coagulation-floculation. Les particules présentes dans l'eau sont très stables et donc peu aptes à une décantation naturelle alors on recourt à de tels procédés.

L'aspect non polluant et les facilités d'automatisation que l'électricité apporte, devraient permettre un développement significatif des techniques électrochimique de traitement dans les prochaines années d'après [52].

De nombreuses techniques utilisant directement ou indirectement, l'énergie électrique se sont déjà développées. D'autres méthodes à l'échelle laboratoire sont en cours d'études, et apportent des résultats pertinents dans le domaine de l'environnement en général, et plus particulièrement dans le traitement des effluents. Les effets directs de l'électricité ne sont en général sensibles que sur les impuretés de faibles dimensions: ions ou petites molécules, les produits chimiques et colloïdaux en solution, les pollutions biologiques... Par effet indirect, c'est-à-dire par génération électrolytique d'un produit traitant, il est possible d'agir sur d'autres particules telles que les grosses molécules, les matières en suspension et les bactéries.

1. Coagulation – floculation

1.1. Définition des colloïdes

Les colloïdes sont des particules organiques ou minérales dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et un micromètre environ. Dans les effluents liquides, ils sont notamment, responsables de la couleur et de la turbidité de l'eau de surface.

1.2. Classement et formation des colloïdes

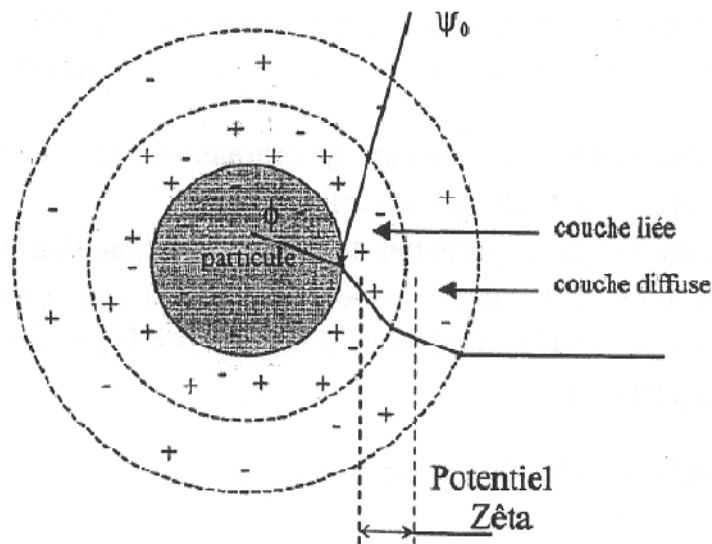
Il existe deux types de particules colloïdales hydrophiles ou hydrophobes :

- Les particules hydrophiles déshydratées se dispersent spontanément dans l'eau et sont entourées de molécules d'eau qui empêchent le contact entre ces particules.
- Les particules hydrophobes ne sont pas entourées de molécules d'eau: leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée, on peut la faciliter à l'aide de moyens chimiques (stabilisant) ou physiques (agitation). Peu de particules sont exclusivement hydrophobes ou hydrophiles. On retrouve plutôt des particules hydratées à différents degrés. Des substances chimiques permettent d'améliorer la stabilité des colloïdes, elles fournissent des ions qui seront adsorbés par les particules en suspension. Pour obtenir une solution de colloïdes hydrophiles, on peut utiliser comme particules insolubles [53]:
 - ❖ Des macromolécules (polymères).
 - ❖ Des molécules formées d'une partie non polaire et d'une partie polaire compatible avec l'eau et pouvant être anioniques, cationiques ou non ioniques.
 - ❖ Des particules très fines d'argile, de silice, d'hydroxydes de fer ou d'autres produits minéraux. Parmi les exemples de solutions colloïdales hydrophobes, on trouve [53]:
 - ❖ Les émulsions d'huile dans l'eau : L'ajout d'un stabilisateur permet d'éviter la formation par coalescence d'une interphase huile-eau.
 - ❖ Des solutions d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), formées par hydrolyse d'un sel d'aluminium ou par dissolution anodique de l'aluminium. Selon les conditions, les ions Al^{3+} ou OH^- jouent le rôle de stabilisateur.
 - ❖ Des suspensions d'hydroxyde de fer, ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et d'oxyde de fer, (Fe_2O_3), formées par l'hydrolyse d'un sel de fer. Selon certaines conditions de pH et de température, les ions Fe^{3+} ou OH^- jouent le rôle de stabilisateur.
 - ❖ La suspension d'halogénure d'argent, obtenue en mélangeant du nitrate d'argent et un halogénure alcalin. La stabilisation est assurée par un excès d'ions Ag^+ ou d'halogénure.

1.3. Théorie de la double couche

La plupart des particules colloïdales portent des charges électriques surfaciques. Cela est dû à la dissociation des molécules à la surface et à l'adsorption préférentielle des ions présents dans le milieu. Ces charges électriques jouent un rôle très important dans la stabilisation des dispersions et dans la caractérisation des particules. Généralement, dans l'eau, les surfaces des particules colloïdales sont chargées négativement. Ces charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, qui s'adsorbent sur la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs. Diverses théories expliquent le phénomène [54].

- ✚ Helmoltz : Selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- ✚ Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.
- ✚ Sterne combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une **double couche**. Les ions qui adhèrent fortement à la particule forment la **couche liée**, et ceux qui ne sont pas liés constituent la **couche diffuse**.



La figure III.1 : Montre les différentes couches, le potentiel électrique et la distribution ionique autour des particules colloïdales [54].

➤ **La couche liée, ou couche de Stern**

Elle a une épaisseur de quelques angströms. La charge de cette couche est proportionnelle à la surface des particules et à la conductivité du milieu. Elle influe sur l'épaisseur de la couche diffuse par son effet d'attraction électrostatique. D'après Caprio [55], cette couche a des effets minimes sur les comportements électrocinétiques des particules. Elle ne produit pas directement des effets de répulsion mais intervient dans des effets plus complexes de la couche diffuse.

➤ **La couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman**

Les limites de la couche diffuse ne sont pas bien définies. L'épaisseur de cette couche varie entre 10 \AA et une fraction de micromètres et possède, entre autre, une distribution inégale des charges électriques libres [56]. La couche diffuse joue un rôle très important dans les phénomènes de stabilisation des émulsions colloïdales.

1.4.Potentiel zêta

Le colloïde se déplace avec une partie de sa double couche cette couche liée au colloïde correspond à la double fixe de la théorie de Stern. Le colloïde se caractérise par deux potentiels :

E : potentiel à la surface du colloïde ou potentiel thermodynamique.

Z : potentiel a la surface du plan cisaillement ou potentiel électrocinétique.

Ce potentiel Z encore appelé potentiel zêta, régit le déplacement des colloïdes et leurs interaction mutuelle. L'électrophorèse permet de le définir: quand une particule est soumise à un champ électrique, elle atteint presque instantanément une vitesse telle qu'un équilibre s'établit entre la force électrique d'attraction et la force de frottement due à la viscosité du milieu. Le calcul conduit à la relation suivante entre la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta.

$$Me = \frac{z\varepsilon}{\mu k} \quad (\text{III-1})$$

Me : la mobilité électrophorétique

ε : Constante diélectrique du milieu

μ : viscosité dynamique

k : 4 ou 6 suivant les hypothèses

Des particules ayant le même potentiel électrocinétique zêta possèdent la même mobilité électrophorétique indépendamment de leur diamètre.

- Dans la théorie de la double couche, la coagulation est l'annulation du potentiel zêta.
- L'appareil permettant la mesure de la potentielle électrocinétique est le zêta mètre.

1.5. Mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- Force d'attraction gravitationnelle de Van der Waals F_A , liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu.
- Force de répulsion électrostatique F_R , liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (pZ).

Si $F_A > F_R$, l'agrégation se produit

Si $F_R > F_A$, il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales.

L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive E_R due au potentiel électrique et l'énergie attractive E_A (figure III-2).

E et F sont des grandeurs proportionnelles.

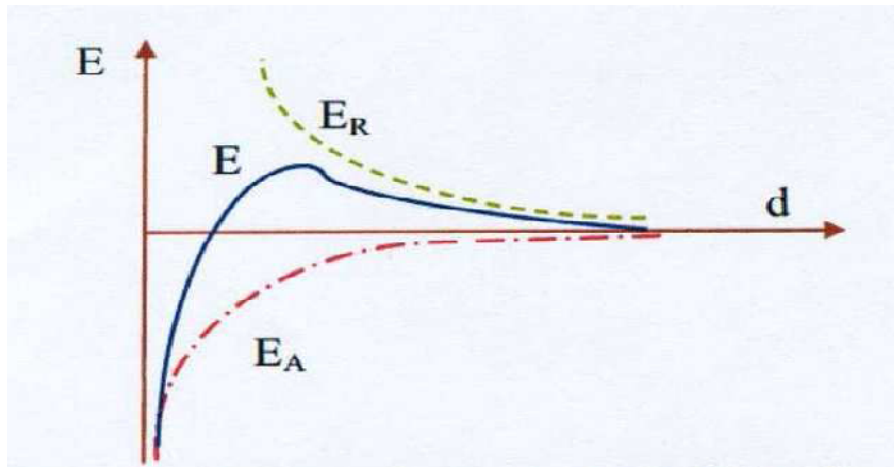


Figure III-2: Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule [57]

1.6. Procède de la coagulation chimique

Le but de la coagulation est de déstabiliser les particules colloïdales. Cela permet aux particules de s'agglomérer et de décantent plus rapidement. Les procédés de coagulation chimique (PCC) induisent différentes réactions avec la matière organique (MO) et utilisent les propriétés des coagulants métalliques pour agréger cette MO. En solution, la stabilité d'un composé étant déterminée par ses propriétés physico-chimiques mais aussi électrostatiques, les nombreuses répulsions électrostatiques entre composés organiques de même charge conduisent à un système très stable au sein duquel les ions (OH^- , H^+ et autres) assurent l'électroneutralité. En effet, les colloïdes se maintiennent éloignés les uns des autres par répulsion de leur double couche (couche liée de Stern et couche diffuse de Gouy-Chapman), malgré les forces de Van der Waal tendant à les réunir. Selon cette dernière, les phénomènes d'attraction ne dominent que si les répulsions sont minimales, aussi pour limiter les répulsions, une barrière d'énergie doit d'abord être surmontée.

Le rôle d'un coagulant est de déstabiliser la suspension en réduisant ces forces de répulsion afin de permettre aux particules de s'agréger: c'est le procédé de **coagulation** de manière générale, l'ensemble de la MO (colloïdale et dissoute) réagit relativement bien à l'ajout d'un coagulant, mais chaque composante implique des mécanismes plus différents. Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leur agglomération.

- Adsorption et neutralisation des charges.
- Compression de la double couche.
- Emprisonnement des particules dans un précipité.
- Adsorption et pontage entre les particules déstabilisées.

1. 6.1 Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, un dosage excessif de coagulant, source de cation, peut conduire à une adsorption trop importante de cation et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi déstabilisées.

1. 6.2. Compression de la double couche

L'augmentation de la force ionique de l'eau réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de Van der Waal ne sont pas affectées. La force ionique est représentée par l'équation suivante:

$$f = \frac{1}{2} \sum C_i V_i^2 \quad (\text{III-2})$$

f: force ionique

C_i : concentration de l'ion i (mole /l)

V_i : valence de l'ion i

1.6.3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisante de coagulant (généralement des sels de métaux), sont ajoutées, ils forment un précipité. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité forme, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation [58] (La figure III.3) résume bien le mécanisme décrit :

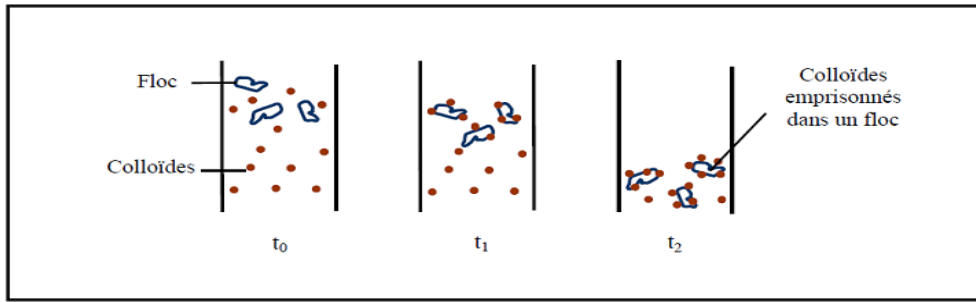


Figure III.3: Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [58]

1.6.4. Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non ionique ou anionique ayant une masse moléculaire élevée et structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide l'un de ses groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un ou plusieurs autres colloïdes.

Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par « pontage » des polymères [59]; la Figure 6.1.4 en décrit le processus.

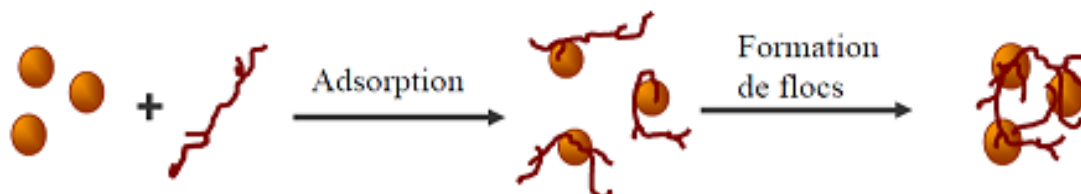


Figure III.4: Adsorption et pontage à l'aide de polymères [59].

En revanche, une concentration de polymères trop élevée, peut rentabiliser les colloïdes. Les polymères verront alors chacune de leurs extrémités être adsorbées par la même particule, d'où une rentabilisation. Amirtharajah et al (1988) proposent un diagramme de coagulation-floculation de la matière organique avec de sulfate d'aluminium, représentant les différentes zones de coagulation en fonction du pH ou de la concentration en aluminium. Ce diagramme, représenté sur la figure III.5, définit trois grandes zones [60].

- Une zone de coagulation par neutralisation des charges par la forme cationique Al^{3+} se produisant dans une plage de pH acide ($< 4,5$). Cette neutralisation conduit à l'annulation du potentiel Zêta et de ce fait provoque la déstabilisation de la suspension.
- Une zone piègeage ou le pH favorise la formation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et précipitent.
- Une zone mixte de pH intermédiaire ou peuvent coexister les deux mécanismes Précédents.

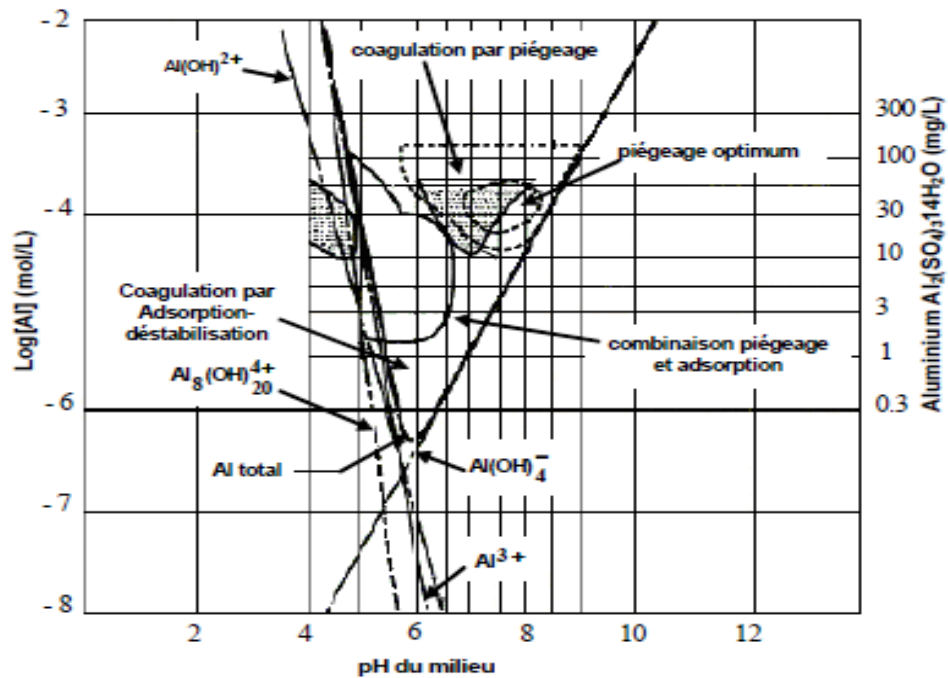


Figure III.5: Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium [60].

Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale qui correspondent soit à la formation d'espèces ne permettant pas la coagulation comme $Al(OH)_4^-$, soit à une concentration en aluminium trop faible.

2. Procédés de l'électrocoagulation

2.1. Origine et évolution du procédé

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20^{ème} siècle. Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster [61] qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines.

Une demande de licence à été déposée par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures. En 1909, J.T Harries [62] reçut une licence des USA pour le traitement des eaux usées: les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique. En 1946, Stuart [63] étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina (1947), se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques [64].

Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes : Holden (1956) [65] s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC [68]. En 1975, Strokach en URSS, évoque divers « Electrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture [66]. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik [67] réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques.

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparus plus simples

et moins coûteux. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants

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

2.2. Principe de procédé :

Le procédé d'électrocoagulation consiste à produire, *in situ*, des ions métallique par la dissolution électrochimique d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Les cations métalliques, produits permettant, dans une première étape, la coagulation et, dans un second temps, la floculation des particules polluantes.

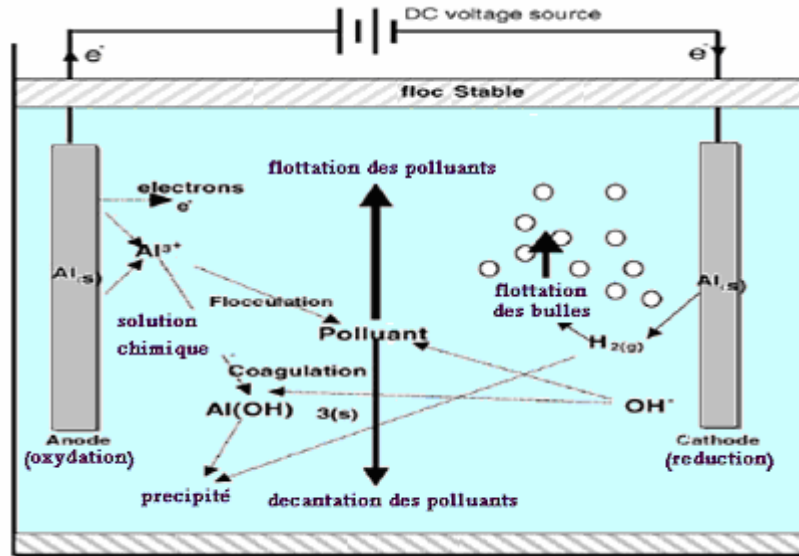


Figure III.6: Schéma du principe de l'électrocoagulation

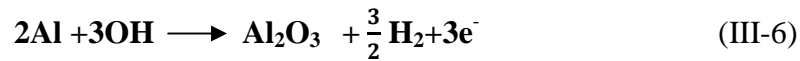
La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation (figure I). Les électrodes sont généralement en alliages d'aluminium ou de fer. Ce procédé peut être installé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. L'effluent passe à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou de plusieurs couples d'électrodes entre les quelles est appliqué un courant continu. Les principales réactions à l'intérieur de la cellule sont des réactions électrochimiques l'anode, lieu d'oxydation, le métal passe de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



Suivant la nature du métal, on peut avoir l'une ou l'autre des réactions suivantes :



Et suivant la réaction de formation d'hydrogène :



A la cathode, lieu de réduction, le solvant, en l'occurrence l'eau, se réduit suivant la réaction :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques. On peut distinguer :

- Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les poly complexes tels $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles tels que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3

Dans le cas de fer, on a les complexes tels que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Ces 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. Ce rôle est similaire à celui des coagulants chimiques dans les traitements chimiques classiques. La différence réside donc dans la source des réactifs qui est chimique pour les procédés classiques et électrochimiques pour l'électrocoagulation. L'électrocoagulation se distingue des traitements physico-chimiques classiques par la présence d'un champ électrique pendant le traitement. Il facilite la migration des espèces chargées et leurs adsorptions sur les particules polluantes.

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation des microbulles d'hydrogène. Leur taille moyenne est de l'ordre de 10-20 μm au voisinage de l'électrode. Ces microbulles s'adsorbent à leur tour sur les espèces flocculées et entraînent ainsi leur flottation. Les microbulles diminuent la formation de dépôts sur la cathode. Dans plusieurs applications, la formation d'hydrogène conduit à la formation des mousses qui entraînent les particules polluantes vers la surface. Ce phénomène favorise fortement la récupération des boues par flottation. Plusieurs travaux sur le procédé d'électrocoagulation ont montré que la séparation des matières flocculées peut s'effectuer de deux façons, par décantation [68], ou par flottation

[69]. La récupération des boues peut être effectuée dans le réacteur lui-même ou dans un bassin de décantation en aval le choix de l'une ou de l'autre des technologies dépend du type de l'effluent. A la cathode, les réactions sont les mêmes pour l'aluminium et pour le fer. Généralement, les alliages de fer et de l'aluminium sont les plus utilisés de par leurs formes ioniques (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) de valence élevée et de leur faible coût.

2.3. Avantages et inconvénients de l'EC

Comme tous les procédés de traitement des eaux, l'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications. Plusieurs auteurs ont comparé ce procédé avec les procédés de coagulation chimique classiques.

○ L'électrocoagulation présente plusieurs avantages :

1. L'ajout de substances chimiques : n'est pas exigé dans le procédé d'électrocoagulation. Il peut s'avérer nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux de Miquel(1977), de Damien (1992) ont affirmé cet avantage [70].
2. Rovel(1947), Persin et Rumeau, (1989) ont montré l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour les pollutions dues à des colloïdes très fins. Avec d'autres procédés (coagulation chimique), ces pollutions imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées [71].
3. Poteaux(1978) a montré que les boues obtenues sont plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont manifestés une réduction du temps et des coûts de traitement des boues [72].
4. Persin et Rumeau (1989) ont affirmés l'importance du champ électrique entre les électrodes, il conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane, Patermarakis et Fountoukis (1990) ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore [73].
5. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
6. La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée (Persin et Rumeau, 1989). Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu [74].

7. Cenkin et Belevtsev (1985) ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [75].

- Les inconvénients du procédé d'électrocoagulation

1. Le procédé d'électrocoagulation est basé sur des réactions électrochimiques. L'effluent à traiter doit donc être un électrolyte, ce qui impose un ajout de sel (généralement NaCl) pour les effluents à faible conductivité.

2. Bichon-Lhermitte (1991) et Mollah et coll. (2004) ont montré que la présence des ions calcium et hydrogénocarbonates provoquent la formation de dépôts de carbonates, de calcium sur la cathode, ce qui augmente la résistance électrique de la cellule. Les solutions à ce problème augmentent le coût de fonctionnement [76].

3. Les coûts de fonctionnement, y compris celui des électrodes consommables et l'énergie électrique, semblent les principaux inconvénients. L'utilisation des métaux recyclés et de nouvelles technologies a permis de palier partiellement à ces problèmes.

4. L'électrocoagulation est sans effet sur certains types de pollution tel que ceux dus à des fluides parfaitement miscibles à l'eau (exemple le benzène ou les solvants oxygènes).

5. La maintenance des installations est parfois coûteuse. Le nettoyage et le changement des électrodes impliquent une perte de temps dû à l'arrêt du procédé au cours de ces opérations.

Actuellement, les avantages du procédé d'électrocoagulation le placent parmi les procédés les plus promoteurs dans le domaine du traitement des eaux. Ses domaines d'applications sont très vastes et l'amélioration des procédés électrochimiques réduit la plupart des inconvénients qui ont freinés l'utilisation de l'électrocoagulation.

2.4. Technologie du procédé d'électrocoagulation

Plusieurs technologies d'électrocoagulation ont été mises au point au niveau laboratoire et industriel. Les cellules électrochimiques sont montées seules ou en séries avec d'autres types de procédés tels que des réacteurs de traitement biologique, des filtres presses, etc. Dans les petites installations de laboratoire, les géométries d'électrodes sont diversifiées telles que les plaques planes, cylindriques, des lits fixes de billes sphériques et des électrodes rotatives.

L'utilisation des électrodes planes se généralise lorsque les dimensions des réacteurs d'électrocoagulation deviennent importantes. Cela s'explique par la simplicité de montage, de remplacement et de nettoyage. Plusieurs modes de connexion électriques peuvent être réalisés. On distingue généralement trois modes :

- Mode monopolaire en série [77]
- Mode bipolaire en série [78].
- Mode monopolaire en parallèle [79].

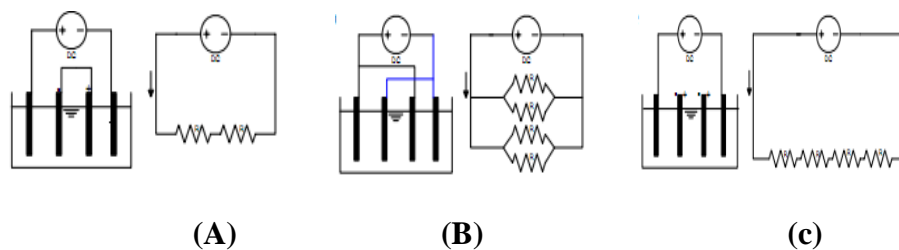


Figure III.7: Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire en série. B) Monopolaire en parallèle. C) Bipolaire [77-79].

La différence entre ces trois modes est le type de connexion électrique entre les électrodes entraînant une différence d'expressions des tensions et des intensités dans la cellule.

1. La connexion monopolaire en série montre que l'utilisation de n électrodes présente $(n/2)$ résistances (chacune définie par l'ensemble anode, électrolyte et cathode) en série. Si le générateur fournit une tension U et une intensité I chaque résistance traversée par un courant

I est soumise à une tension $\frac{U}{2n}$.

2. Le mode bipolaire présente des caractéristiques proches de celles du monopolaire en série.

Le même courant I passe à travers les résistances qui sont soumises à la tension $\frac{U}{n-1}$.

On remarque toutefois, une différence dans le nombre de résistances. Pour n électrodes, le mode bipolaire présente $(n-1)$ résistances.

3. Pour le mode monopolaire en parallèle électrodes présentent (n-1) résistances qui sont soumises à la même tension U . L'intensité passant à travers chaque résistance vaut $\frac{I}{n-1}$.

La tension de travail pour le mode de connexion monopolaire parallèle est plus importante que celle pour les modes monopolaire, série et bipolaire.

Dans le tableau I-4 figure les différentes valeurs des tensions et des intensités pour les trois modes. On a considéré n électrodes connectées à un générateur fournissant un courant I et une tension U .

Tableau III-1: Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions

Mode de connexions	Intensité par cellule	Tension par cellule
Monopolaire série	I	$\frac{U}{2n}$
Monopolaire parallèle	$\frac{I}{n-1}$	U
Bipolaire	I	$\frac{U}{n-1}$

Pour une même puissance électrique, le choix du mode de connexion dépend de la tension et de l'intensité à appliquer ainsi que des caractéristiques du générateur à disposition. Si on travaille en mode monopolaire série et bipolaire, le générateur doit fournir un courant élevé sous une faible tension.

En mode monopolaire parallèle, le générateur doit imposer une tension plus élevée sous un courant plus faible. L'utilisation du mode de connexion en série est plus rentable par rapport au mode de connexion en parallèle.

Le mode bipolaire est plus facile à mettre en œuvre. Les connexions électriques sont faites uniquement avec les électrodes extrêmes. Une grande liberté de démontage est effective pour les électrodes du milieu lors des opérations de remplacement et de nettoyage.

La connexion bipolaire présente l'inconvénient d'une tension élevée entre les électrodes extérieures. Cela provoque la perte d'une partie du courant dans la solution par court-circuit.

Les différents montages ainsi que les technologies ont été largement étudiés mais les phénomènes électrochimiques et physiques de transfert de matière et de charge dans la cellule sont mal connus et très peu étudiés.

2.5. Principales lois d'électrolyse

Effet, Rochaix [83] propose un schéma des différentes étapes de transferts de charge et de matière qui constituent la réaction électrochimique, qui est présenté sur la figure III-8.

Selon cette approche, la vitesse globale d'une réaction électrochimique est influencée par chaque étape du mécanisme réactionnel, c'est-à-dire :

- Le transfert de masse ou transfert de matière lui-même influencé par la migration (champs électriques), la diffusion (effet d'un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique) des composés dans la solution ;
- Les réactions chimiques au sein de la solution (acido-basique, complexation, déshydratation) ;
- Les réactions de surface (adsorption, désorption) ;
- Le transfert de charges.

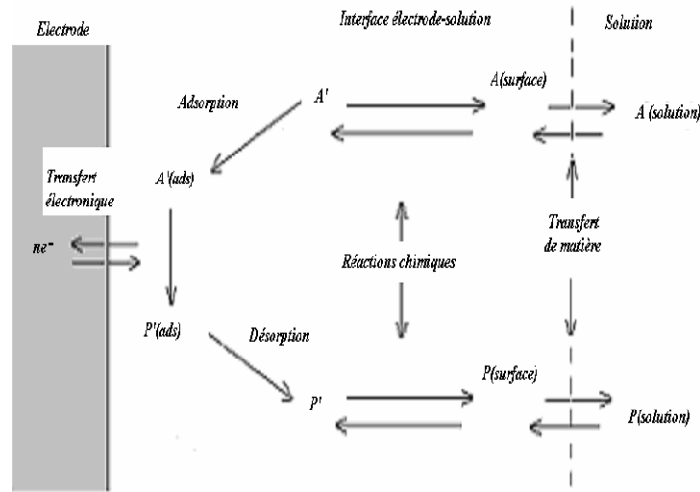


Figure III-8: Les différentes étapes d'une réaction électrochimique [80].

La maîtrise de ces phénomènes est très importante pour la bonne compréhension et l'amélioration des performances du procédé d'électrocoagulation.

2.5.1. Loi de faraday

L'électrolyse est la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique dans le but de convertir des substances par oxydation ou réduction afin que les produits soient formés comme des éléments ou des composés appropriés. Michael Faraday a été le premier, en 1832 à déterminer la relation entre la charge traversant le système et la quantité de substance oxydée ou réduite à une électrode.

La loi quantitative de Faraday (1855) est ordinairement utilisée pour calculer la quantité de matériel séparé d'une électrode par électrolyse. Cette loi montre que la quantité d'ion métallique dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis. Ottwill & Walsh [81] expriment la seconde loi de Faraday, relative à une électrode, comme :

$$m_{th} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (III-8)$$

Avec :

m_{th} : masse théoriquement dissous en ;

I : intensité du courant imposé aux bornes des électrodes en A ;

t : durée d'électrolyse (s) ;

M : masse molaire de l'ion considéré en $g.mol^{-1}$;

F : constante de faraday = $96485.3 C.mol^{-1}$;

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

2.5.2. Rendement faradique et rendement énergétique

Soit la réaction électrochimique :



Avec

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice.

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

γ_p : nombre de moles de P produites.

Si cette réaction est la seule à se produire, la loi de Faraday indique que la production de γ_p moles de

P nécessite le passage de γ_p moles d'électrons, c'est-à-dire, la quantité d'électricité Q_e telle que :

$$Q_e = n \cdot N \cdot e_0 = n \cdot F \quad (III-10)$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

e_0 : la charge élémentaire ($1.602\cdot 10^{-19} \text{ C}$).

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

Le courant d'électrolyse est alors entièrement utilisé par cette réaction. Dans le cas où plusieurs réactions électrochimiques se produisent en même temps, on évalue le rendement faradique par rapport à la réaction (III-11.).

Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées [81]:

✚ Le rendement en courant ou rendement faradique φ_c

$$\Phi_C = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (\text{III-11})$$

Soit

$$\Phi_C = \frac{I}{I_{\text{THEORIQUE}}} \quad (\text{III-12})$$

✚ Le rendement énergétique RE défini par :

Soit :

Avec :

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_{O(\text{anode})} - E_{O(\text{cathode})}$) ;

Où E_O sont les potentiels d'abandon des électrodes ($i=0$).

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

Le rapport E_{Eq}/E_{App} représentant le rendement des tensions RT, on peut aussi écrire le rendement énergétique comme

$$\mathbf{RE = \varphi_c \cdot RT} \quad (\text{III-13})$$

2.6. Chimie de l'aluminium et de fer

Afin de maîtriser le procédé d'électrocoagulation, il est nécessaire de mieux connaître le comportement et les caractéristiques chimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux.

2.6.1. Chimie de l'aluminium

2.6.1.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimique de l'aluminium

○ Alliages d'aluminium et propriétés chimiques

Les propriétés des alliages d'aluminium dépendent fortement de la quantité et du type des éléments ajoutés volontairement ou involontairement (impuretés). Les propriétés physiques peuvent être listées comme :

- La masse volumique ;
- Les conductivités électriques et thermiques ;
- La résistance à la corrosion et l'aptitude à l'anodisation.

L'aluminium peut former une multitude d'alliages avec de nombreux éléments donnant ainsi naissance à plusieurs types d'alliages différents qui ont des caractéristiques communes, mais possèdent aussi chacun leurs propriétés spécifiques. Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles selon l'élément principal ajouté. Les alliages sont communément désignés par un numéro à 4 chiffres dont le premier désigne la famille d'alliage.

○ Propriétés chimiques

L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde (Al_2O_3) protecteur, l'alumine. La surface est ainsi isolée et l'oxydation ne progresse plus. L'eau est sans action sensible sur l'aluminium pur.

En revêche, une réaction d'oxydation se produit pour la plupart des alliages d'aluminium, mais elle est inhibée par la formation d'une couche d'oxyde.

L'aluminium se dissout dans la plupart des solutions aqueuses d'acides minéraux, la vitesse de dissolution augmente avec la température et elle est proportionnelle à la concentration de

l'acide. Le métal pur se dissout dans la soude 0.5 N beaucoup plus vite que dans l'acide chlorhydrique dilué par suite de la grande différence de potentiel à l'interface solide électrolyte [82].

2.6.1.2. Chimie de l'aluminium dans les solutions aqueuses

- Etablissement du diagramme $[Al^{3+}] - pH$

Dans l'eau, l'ion aluminium trivalent se présente sous forme hexahydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$. Pour simplification d'écriture, il sera noté simplement Al^{3+} . L'ion Al^{3+} réagit en attirant des ions hydroxydes OH^- pour former des complexes cationiques, anioniques ou neutres selon la réaction suivante :

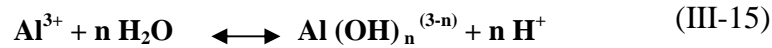


Les ions hydroxydes résultent, soit de la dissociation des molécules d'eau selon la réaction d'ionisation de l'eau, soit de l'ajout d'une solution basique. Les réactions de complexation de l'ion Al^{3+} sont résumées dans le tableau III-9.

Tableau III-9: Réactions de réduction de Al^{3+} et de ses oxydes et valeurs des constantes d'équilibres pK_i

Réaction	Constante d'équilibre pK_i
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	5.3
$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$	3.7
$Al(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+$	6.5
$Al(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$	8.1

En générale, la réaction d' Al^{3+} avec l'eau donne des complexes dont le degré de complexation est fonction du nombre des molécules d'eau fixées selon la réaction globale suivante.



2.6.1.3. Diagramme potentiel –PH

Pourraix (1963) [83] a déterminé la réactivité de plusieurs métaux et la dominance des formes ioniques en fonction du pH du milieu et du potentiel E pour les réactions électrochimiques. Le diagramme potentiel-pH représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide ou bien entre deux espèces solides. Pour, l'aluminium, Pourbaix(1963) a considéré les espèces solides Al, Al_2O_3 hydraté, Al_2O_3 anhydre et $\text{Al}(\text{OH})_3$; les espèces ioniques Al^{3+} et AlO_2^- ; ainsi que les réactions d'oxydation d'aluminium pour établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH.

A un degré d'oxydation 0 de l'aluminium et en l'absence d'espèces chimiques pouvant former des complexes solubles ou de sels insolubles avec l'aluminium, le diagramme de Pourbaix présente les domaines de stabilité de Al, Al^{3+} (cation aluminium), Al_2O_3 (alumine) et AlO_2^- (ion aluminate). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

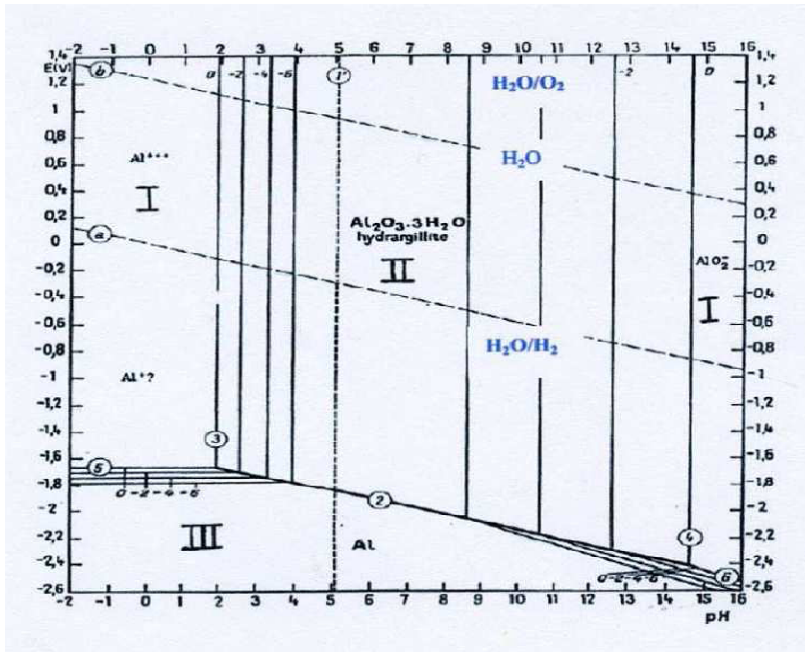


Figure III-9: Diagramme d'équilibres tension-pH, du système aluminium /eau à 25°C [83].

➤ Diagramme de predominance d'espèces

En considérant ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH, cette prédominance est exprimée sous forme d'un diagramme, mettant en évidence le pourcentage de chaque espèce en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés (figure III-11), ou alors par la valeur de la fraction molaire.

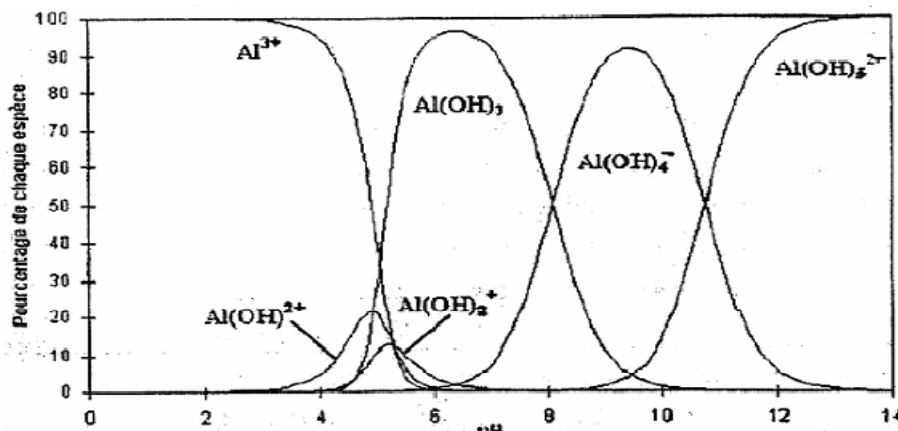


Figure III-10: Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [84].

D'après la Figure III-11, on peut remarquer que:

- A pH < 3, l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide (pH > 6).
- La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un pH = 5.
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) avec un maximum de 95 % vers pH = 6,5. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les OH^- en solution, permet la formation de composés solubles tel que les cations $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)^{2+}$.
- L'ion $Al(OH)_4^-$ commence à se former vers un pH = 6 et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9,5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et de $Al(OH)_5^{2-}$. En milieu alcalin (pH > 11), on trouve deux complexes anioniques $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à pH > 12.

L'aluminium réagit également avec d'autres types d'anions pour former des complexes inorganiques tel que:

- Les ions fluors F^- qui forment avec l'aluminium Al^{3+} les complexes AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- et AlF_5^{2-} .
- Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'aluminium Al^{3+} en milieu neutre ou acide pour former $Al(PO_4)$, $AlH(PO_4)^+$ et $AlH_2(PO_4)^{2+}$.
- Les ions sulfates SO_4^{2-} se combinent avec l'aluminium Al^{3+} et forment les espèces $Al(SO_4)^+$ et $Al(SO_4)^{2-}$.

Les fluorures et les sulfates ne sont complexés par l'aluminium Al^{3+} qu'à des pH acides, alors qu'à pH alcalins, les cations Al^{3+} ne sont quasiment pas présents en solution sous leur forme cationique. Ils se lient avec les OH^- pour former des composés colloïdaux ou insolubles.

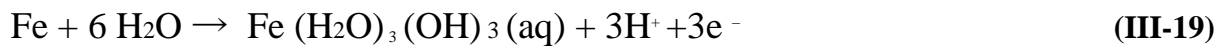
2.6.2. Chimie de Fer

Tous comme l'aluminium la pluparts des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par couplage ou temps, ce qui leur confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. L'oxydation du fer dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_n$, où $n=2$ ou 3 . En électrocoagulation nous avons les réactions suivantes :

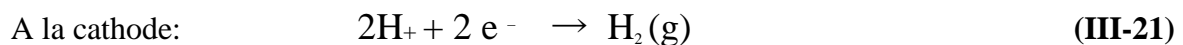
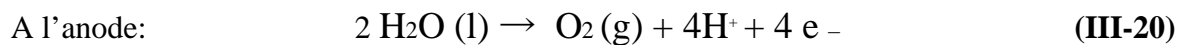
- Génération des ions métalliques



- Hydrolyse des ions métalliques et génération des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes.



- Electrolyse de l'eau: l'électrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui est à l'origine de la flottation des polluants par les bulles de gaz.



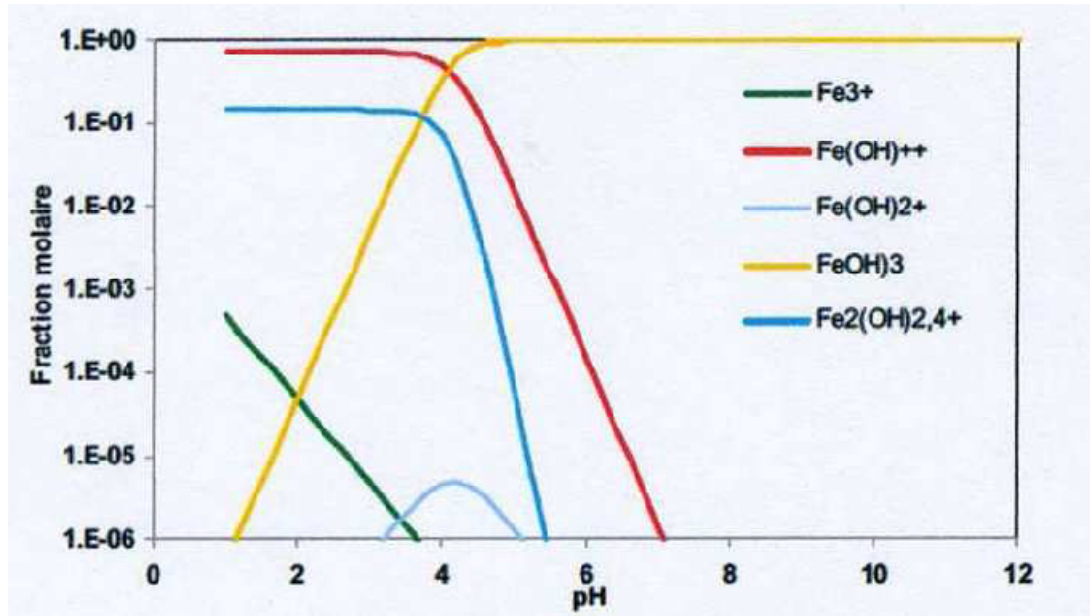


Figure (III-11): Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents

[85]

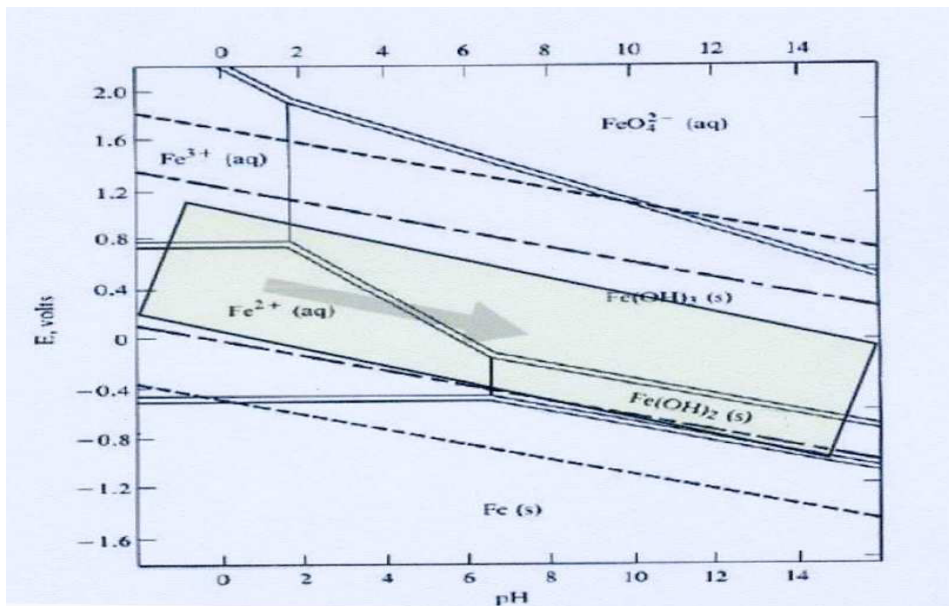


Figure (III-12) : Diagramme de Pourbaix du fer montrant la région de l'EC [86]

Deuxième partie : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES

1. Introduction

Ce préambule constitue une introduction au travail concernant la problématique de la contamination en nickel des eaux des rejets d'industrie ENIEM.

Afin de mieux comprendre et affirmer les objectifs et les enjeux d'élimination du nickel des eaux, ce préambule introduit des données générales en précisant la présence du nickel dans l'environnement, le sol et les milieux aqueux sa réactivité chimique et sa toxicité.

Dans notre travail, pour éliminer le nickel (II) contenu dans nos rejets industriels, nous avons procédé à une méthode d'électrocoagulation plus détaillée, qui est exposé dans le chapitre (III).

2. Historique

Le nickel a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt (SE) en 1751. Étymologie du nom: vient de l'allemand kupfernickel signifiant cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas. Dans les mines suédoises et allemandes le terme « nickel » désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence du dérivé du cuivre [23].

3. Définition

Le nickel peut se présenter sous la forme massive d'un métal blanc-bleuâtre, brillant, malléable et ductile ou sous la forme d'une poudre grise « nickel chimique ». Il fait partie du groupe du fer, On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Le nickel occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71 g/mole, il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stable : Ni^{58} (68,85%) des atomes ; Ni^{60} (26,10%) ; Ni^{61} (1,15%) ; Ni^{62} (3,60%) ; Ni^{64} (0,90%) et 7 isotopes radioactifs identifiés [24]. Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre.

4. Principaux composés du Ni

- Nickel tétracarbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$): liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de nickel pur;
- Monoxyde de nickel (NiO): poudre grise verte insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres et pour la fabrication de catalyseurs au Ni pour les processus d'hydrogénation et d'oxydation;
- Dichlorure de nickel (NiCl_2) utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au Ni et pour le nickelage galvanique.

5. Utilisation du nickel

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, le nickel est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81%), d'enduits (nickelage, plaqués, 11%), de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques.

7. Réactivité chimique du nickel dans l'environnement

7.1. Etat d'oxydation

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydenté, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé. Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au 4. Il faut toute fois noter que les états d'oxydation -1 et -2 ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré 2 [25].

Le nickel se complexe avec les ligands inorganiques dissous ; chlorure, hydroxyde et carbonate. En présence du soufre en milieu aqueux anaérobie, du sulfate de nickel se forme, ce qui limite sa solubilité [26].

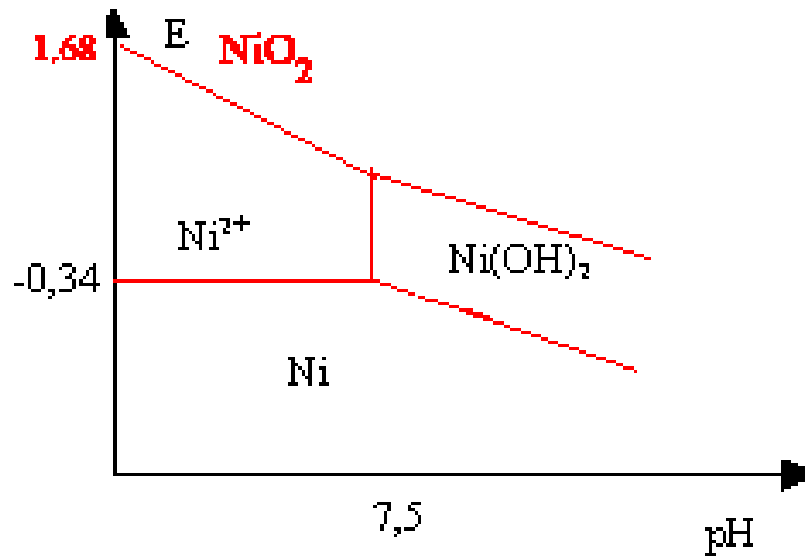


Figure II-1 Diagramme potentiel- PH du nickel (solution 10^{-3} mol /l)

8. Le nickel dans l'environnement : une contamination préoccupante

8. 1. Présence du nickel dans l'environnement

Le nickel émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques l'est principalement sous forme d'aérosols, ce qui couvre une très large gamme de taille de particules : $5,4 \mu\text{m}$ seraient le diamètre moyen des particules d'origine anthropique contenant du nickel [27].

Les émissions de centrales électriques sont associées à des particules de plus petite taille que celles émises par des fonderies. Les particules contenant du nickel peuvent atteindre des demi-vies de l'ordre d'une semaine à un mois [28]. Des données de terrain confirment que le nickel peut être transporté via le compartiment atmosphérique sur de très longues distances.

La nature du nickel présent dans des particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules [29]. Ainsi, les émissions de nickel issues de la combustion d'huiles se présentent principalement sous forme de sulfates. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contiennent majoritairement du nickel sous forme d'oxydes complexes de fer.

L'extraction minière et la fonte du minerai de latérite émettent dans l'atmosphère des silicates de nickel et des oxydes fer-nickel. Le raffinage des mattes conduit à des émissions de nickel métallique et de sulfure de nickel.

8.2. Présence du nickel dans les milieux aqueux

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni^{2+} . La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de Ni qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique.

8.3. La présence du nickel dans le sol

Bien plus que la teneur totale, la spéciation et l'état physico-chimique du nickel sont des paramètres essentiels à considérer afin d'évaluer son comportement dans l'environnement et en particulier sa biodisponibilité. Ainsi, le nickel incorporé dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte. Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier NiOH^+ , sont adsorbées. la surface d'oxydes amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse [30], et dans une moindre mesure à la surface de minéraux argileux.

La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés adsorbants du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Si le pH est le paramètre influençant le plus la mobilisation du nickel dans les sols, il faut également tenir compte de la concentration en sulfates (qui réduisent l'adsorption du nickel par complexation) et de la surface spécifique des oxydes de fer présents dans le sol. [31]

La présence de cations tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} entraîne également une diminution de l'adsorption du nickel sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition.

Tableau II-1 : Concentrations du nickel [32-36]

Milieu	Concentration
Air	< 3 ng/m ³ (1) (2)
-eau douce de surface	<10 µg/L (1) (3)
-eau de mer	<0,5 µg/L (2)
-eau de pluie	<1 µg/L (2)
Sols	<20 mg/kg (4)
Sédiments	<20 mg/kg (2)

9. Toxicité du nickel chez l'homme

9.1. Introduction

Le nickel est connu depuis longtemps comme l'allergène le plus courant pour la peau. Une étude de 1979 indique que la prévalence de la sensibilisation au nickel dans la population générale est élevée, 9 % chez la femme et 1 % environ chez l'homme. La sensibilisation est le plus souvent due au contact journalier avec des objets usuels (bijoux, boutons, pièces de monnaie, ustensiles divers...). 20 % des allergies seraient liées à la seule exposition professionnelle. 40 à 50 % des personnes sensibilisées au nickel développent, par contact répété avec le métal et ses composés, des dermatoses eczématiformes récidivantes [37].

L'inhalation de sels de nickel a provoqué des cas d'asthme, associés ou non à des rhinites et des urticaires. Ces pathologies surviennent parfois chez des sujets présentant un eczéma. Les expositions au nickel ou ses oxydes sont rarement en cause ; on retrouve ces réactions dans le traitement de surface par nickelage électrolytique. Les crises, pouvant apparaître dans les minutes qui suivent l'exposition ou bien après plusieurs heures, n'ont pas de caractéristiques particulières. Dans certaines opérations, il faut noter l'exposition à d'autres allergènes respiratoires comme le chrome ou le cobalt [38].

9.2. Toxicologie aiguë

Le composé du nickel ayant la plus forte toxicité aiguë est le tétracarbonylnickel [39]. Il possède un fort potentiel allergène et mutagène [40]. Les concentrations dans l'air étaient supérieures à 50 mg de tétracarbonylnickel/m³, avec des périodes d'exposition variant de 30 minutes à plus de 2 heures.

La toxicité aiguë se décompose en deux phases : immédiate et retardée. La symptomatologie immédiate se manifeste par des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et de l'irritabilité. Elle est suivie d'une période asymptomatique avant le début de la phase retardée. Celle-ci est essentiellement pulmonaire avec des douleurs constrictives dans la poitrine, une toux sèche, une dyspnée, une cyanose, des symptômes gastro-intestinaux occasionnels, une sudation, des perturbations visuelles et une débilité.

Un décès par syndrome de détresse respiratoire a été observé chez une personne qui pulvérisait du nickel lors d'un procédé de soudure sans porter d'équipement de protection [41]. La mort est survenue 13 jours après l'exposition de 90 minutes. Une concentration estimée de nickel métallique de 382 mg /m³ (taille des particules inférieure à 1,4 µm). Le décès d'un enfant de 2 ans a été observé après ingestion accidentelle de 570 mg de nickel/kg (sous forme de sulfate de nickel). Un arrêt cardiaque est survenu 4 heures après l'ingestion et l'enfant est décédé 8 heures après l'exposition [42].

9.3. Toxicologie chronique

Les effets chroniques respiratoires du nickel ont été largement étudiés, certaines études indiquent un excès de bronchites chroniques ou de perturbations des fonctions respiratoires. Toutefois, les salariés étaient toujours exposés à plusieurs polluants (comme dans le soudage) et il n'est pas possible d'incriminer seulement le nickel métal ou ses oxydes dans l'origine de ces pathologies [43].

La dermatite de contact, qui résulte d'une exposition cutanée au nickel, est l'effet le plus fréquent dans la population générale. L'administration de nickel par voie orale peut entraîner une désensibilisation des individus à ce contact. Des travailleurs exposés à des

composés solubles du nickel ont montré une élévation des taux de protéines dans les urines, résultant d'un dysfonctionnement rénal.

Tableau II-2 : Effets systématiques de nickel chez l'homme et l'animal

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	secondaire
	Inhalation	20 à 35 %		Poumon	Thyroïde, surrénales, reins
Nickel	Ingestion	0,7 à 27 % ¹	0,01% à 33,8 % 2	Reins	Foie, cœur, poumons
	Cutanée	ND	ND		

1 : pour le sulfate de nickel administré respectivement par la nourriture et dans l'eau,

2 : selon la forme chimique du nickel,

ND : non disponible.

Les études chez l'homme (et l'animal) indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation. Une augmentation de l'incidence des décès par pathologie respiratoire a été trouvée chez des travailleurs exposés chroniquement à des concentrations supérieures à 0,04 mg de nickel/m³, sous forme de monoxyde ou de méta[44]. Les effets respiratoires étaient de type bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale.

9.3.2. Effet cancérigène

9.3.2.1. Classification

Le dioxyde de nickel, le sous sulfure de nickel, le monoxyde de nickel, le sulfure de nickel et le trioxyde de di-nickel [38], sont classés dans la catégorie 1 (substances que l'on sait être cancérogène pour l'homme).

Le nickel [45], le carbonate de nickel, le tétracarboynickel, le dihydroxyde de nickel et le sulfate de nickel [48].Sont classés dans la catégorie 3 (substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles). [46]

Les composés du nickel sont classés dans le groupe 1 (cancérigène pour l'homme).

Le nickel métallique est classé dans le groupe 2B (probablement cancérigène pour l'homme).[47][39].

Le sous sulfure de nickel et les poussières de raffinerie de nickel sont classés dans la classe A (substances cancérigènes pour l'homme) [48].

Le tétracarboynickel est classé dans la classe B2 (substances probablement cancérigènes pour l'homme).[49].

9.3.2.2. Etudes principales

L'analyse de la majorité des études épidémiologiques [50], a montré que les cancers du poumon et du nez sont principalement liés à des expositions à des composés peu solubles du nickel pour des concentrations supérieures à 10 mg de nickel/m³.

Une incidence plus élevée des cancers du poumon et du nez a été observée chez des travailleurs exposés à la fois à des composés solubles et peu solubles du nickel, en comparaison avec ceux exposés uniquement à des composés peu solubles. Un effet des composés solubles ou une interaction entre les composés solubles et peu solubles peut être envisagée [51].

❖ Procédure expérimentale

L'objectif de notre travail est d'étudier l'influence de différents paramètres sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation appliqué à l'élimination du nickel (Ni^{2+}). Nous avons fait une application sur un rejet industriel de l'entreprise ENIEM C.A.M Oued Aissi.

1. Caractéristiques initiales de l'échantillon

Caractéristiques de l'effluent	valeur
$[\text{Ni}^{2+}]$, mg/l	95
pH	5.07
Conductivité, mS/cm	1.56
DCO, mg O ₂ /l	706
Turbidité, NTU	3.06
MES, mg/l	104
Aspect	Verdâtre

Pour suivre l'évolution du traitement, des échantillons de 20ml ont été prélevés à des intervalles réguliers puis filtrés avec du papier filtre (0,45 μ) pour éliminer la boue formée pendant l'électrolyse. Les techniques analytiques utilisées lors de cette étude ont déjà été décrites précédemment. Afin d'éviter le phénomène de passivation des électrodes, la cellule électrochimique est entièrement nettoyée après chaque expérience, au moyen de détergent et d'acétone, tel que décrit par Kobya et coll. (2003) [87]. Avant et après chaque expérience les électrodes, préalablement nettoyées et séchées, sont pesées. Les expériences sont effectuées à température ambiante, soit 25°C environ.

Les paramètres retenus sont :

- ✓ La densité de courant,
- ✓ La salinité,
- ✓ Le pH initial de la solution,
- ✓ La concentration initiale de la solution
- ✓ La distance inter-électrodes,
- ✓ Le nombre d'électrodes,
- ✓ Le matériau d'électrodes.

1. Influence de la densité de courant

Dans tous les processus électrochimiques, la densité de courant est le paramètre le plus important pour contrôler le taux d'un réacteur [88]. Il est bien connu que la densité de courant détermine le taux de production de coagulant, ajuste également la production des bulles d'hydrogène et par conséquent affecte la croissance des floccs [89].

Pour étudier l'effet de la densité de courant \mathbf{J} sur l'efficacité d'élimination de nickel, une unité d'EC en mode batch a été utilisée en variant diverses densités de courant ($50\text{A}/\text{m}^2$, $100\text{A}/\text{m}^2$, $150\text{A}/\text{m}^2$, $200\text{A}/\text{m}^2$) à une concentration initiale fixe de $95\text{ mg}/\text{l}$, PH initial 7, la distance entre électrode 1cm , avec un nombre d'électrode 4

La densité de courant est définie comme étant le rapport de l'intensité de courant \mathbf{I} (Ampère) sur la surface active des électrodes \mathbf{A} (mètre carré).

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{A}}$$

Lorsque la densité de courant ou le potentiel électrique augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. On outre, cette augmentation a permis un traitement plus rapide et une élimination efficace de polluant par flottation [90].

La figure (II-1) représente les résultats expérimentaux d'élimination de Ni^{2+} , en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant. On constate que l'élimination de Ni^{2+} augmente rapidement en fonction de la densité de courant.

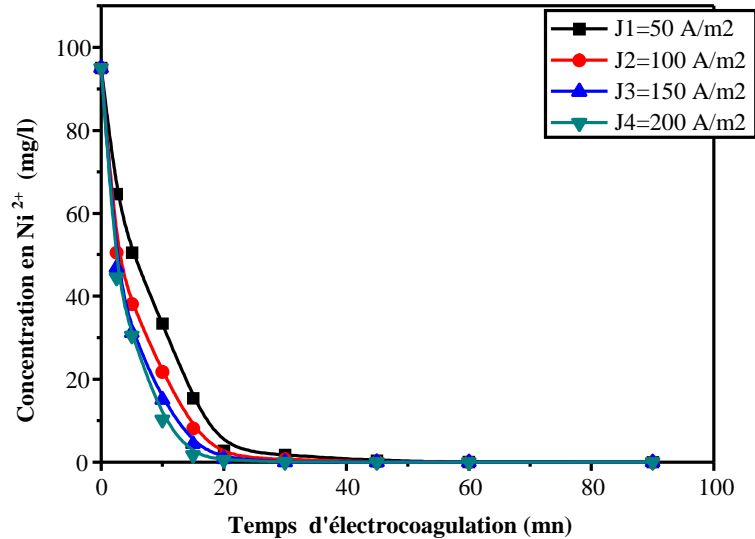


Figure (I-1): Effet de la densité de courant sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+} .

$[\text{Ni}^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $k = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $\text{pH}=7$, $d_{\text{int}} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes.

Nous avons aussi étudié l'efficacité d'abattement de la pollution organique pour différentes densités de courant variant de 50 à 200 A /m² avec l'électrode d'aluminium, nous constatons que la DCO diminue au cours du traitement. Plus la densité de courant est élevée, plus cette réduction est rapide et importante.

La figure suivante montre l'évolution de la DCO de l'effluent au cours de traitement.

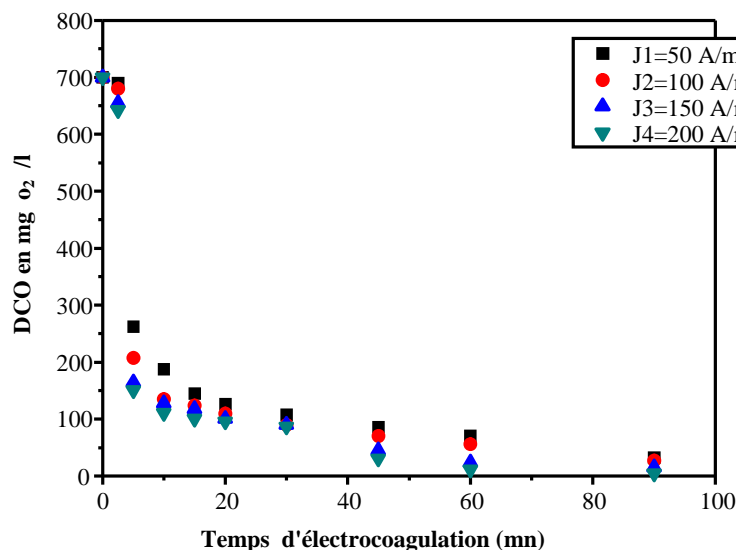


Figure (II- 2) : Evolution de la DCO en fonction du temps du d'électrocoagulation.
 $[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $k = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $pH=7$, $d_{int} = 1\text{cm}$, $n = 4$ électrodes.

✓ Evolution du potentiel

La valeur du potentiel au cours d'électrocoagulation dépend de l'intensité du courant, du matériau d'électrode et de l'effluent à traité. Si la conductivité de l'effluent augmente et qu'il n'y a pas de dépôt sur la surface des électrodes qui empêcherait le passage du courant, la tension diminue pour un courant constant.

D'après La figure (II-3) nous remarquons que la tension évolue très peu pour des faibles valeurs de densité de courant. Par contre à des densités de courant plus élevées, nous pouvons noter une petite diminution de la tension dans le temps. Ce qui peut s'expliquer par l'augmentation légère de la conductivité au cours du temps d'électrocoagulation.

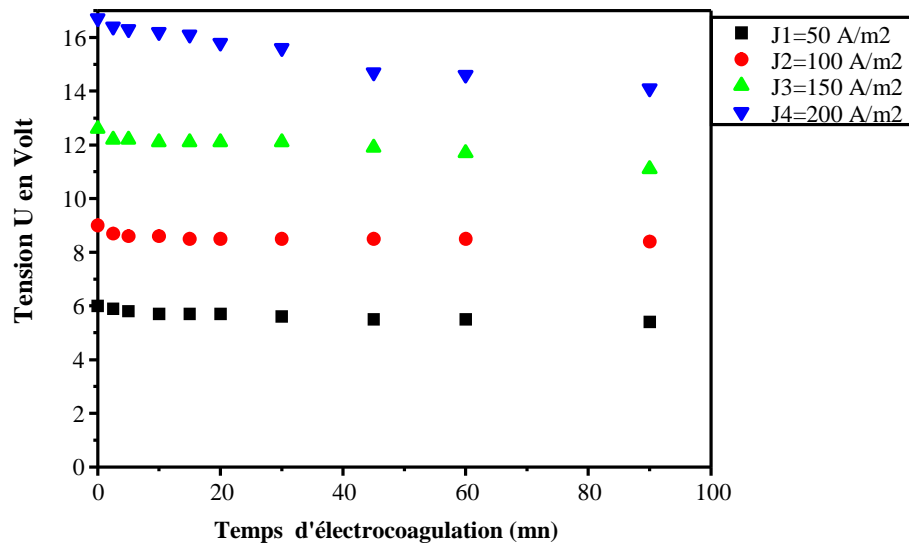


Figure (II-3) : Evolution de la tension au cours du traitement.

$[Ni^{2+}] = 95\text{mg/l}$, $pH = 7$, $d_{int} = 1\text{cm}$, $n = 4$ électrodes.

✓ Etude de l'énergie consommée en fonction de la densité de courant :

D'après les résultats obtenus, nous pouvons noter que l'augmentation de la densité de courant diminue le temps nécessaire pour atteindre une bonne élimination de nickel. Tandis que la consommation d'énergie augmente proportionnellement à J^2 . D'autre part une densité

de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction (Mollah et coll.) [91], donc une consommation élevée de l'énergie par effet joule. Ces tendances ont été confirmées expérimentalement sur la figure (II-4).

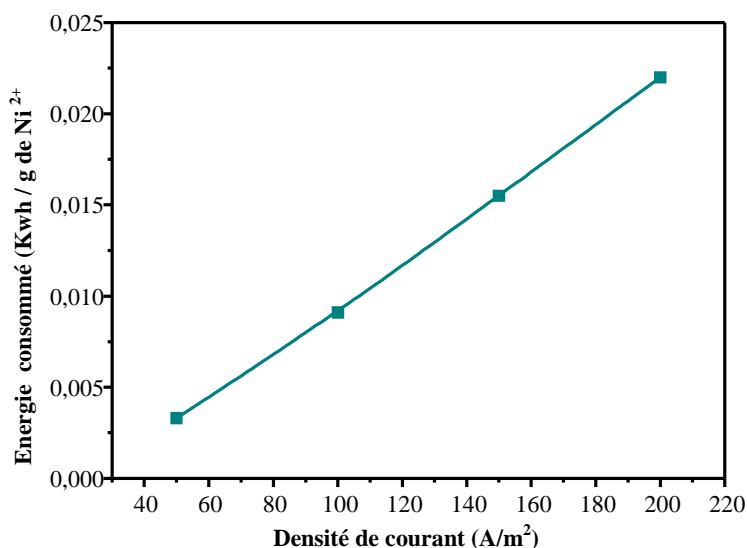


Figure (II-4): Influence de la densité de courant J sur l'énergie spécifique (W) consommée pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.

$$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}, k = 2,81 \text{ ms/cm}^2, \text{pH}=7, d_{int} = 1\text{cm}, n = 4 \text{ électrodes.}$$

2. Influence de la salinité

Afin d'augmenter la conductivité de l'effluent à traiter dans le procédé d'électrocoagulation, il peut être souhaitable d'ajouter un électrolyte type KCL ce qui provoque une diminution de la tension U entre les électrodes pour une densité du courant constante [92-95].

En effet les ions chlorures empêchent la formation d'un dépôt de précipité de carbonate sur la surface des électrodes [96]. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait donc diminuer.

L'influence de la salinité sur l'efficacité d'élimination du Ni^{2+} est représentée sur la figure (II-5) et montre que cette dernière augmente avec l'augmentation de la quantité de sel dissoute.

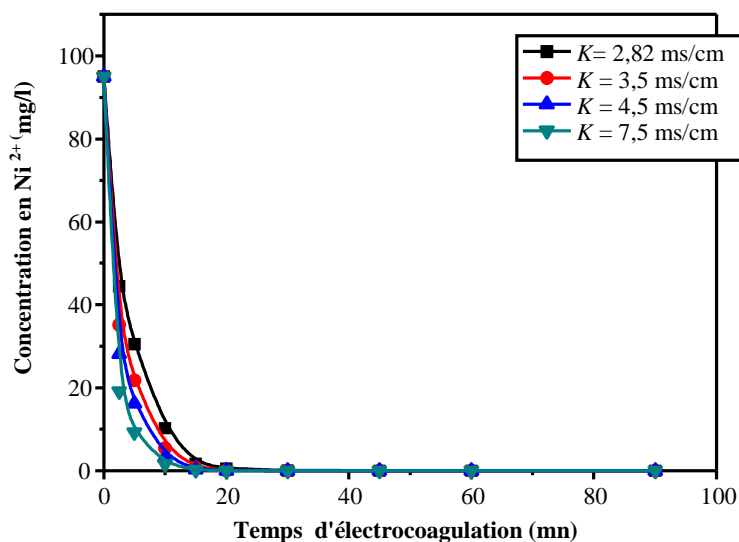


Figure (II-5) : Effet de la salinité sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+} .
 $[Ni^{2+}] = 95$ mg/l, $pH=7$, $I= 1,86$ A, $d_{int} = 1$ cm, $n = 4$ électrodes.

✓ Etude de l'énergie consommée en fonction de la conductivité

Il a été suggéré que l'ajout d'un sel est rentable en terme de consommation d'énergie (Figure II-6), mais en revanche nous avons remarqué qu'une augmentation importante de la conductivité (supérieure à 2.81mS/cm) une surconsommation de l'aluminium des électrodes par corrosion [97].pour cela nous avons préféré de travailler à une conductivité ($k = 2.81$ ms/cm) qui nous semble optimale en terme de consommation d'énergie ainsi qu'en terme de la prévention de la dissolution rapide des électrodes.

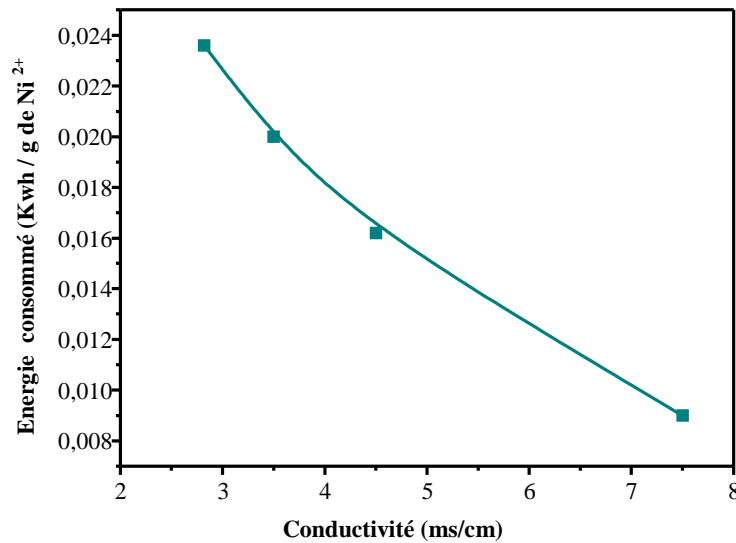


Figure (II-6) : Influence de la conductivité k sur l'énergie spécifique (W) consommée pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.

$$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}, \text{pH}=7, I= 1,86 \text{ A}, d_{int} = 1\text{cm}, n = 4 \text{ électrodes.}$$

3. Influence du pH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les performances de l'électrocoagulation [91][97][98]. Selon le diagramme de Ni²⁺- Pourbaix la précipitation du nickel sous forme d'hydroxyde Ni(OH)₂ s'effectue à partir du pH neutre .

Dans notre cas, l'influence du pH initial sur l'élimination de nickel Ni²⁺ et sur l'abattement de DCO est illustrée par les figures (II-7-8-9-10).

Pour une densité de courant 200A /m², une distance entre les électrodes 1 cm et une conductivité initiale 2.81 mS /cm. Un optimum de pH a été trouvé aux alentours de 7 (figures 7-9) bien qu'une légère différence soit notée entre les maximums d'abattement de DCO. Soulignons cependant que le pH change au cours d'électrocoagulation, comme mentionné dans quelques articles [91],[97],[98]. Ces auteurs précisent que cette évolution dépend du pH initial et des capacités tampons de la solution, en raison de la production et la consommation des ions OH⁻ au cours de l'électrocoagulation, ce qui, permet d'éviter une variation brusque du pH de la solution (figure 10). Le pH est progressivement tamponné à une

valeur de 7 en fonction du temps .Lorsque la valeur du pH initial est au dessus de cette valeur, le pH diminue au cours de l'électrocoagulation et inversement à pH initial acide

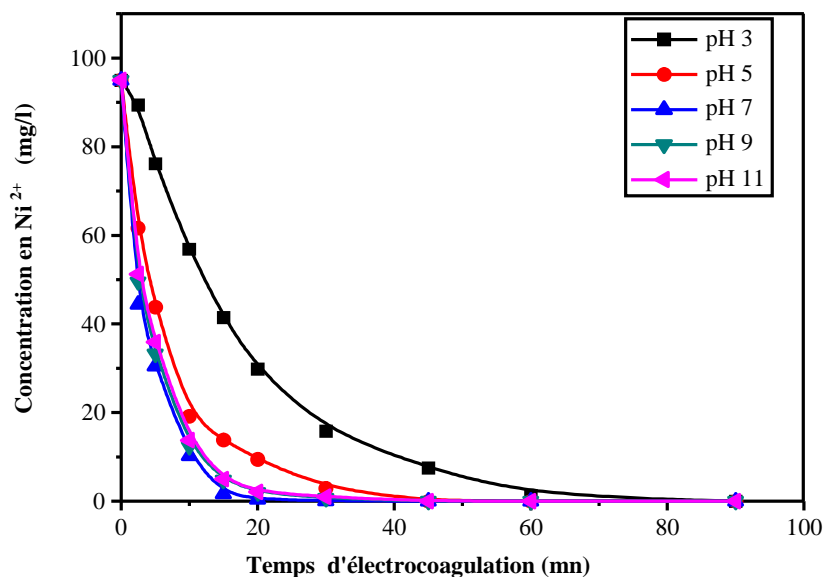


Figure (II-7) : Effet du pH sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+}
 $[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $k = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $I = 1,86 \text{ A}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes.

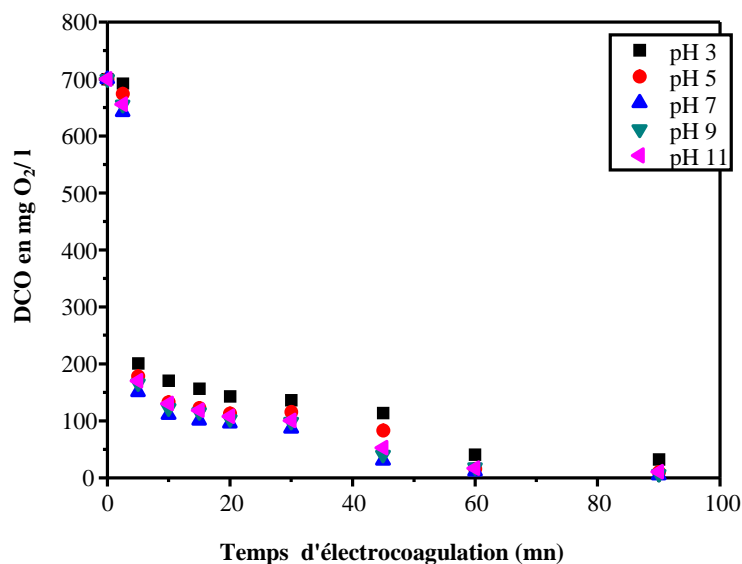


Figure (II-8) : Evolution de la DCO de l'effluent au cours du traitement
 $[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $k = 2,81 \text{ mS/cm}$, $pH \text{ initial} = 7$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$.

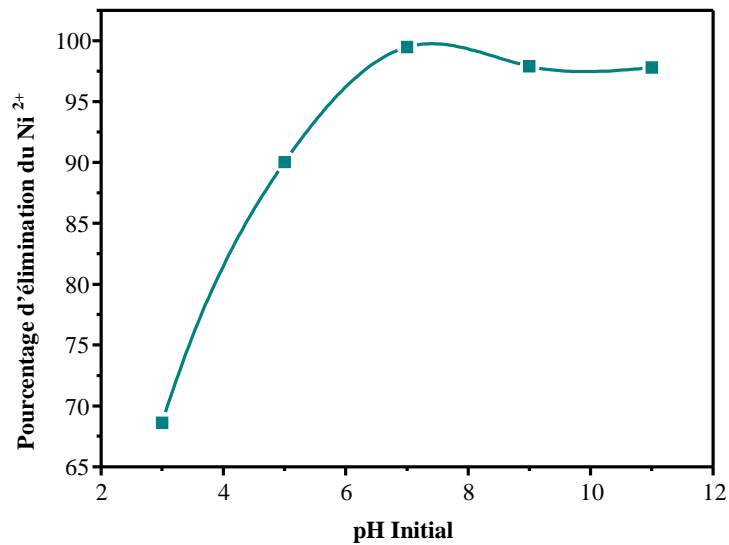


Figure (II-9) : Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination du nickel :

$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, temps de séjour $t = 90 \text{ min}$, conductivité $k = 2.81 \text{ mS/cm}$.

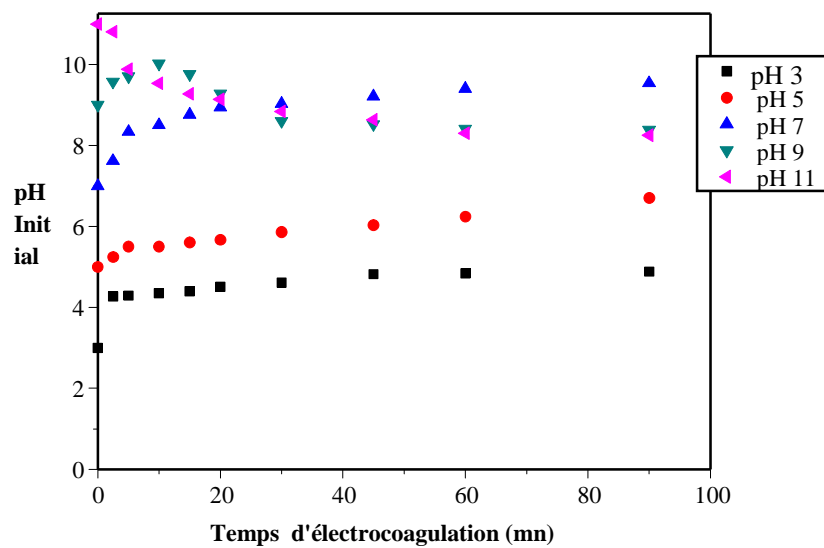


Figure (II-10) : Evolution du pH au cours du traitement

$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes, $k = 2.81 \text{ mS/cm}$.

✓ Energie consommée en fonction du pH

A pH variant entre 7 et 11, nous remarquons que l'efficacité d'abattement du nickel se fait plus rapidement en conséquence l'énergie consommée est plus faible.

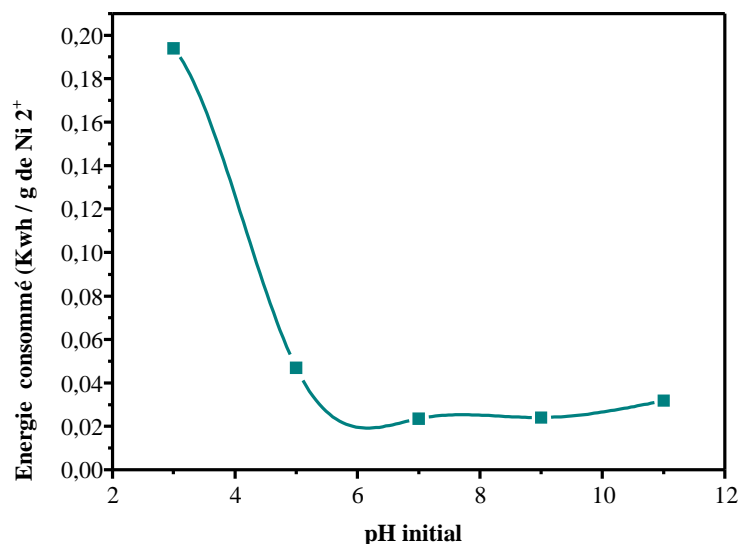


Figure (II-11) : Influence du pH initial sur l'énergie spécifique (W) consommée pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.

$$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}, k = 2,81 \text{ ms/cm}^2, I = 1,86 \text{ A}, d_{int} = 1 \text{ cm}, n = 4 \text{ électrodes.}$$

4. Influence de la concentration initiale de la solution

Pour évaluer l'effet de la concentration initiale du nickel sur l'efficacité du procédé, trois rejets de différentes concentration ont été récupérés (95, 160,240 mg /l).

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure (II-12).

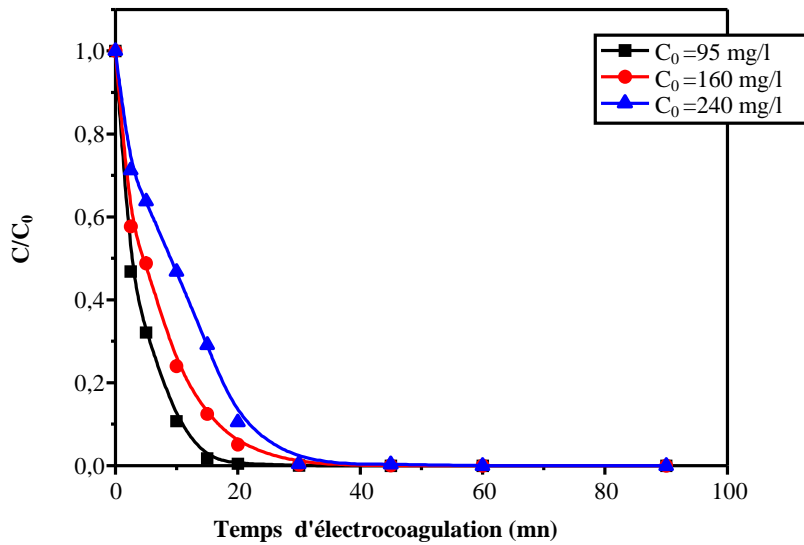


Figure (II-12) : Effet de la teneur initiale en nickel sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+}
 $k = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $pH=7$, $I = 1,86 \text{ A}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes.

Nous remarquons que l'efficacité d'élimination est importante pour les faibles concentrations, alors que pour des concentrations élevées cette dernière est moins importante et nécessite un temps d'électrocoagulation élevé, en raison de l'insuffisance en ions hydroxydes et en ions métalliques produits par les électrodes.

✓ Etude de l'énergie consommée en fonction de la teneur initiale en Ni^{2+}

Après avoir étudié l'effet de la concentration initiale sur l'énergie consommée et l'efficacité d'élimination du Ni^{2+} qui est représenté sur la figure (II-13), il apparaît que l'énergie consommée diminue en fonction de la concentration initiale de nickel. Ce comportement s'explique par le fait que la présence du nickel en excès favorise la formation des floccs, ceci mène à faciliter son élimination.

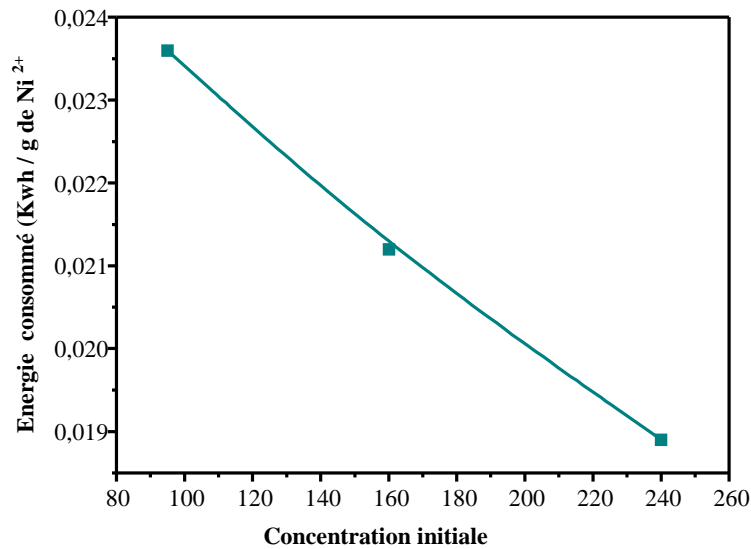


Figure II-13 : Influence de la concentration initiale C_0 sur l'énergie spécifique (W) consommée pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.
 $k = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $\text{pH} = 7$, $I = 1,86 \text{ A}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes.

5. Influence de la distance inter-électrodes

L'étude de l'influence de la distance inter-électrode sur l'efficacité d'élimination du nickel nous a permis de trouver les résultats qui sont reportés sur la figure (II-14). Nous remarquons que malgré l'allure des deux courbes qui est sensiblement la même, les résultats sont beaucoup plus meilleurs pour une distance de 1cm.

En effet plus la distance inter-électrode est grande plus la résistance de la solution est grande selon l'équation $R_s = \frac{d}{A \cdot \kappa}$, (R_s : la résistance ohmique de l'électrolyte ; d : distance entre les électrodes (cm) ; A : surface active de l'électrode (cm^2) ; κ : conductivité de la solution ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), alors pour une même intensité de courant entre électrodes, la tension augmente, donc pour maintenir une même efficacité nous devons travailler à tension élevée.

Par conséquent, on a intérêt à travailler avec de petites distances afin de minimiser la consommation d'énergie. Néanmoins, une faible distance peut gêner le transport et la suspension des particules solides [99].

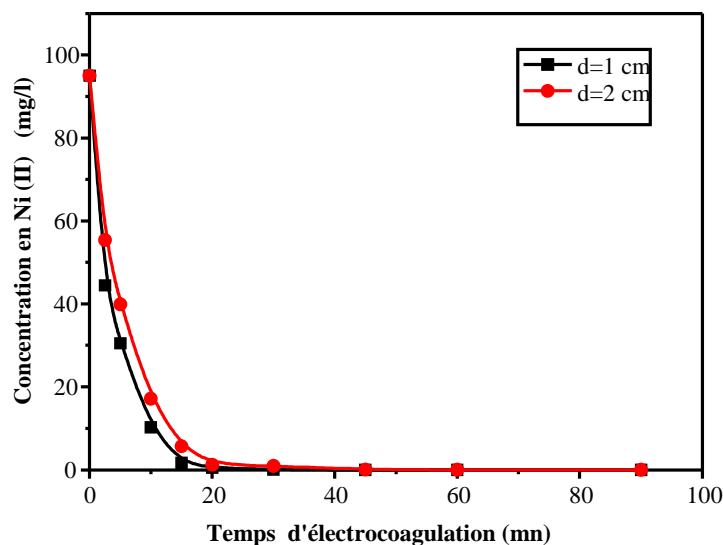


Figure (II-14) : Effet de la distance inter-électrodes sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+}
 $[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $K = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $pH=7$, $I= 1,86 \text{ A}$, $n = 4 \text{ électrodes}$.

6. Influence du nombre d'électrodes

Nous savons que l'efficacité de l'électrocoagulation est fortement liée à la dissolution des électrodes qui produit une grande quantité d'ions métalliques [100], [106], ce qui est favorisé par une augmentation de nombre de plaques qui offre une surface de travail importante. Mais il est préférable de ne pas augmenter indéfiniment le nombre de plaques au risque d'avoir une chute ohmique importante.

Les résultats que nous avons obtenus (figure II-15) sont conformes à ces hypothèses, en effet nous constatons que pour un nombre d'électrodes plus élevé (4, 5, 6 plaques) l'abattement est beaucoup plus rapide, 20 à 30 minutes pour atteindre 90% d'abattement, alors que 45 à 60 minutes sont nécessaires pour un même rendement dans le cas où le nombre d'électrodes est de 2 ou 3 plaques.

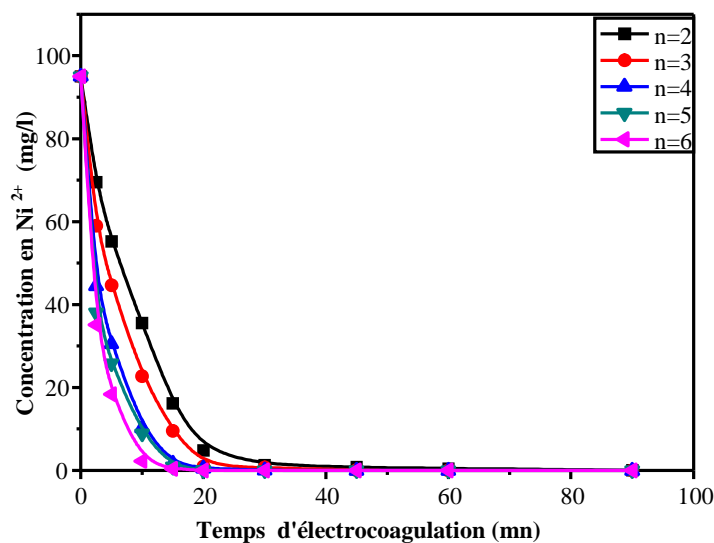


Figure (II-15) : Effet du nombre d'électrodes sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+} .

$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, $K = 2,81 \text{ ms/cm}^2$, $pH=7$, $I= 1,86A$, $d_{int} = 1\text{cm}$.

D'après les résultats Figure (II-16) nous remarquons que le fait d'augmenter le nombre d'électrodes de 4 à 6 n'apporte pas une sensible amélioration à la cinétique d'électrocoagulation.

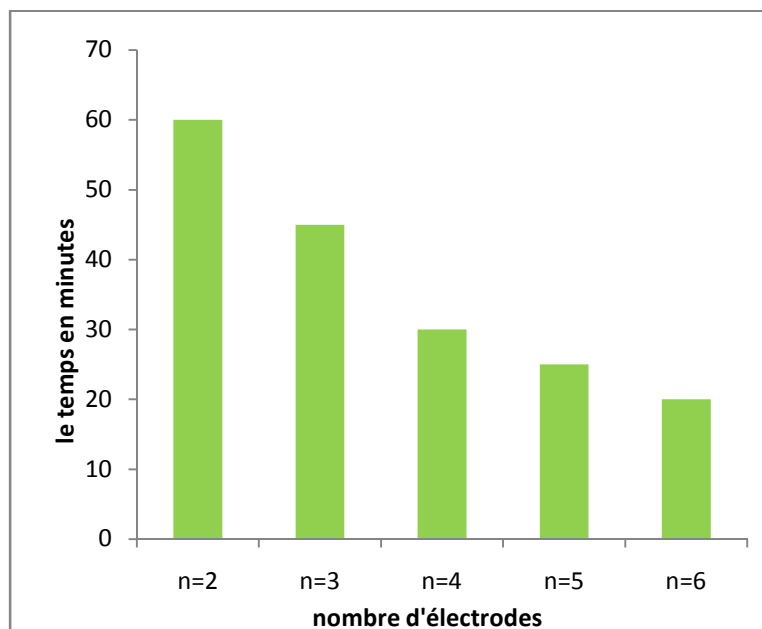


Figure (II-16) : Temps nécessaire pour une élimination de 90% de Ni^{2+} en fonction du nombre d'électrodes

$[Ni^{2+}] = 95 \text{ mg/l}$, t , $K = 2.81 \text{ mS/cm}$, $pH \text{ initial} = 7$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$

7. Effet du matériau d'électrode sur la cinétique d'électrocoagulation

Afin d'illustrer l'influence du matériau d'électrodes, nous avons effectué une étude comparative entre les électrodes d'aluminium et le fer. D'après les résultats consignés sur la figure (II-17), nous constatons que les résultats obtenus avec les électrodes de d'aluminium sont meilleurs que ceux obtenus dans le cas de fer. En effet pour éliminer 90 % de Ni^{2+} , seulement 9 minutes sont nécessaires pour les électrodes d'aluminium, alors qu'il en faut 14 minutes dans le cas de fer (Figure II-18).

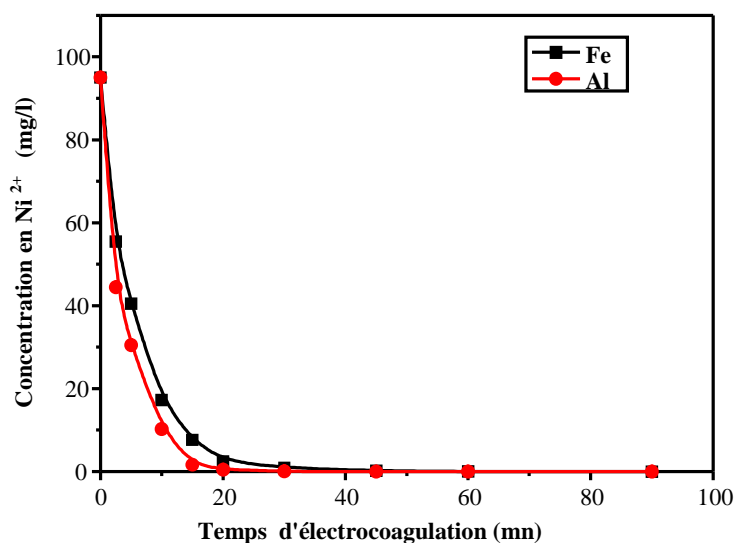


Figure (II -17) : Graphe comparatif des Effet de la teneur initiale en nickel sur la cinétique d'électrocoagulation du Ni^{2+} pour les deux matériaux d'électrodes.

$$K = 2,81 \text{ ms/cm}^2, \text{pH}=7, I= 1,86 \text{ A}, d_{int} = 1\text{cm}, n = 4 \text{ électrodes}$$

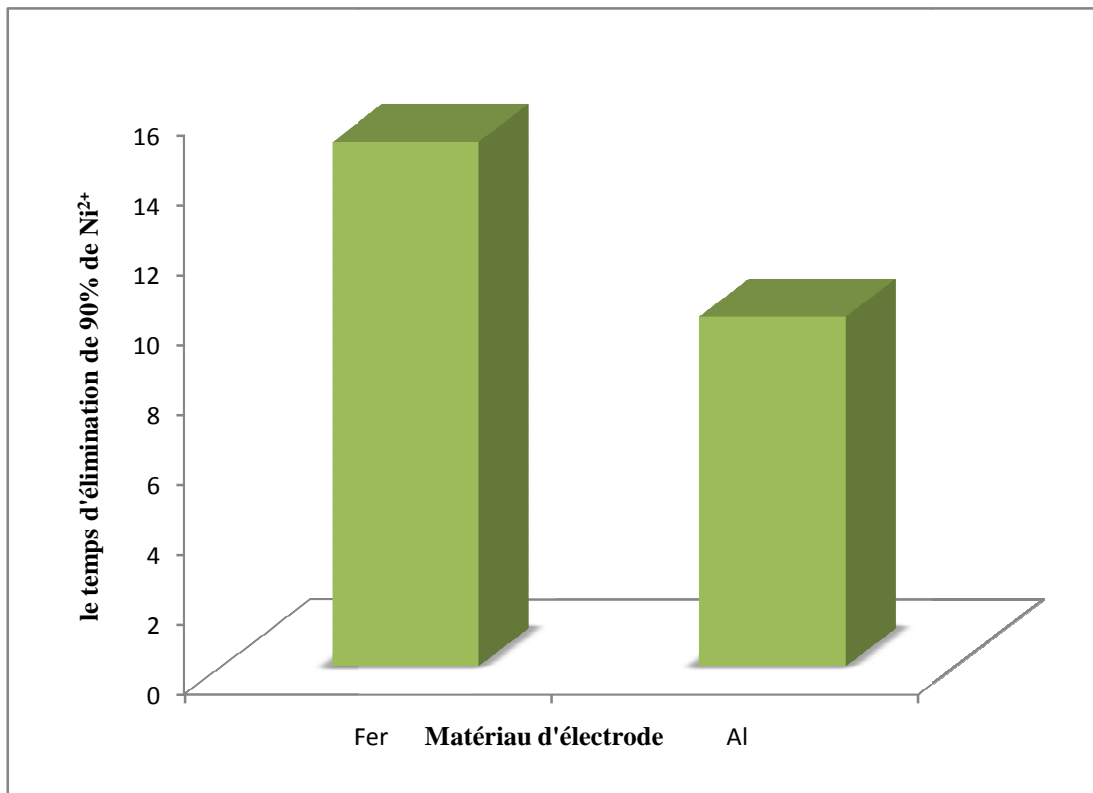


Figure (II-18) : Temps nécessaire pour une élimination de 90% de Ni²⁺ pour les deux matériaux d'électrodes [Ni²⁺] = 95 mg/l, $K = 2,82 \text{ ms/cm}^2$, $I = 1,86 \text{ A}$, $d_{int} = 1 \text{ cm}$, $n = 4$ électrodes, $\text{pH} = 7$.

Références bibliographiques :

- [1] R.W. Peters, T.J. Walker, J.E. Eriksen, T.K. Cheng, Y. Ku, W.M. Lee, Wastewater treatment-physical and chemical methods, J. Water Pollut.Control Fed., 57, 503–517(1985).
- [2] T.H. Kim, C. Park, E.-B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, Desalination, 150,165–175 (2002).
- [3] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J. Hazard. Mater., 114,199–210 (2004).
- [4] J.M Andre, « Recherche en écotoxicologie marine sur la contamination des Delphinidés par les micropolluants. Métaux traces et composés organochlorés », Thèse de Doctorat, Université de bordeaux 1, 1988.
- [5] Leygonie R, « les métaux lourds dans l’air, sources, émission, mesure, effets. Pollution atmosphérique », 1993, juil. Sep, 63-70.
- [6] Ramade., « Ecotoxicology- Masson », Paris1977.
- [7] Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options. T. R. Sreekrishnan et R. D. Tyagi. (1994).
- [8] G.W Brayen, “pollution due to heavy metals and their compounds. Marine Ecology”, Kinne O. 1984, Ed., 5, chap.3, John Wiley & Sons Ltd, New-York, 1289- 1431.
- [9] M.G.Hickey et J.A.kittrick, J.Environ. Qual., 1984, 13(3), 372-376.
- [10] Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options. T. R. Sreekrishnan et R. D. Tyagi. (1994).
- [11] W.Kompf, E.Shmit Verlag, Berlin, (1983), BIEE-FELD, 1934.
- [12] WEI I.W., BASU S., 1990. Role of Solid- Liquid Separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans "44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue) », Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 631-636.
- [13] MCFADDEN F., BENEFIELD L, REED R.B., 1985. Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for precipitation and coprecipitation. Dans "40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 417-429.
- [14] PATTERSON J.W., 1988. Effect of metal treatment and recovery; Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.

- [15] BROOKS C.S., 1986. Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, 38, pp.50-57.
- [16] Bailey S.E., T. J. Olin, R.M. Bricka et D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* (1999), 33(11), 2469-2479.
- [17] BRIERLEY CL., 1990. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters.
- [18] HOLAN Z.R., VOLESKY B, PRASETYO I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, 41, 819-825.
- [19] Duyvesteyn S., Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM*, (1998), 50(10), 62-63.
- [20] Vater C., R. Enders, M. Feudel, R. Bolz et M. Jekel, Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser*, (1990), 75, 47-58.
- [21] Inan.H., A.Dimoglo, H.Simisek et M.Karpuzeu (2004) Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep.Purif.Technol.*, 36, 23-31.
- [22] Dean J.G., F.L. Bosqui et K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.* (1972), 6, 518-522. 23- Brooks C.S. Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, (1986), 38, 50-57.
- [23] A .Buch, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide- liquide du nickel(2) par la 2- éthylhexanaloxime et un mélange de 2 éthylhexanaloxime et d'acide di-2-(éthylhexyl) phosphorique. Thèse de doctorat de l'université Paris 6 spécialité chimie analytique.)
- [24] Paul Pascal, (1963), Nouveau traité de chimie minérale .
- [25] Nickel-Nickel alloys-Nickel compounds. In: Seidel A (ed) - Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 5th ed. Vol. 17. New York: J Wiley Interscience; 2006 : 88-132.
- [26] Pichard A - Nickel et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Verneuil en Halatte: INERIS; 2006 : 71 p.
- [27] Robert C - CRC Handbook of Chemistry and Physics; 1988.
- [28] Nickel, elemental. In: HSDB. NLM, 2005 (<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>).
- [29] Nickel Monoxide. In: HSDB. NLM, 2003 (<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>).
- [30] Pascal P - Nouveau traité de chimie minérale. Vol. 17. Paris: Masson et Compagnie; 1963 : 535-759.

- [31] Nickel Monoxide (NiO) - Nickel Sesquioxide (Ni₂O₃). In: Budavari S (ed). The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th ed, Whitehouse station, NJ: Merck and Co. Inc, 2001: 1167.
- [32] Nickel - Sax NI, Lewis RJ - Hawley's Condensed chemical dictionary, 14th ed. New York: John Wiley and Sons; 2001: 782-784.
- [33] Toxicological Profile for Nickel. ATSDR, August 2005 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html>).
- [34] Oxyde de nickel (NiO). Fiche IPCS.ICSC 0926, 2000 (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0926.html>).
- [35] Dioxyde de nickel (NiO₂). Répertoire toxicologique. CSST, 2000 (<http://www.reptox.csst.qc.ca/>).
- [36] Nickel. Draft Risk Assessment Report. European Commission. European Chemicals Bureau; 3rd priority list, November 2005 (<http://ecb.jrc.it>).
- [37] ATSDR (1997) - Toxicological Profiles for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html>.
- [38] HSDB (2003) - Nickel. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [39] INRS (1992) - Fiche toxicologique n. 68 - Nickel et composés minéraux. Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/index_fla.html.
- [40] IUCLID (2000) - Nickel. International Uniform Chemical Information Database, European Commission ISPRA. CD-ROM.
- [41] Kirk-Othmer (1981) - Matches to N-Nitrosamines. Encyclopedia of Chemical Technology. New- York, John Wiley and Sons. 3rd Ed, vol 15, p 788.
- [42] Ullmann (1991) - Nickel. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH. 5th Ed, p 159.
- [43] Prager J.C. (1995) - Nickel. Environmental contaminant Reference Databook. Van Nostrand Reinhold, vol 1, pp. 865, 867, 868.
- [44] Lide D.R. (2003) - Handbook of chemistry and physics. New York, CRC Press. 83rd Ed, pp. 4, 71, 72.
- [45] Hertel R.F., Maass T. and Muller V.R. (1991) - Nickel. World Health Organization. Geneva (Switzerland). Environmental Health Criteria, 108.
- [46] Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1992) - Trace elements in soils and plants. London

- (UK), CRC Press. 2nd Ed.
- [47] (McGrath S.P. (1995) - Chromium and nickel. Heavy metals in soils. London (UK), Blackie Academic & Professional. 2nd Ed, pp. chapter 7, pp. 152-178.GGa)
- [48] OMS IPCS (1991) Environmental Health Criteria n. 108 : nickel. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety.<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm> .
- [49] ADEME (1995) Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie. Convention Ademe/INRA - contrat INRA n.22/92.039 - contrat Ademe n.2750007.
- [50] C.Juste, « valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines », Trib. Cebedeau, 1979, 432,461-467.
- [51] Cavelier C, Foussereau J - Allergie de contact aux métaux et à leurs sels. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 57. Documents pour le médecin du travail. Paris: INRS; 1996 : 44 p. (<http://www.dmtprevention.fr>).
- [52] F. Persin et M. Rumeau, le traitement électrochimique des eaux et des effluents, tribune del'eau, 42, 539, 45-56 (1989).
- [53] Ulmanu M, Segarceanu T. et Anger I. (1996) Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbant and ion exchange materials. Dans: Ion axchange Developments and Applications: Proceeding of IEX'96. Greig J. A. (éd.), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Churchill College, Royaume-Uni, (1996), 14,19, 151-159.
- [54] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A.Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, Chem. Eng. Process, (2005), 44, 461–470.
- [55] L'eau et les ateliers de traitement de surfaces - M. Joy de la société d'études et de recherches en traitements de surfaces - Département environnement, Faits marquants (1993).
- [56] Techobonoglous G, schroeder E.D, water Quality, Addison-wesley publishing company,Reading, Masschusetts,(1987).
- [57] Amirtharajah A.,O'Mella C.R,coagulation Processus:Destaabilisation, Mixing, and Flocculation chap 4 dans water qualité and traitement :a handbook of community

water supplies .A.WWA.4e edition ,(1990),269-365.

- [58] Couillard D. et G.Mercier, Precipitations des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. Can. J. Chem. Eng., (1992), 70, 1021-1029.
- [59] Patterson J. W., Effet of metal treatment and recovery. Lewis Publishers Inc., Boca Rton, Floride, (1988). 333-334.
- [60] Brooks C.S. (1991) Metal recovery from industrial wastes. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan. (1991).
- [61] Brooks C.S. Metal recovery from industrial wastes. J. Metals, (1986), 38, 50-57.
- [62] Duyvesteyn S., Some recent developments in ion-exchange resins. JOM, (1998),50(10), 62-63.
- [63] Hayes P.C., Process selection in extractive metallurgy. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie, (1985).
- [64] Vater C., R. Enders, M. Feudel, R. Bolz et M. Jekel, Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. Vom Wasser, (1990), 75, 47-58.
- [65] S.H.Lin,C.T.Shyu and M.C. Sun,Saline wasterwatertreatment by electrochemical method,Water Res.32(4) (1996) 1059-1066.
- [66] J.P.F.Koren and U .Syversen,State of the art electrocoagulation,Filt.Sep . April (1995) 153-156.
- [67] Miquel, L'épuration électrolytique des eaux résiduaires industrielles,Tech.Mod.1(1977) 31-33.
- [68] A. Damien, Electrocoagulation et electrocoagulation, Revue Générale de l'Electricité 3 (1992) 24-27.
- [69] F.Persin et M.Rumeau,le traitement électrochimique des eaux et des effluents,tribune

- de l'eau,42(539)(1989)45-56.
- [70] G.Poteaux,Epuration des eaux residaires par electrolyse,tec.Mod.70(1978) 42-44.
- [71] O.Martell,Specification de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surfaceSoumis aux depots atmospheriques acides : significations pedogenetiques et implications toxicologiques ,these ,Université de Nancy I,p 216 (1990).
- [72] E.V.Cenkin,N.A. Belevstev, Electrochemical treatment of industrial wastewater,Effl.Water Treat.Jour.25(1985) 243-247.
- [73] F.Bichon-Lhermitte,Electrocoagulation et electrofloculation,Electrochimie et Environnement,Journées d'etudes,Ecoles Superieure d'electricité,Gif sur Yvette(1991) 189-193.
- [74] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk, Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater Sep. Purif. Technol., (2006), 51, 404-408.
- [75] A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray, Removal of chromium by electrocoagulation with multiple electrodes : Bipolar and monopolar configurations, Journal Hazardous Materials, (2006), 653-661.
- [76] I. Ayhan Sengil, Mahmut özacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, J. Hazard. Mater., (2006), 137, 1197- 1205.
- [77] A. M. C. Brett, A. M. C. Olivier Brett, J. L. C. Pereira, C. Rebelo. Journal of applied electrochemistry, (1993), 23, 332.
- [78] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie, principe, méthodes et applications". Massonédition, (1983), 78595, 2-225.
- [79] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Ed. Dunnod, Paris, (1999), 502.
- [80] M.F. Pouet, Traitement physico-chimiques associes à aune microfiltration d'eau

usée urbaine.These de doctorat-Université de montpellier II-Sciences et techniques du Languedoc(1994).

- [81] A.H.Essadki,M.Bennajah,B.Gourich,Ch.Vial,,H.Delmas,Electroagulation/elero-flotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, Chem. Eng. Proc. In press April, (2007).
- [82] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk, Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater Sep. Purif.Technol. (2006), 51, 404-408.
- [83] Pourbaix M., ATLAS d'équilibre électrochimique à 25°C, Paris (1963).
electrocoagulation :economical evaluation,chem.Eng.J.128(2007) 155-161.
- [84] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim, A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution, J. Hazard. Mater., (2007) in press.
- [85] H. A. Moreno C., D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Petersonet C. Garcia, Electrochemistry behind electrocoagulation using iron
- [86] S. Aber, A.R. Amani-Ghadim, V. Mirzadjani, Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: modelling of experimental results using artificial neutral network, journal of Hazardous Materials, (2009), 171, 484-490.
electrodes, ECS Transactions, (2007), 6, 1-15.
- [87] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A.Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, Chem. Eng. Process, (2005), 44, 461–470.
- [88] J.Q. Jiang, J.D. Graham, Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of color. Environ. Technol., (1996), 17, 937–950.
- [89] T.H. Kim, C. Park, E.-B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, Desalination, (2002), 150, 165–175.
- [90] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, J. Hazard. Mater.,(2003)100, 163–178.
- [91] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation : economical evaluation, Chem. Eng. J., (2007), 128, 155–161.

- [92] W. Chu, S.M. Tsui, Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system. *Water Res.*, (2002), 36, 3350–3358.
- [93] N. Mammeri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.*, (1998), 32, 1604–1612.
- [94] G. CHARLOT - «*Chimie analytique quantitative*» - Tome 2, p. 453, Masson, 1984.
- [95] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*, (2003) ,100, 163-178.
- [96] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) Science and applications, *J. Hazard. Mater.*, 84, 29–41 (2001).
- [97] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 114,199–210 (2004).
- [98] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, (2004),114, 199–210.
- [99] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) science and applications, *J. Hazard. Mater.*, (2001),84, 29–41.
- [100] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.*, (2006), 129, 116–122.
- [101] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, (2004), 37, 117–125.
- [102] M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, (2006), 132, 183–188.
- [103] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.*, (1998), 32, 1604–1612.
- [104] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by

- electrocoagulation : economical evaluation, Chem. Eng. J., (2007), 128, 155–161.
- [105] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation : economical evaluation, Chem. Eng. J., (2007), 128, 155–161.
- [106] M.Bayramoglu,M.kobya,O.T.Can,M.Sozbir,Operating costanalysis of electrocoagulation of textile dye wasterwater,Sep.purif.Technol.37(2004)117-125.

Conclusion générale

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soit des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés. Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds, colorants, matière organique et colloïdes. L'avantage par rapport à la coagulation-floculation chimique est que les floccs sont plus compacts et par conséquent les boues produites sont en quantité plus faible.

L'électrocoagulation est souvent réalisée dans un réacteur agité, et la récupération des boues (floccs) est souvent faite après arrêt de l'électrolyse par filtration ou par décantation. L'objectif de ce travail était d'étudier l'applicabilité du procédé d'électrocoagulation bipolaire (ECB) pour le traitement d'un effluent industriel chargé en nickel. Nous avons aussi étudié les performances du procédé d'ECB en batch sur un rejet de l'ENIEM C.A.M Oued-Aissi où nous avons appliqué des électrodes en aluminium, les paramètres opératoires étudiés sont :

- ✓ La densité de courant
- ✓ Le pH
- ✓ La conductivité
- ✓ La distance inter-électrode
- ✓ Le nombre d'électrode

A l'issue de ce travail, nous avons sélectionné les conditions optimales du procédé d'électrocoagulation. De meilleurs abattements du Nickel (Ni^{2+}) ont été obtenus pour des densités de courant de $j= 200 \text{ A/m}^2$, l'optimum du pH initial est trouvé à 7, et la conductivité optimale est estimée à environ $2,81 \text{ mS/cm}$.

Ces conditions opératoires permettent d'atteindre simultanément un bon mélange de la solution à traiter, une bonne flottation, la stabilité des floccs et donc une élimination efficace, dans un temps de réaction relativement court et à faible coût. Au vu de ces résultats, ce procédé promet des applications industrielles intéressantes. Des études sur l'influence de la distance inter-électrode et le nombre d'électrode, nous ont permis d'obtenir une meilleure efficacité d'élimination du Nickel (Ni^{2+}) pour une distance inter-électrode est égal à 1 cm et le nombre d'électrodes est de 6.

La comparaison entre les deux matériaux d'électrode (aluminium et fer) a montré que l'efficacité d'élimination du Ni^{2+} dans le cas des électrodes en aluminium est supérieure à celles obtenues pour les électrodes en fer. En effet pour atteindre un taux d'abattement de 90 % de Ni^{2+} , un temps de 9 minutes est nécessaire et suffisant pour le cas des électrodes en aluminium, alors qu'il faut 14 minutes dans le cas de fer.

Résumé

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soit des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés qui vont former des hydroxydes de métal qui entraîne par adsorption les impuretés de l'effluent en diminuant le potentiel zêta de ces dernières. Le réacteur électrochimique que nous avons utilisé est constitué des électrodes métalliques Al planes et parallèles qui laissent passer entre elles l'effluent à traiter.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'applicabilité du procédé d'electrocoagulation (EC) pour le traitement d'un effluent industriel chargé en nickel. Nous avons étudié les performances du procédé d'EC en batch sur un rejet de l'ENIEM C.A.M Oued-Aissi de Tizi Ouzou que nous avons systématiquement traitées en utilisant des électrodes en aluminium, et pour lesquelles nous avons étudié l'influence d'un grand nombre de paramètres : la densité de courant, la salinité, le pH, concentration initial de la solution, la distance inter-électrodes et le nombre d'électrodes et le matériau d'électrode.

A l'issue de ce travail, nous avons sélectionné les conditions optimales du procédé d'électrocoagulation. De meilleurs abattements du Ni^{2+} ont été obtenus pour des densités de courant de $j= 200 A/m^2$, l'optimum du pH initial est été trouvé à 7, et la conductivité optimale est estimée à environ 2,81 mS/cm, ces conditions opératoires permettent d'atteindre simultanément un bon mélange, une bonne flottation, la stabilité des floes et donc une élimination efficace, dans un temps de réaction relativement court et à faible coût. Au vu de ces résultats, ce procédé promet des applications industrielles intéressantes.

Mots clés: Electrocoagulation, récupération, rejets métallifères, aluminium, fer, nickel, électrode bipolaire.