

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

TRAITEMENT DU LISIER DE PORC PAR ÉLECTROÉPURATION

RENÉE MIREILLE ALBERT

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CIVIL)

AVRIL 2006

© Renée Mireille Albert, 2006.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-17928-4

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-17928-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

TRAITEMENT DU LISIER DE PORC PAR ÉLECTROÉPURATION

présenté par : ALBERT Renée Mireille

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SAVADOGO Oumarou, Ph.D., président

M. COMEAU Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CHABOT Rock, Ph.D., membre

Dédicace

À mes parents et à ma famille, sans qui je ne serais pas arrivée à ce point.

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de multiples collaborations ayant eu lieu au cours du projet.

Je remercie mes deux directeurs de recherche, Dr. Yves Comeau et Dr. Nabil Mameri, ainsi que toute l'équipe de la compagnie Envirogain, Camil Dutil, Rock Chabot, Jean-Émile Gallot et Steve Boivin, qui ont permis la réalisation de ce projet et l'ont soutenu à travers ses multiples étapes. Je remercie également Dr. Oumarou Savadogo pour le prêt des équipements électriques.

Un remerciement particulier est exprimé à Denis Bouchard, technicien du département de Génie civil – Environnement pour son aide à la réalisation et son soutien généreux sans lesquels l'aboutissement de ce projet n'aurait pas été possible.

Plusieurs personnes à l'extérieur de l'École m'ont également été d'un soutien inébranlable.

À mes parents : les mots ne suffisent pas à exprimer ma gratitude pour la fondation de curiosité, d'éthique de travail et de persévérance que vous m'avez transmise et qui a été présente à travers toutes les étapes de ma vie. Sans celle-ci ainsi que votre soutien – moral et physique – cette entreprise ainsi que son aboutissement n'auraient jamais été possibles.

À ma famille – frères, sœur, belles-sœurs, neveux et nièces : votre présence me procure un plaisir et un sentiment d'appartenance qui m'ont été d'un précieux soutien à travers mon cheminement.

À Michel, qui m'a « supporté » malgré des moments difficiles et qui a été mon compagnon bien-aimé pendant cette aventure montréalaise.

À Jean-François et Marianne, qui n'ont jamais cessé de me dire qu'il fallait, que *j'allais* terminer mon mémoire, et qui m'ont donné tout leur soutien en conséquence.

À tous, je vous dédie cette réalisation et je vous dis un énorme MERCI !!!

Résumé

Plusieurs problématiques environnementales et sociales sont associées à l'épandage du lisier de porc sur les champs agricoles. Le développement et la commercialisation de solutions de traitement qui incorporent des étapes physiques, biologiques et physico-chimiques afin de permettre la valorisation des composantes du lisier ainsi que le rejet de la fraction liquide au cours d'eau, ou sa réutilisation dans la ferme, font par conséquent l'objet de plusieurs efforts de recherche et développement. Au Québec, de tels efforts ont été entrepris par la compagnie Envirogain menant à l'élaboration d'une chaîne de traitement dénommée *Biofertile*. En partenariat avec Envirogain, la poursuite de travaux antérieurs de développement de l'électroépuración comme technologie de polissage du liquide suite au traitement biologique du lisier ou comme traitement inséré à d'autres endroits de la chaîne, a fait l'objet du présent projet de maîtrise sous la supervision du Dr. Yves Comeau du département de Génie civil – Environnement de l'École Polytechnique.

L'hypothèse principale du projet était que l'électroépuración peut s'intégrer dans une chaîne de traitement du lisier de porc et permet un enlèvement efficace du phosphore, des matières en suspension (MES) et de la demande chimique en oxygène (DCO). L'efficacité de cet enlèvement serait déterminée qualitativement sur une base économique dans le contexte de réglementation et de développement des technologies pour le traitement du lisier de porc au Québec. De cette hypothèse principale découlait les hypothèses scientifiques suivantes :

- qu'avec le fer dissous électrochimiquement, les orthophosphates (PO_4) présents dans le liquide à traiter peuvent former des précipités et des produits d'adsorption stables, ce qui permet leur séparation du liquide sous forme solide.
- que la matière organique et inorganique sous formes dissoute, colloïdale et solide peut être efficacement déstabilisée par l'injection d'ions ferreux, ce qui permet la coagulation-floculation de cette matière et sa séparation du liquide.

- que les solides formés par précipitation et par coagulation-floculation peuvent être séparés efficacement par décantation et flottation.

De ces hypothèses ont découlé les objectifs expérimentaux suivants :

1. Évaluer l'impact de certains paramètres sur : a) l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates et b) l'efficacité de la décantation des solides permettant l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES. Cette évaluation serait réalisée par l'entremise d'essais d'électroépuration en mode cuvée et d'études complémentaires de laboratoire sur des effluents synthétiques et des effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement, y compris des essais pilotes sur le site d'une porcherie munie d'une chaîne de traitement *Biofertile* en démonstration. Les paramètres étaient les suivants :
 - les paramètres de conception du réacteur (distance inter-électrodes, rapport entre la surface des électrodes et le volume du réacteur, régime hydraulique) ;
 - les paramètres d'opération du réacteur (densité de courant, dosage de fer, aération, ajouts de produits chimiques) ;
 - la composition chimique du liquide (pH, sels, concentration initiale d'orthophosphates, nature et concentration d'autres constituants de l'effluent) ;
2. Évaluer la performance de l'électrocoagulation avec l'électroflottation en continu pour l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES d'effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement.

Les séries expérimentales ont été réalisées en fonction des objectifs décrits. Les conclusions scientifiques principales ont été les suivantes :

1. Le pH est un paramètre jouant un rôle important dans l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et des effluents réels. Le pH optimal pour l'enlèvement se situerait dans la fourchette 8.0 à 8.7. Le pH a également affecté l'efficacité de décantation des solides et donc l'enlèvement du phosphore particulaire dans certains essais. Enfin, sa valeur initiale, son évolution au cours de l'électrocoagulation et sa valeur finale sont affectés par la densité de

- courant d'électrocoagulation et ont un impact sur le taux d'hydrolyse du fer et la neutralisation des charges des particules : plus le pH augmente, plus les réactions d'hydrolyse sont rapides et plus le potentiel zêta des particules est négatif.
2. Un régime hydraulique turbulent a défavorisé la floculation-décantation des solides de façon marquée, en plus de nuire à l'enlèvement des orthophosphates par le bris des particules.
 3. La densité de courant – donc la surtension appliquée – n'a pas affecté l'efficacité d'enlèvement initiale de PO_4 mais a joué un rôle dans l'évolution du pH, ce qui a mené à des enlèvements de PO_4 moins complets à hautes densités dans certains essais. Puisque l'enlèvement initial de PO_4 n'a pas été affecté par les variations de surtensions appliquées, cela indique que la dissolution anodique du fer – qui mène aux réactions d'enlèvement de PO_4 – est largement majoritaire et peu affectée par d'éventuelles réactions électrochimiques compétitrices (électrolyse de l'eau et des matières dissoutes).
 4. Les dosages proportionnels de fer nécessaires pour l'enlèvement de PO_4 ont été semblables en *jar tests* et en essais d'électrocoagulation. Par ailleurs, les essais d'électrocoagulation ont permis de constater que les dosages de Fe^{II} nécessaires pour l'enlèvement de PO_4 étaient intimement liés à la nature et la composition du liquide traité et seraient ainsi à optimiser selon l'effluent. La charge de l'effluent mais surtout les caractéristiques engendrées par des processus biologiques aérobies ont fait augmenter le dosage proportionnel de fer nécessaire pour effectuer l'enlèvement de PO_4 . Ce dernier élément pourrait être dû à la complexation possible de Fe^{2+} par des molécules organiques et l'alcalinité carbonique produits en conditions aérobies pourrait être en cause. Néanmoins, à dosages de fer suffisants, la performance de l'électrocoagulation pour l'enlèvement des orthophosphates a été excellente, la concentration résiduelle de PO_4 pouvant atteindre $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ ou moins.
 5. Les dosages de fer nécessaires pour effectuer l'enlèvement par décantation des matières en suspension, y compris le phosphore total, ont également varié selon l'effluent. Dans ce cas, la charge totale de l'effluent a affecté l'efficacité de coagulation-floculation en raison probablement de la quantité de matières devant

être neutralisées et piégées par le fer. Pour le traitement de l'effluent du *FLAIR*, la concentration résiduelle de P total a atteint un seuil de l'ordre de 5 à 10 mg P·L⁻¹ et cette performance pourrait être davantage optimisée. Avec d'autres effluents, un enlèvement de 60 à 99 % du phosphore total, qui pourrait également être optimisé, a parfois réussi à abaisser la concentration jusqu'à 1 mg P·L⁻¹. Le meilleur rapport entre le dosage de fer et l'enlèvement du phosphore total a été obtenu avec le surnageant de fosse d'entreposage de lisier, bien que le dosage aurait à être optimisé afin d'obtenir un résiduel de phosphore plus faible. Quant au lisier tamisé frais, la décantation des solides n'a pas été obtenue aux conditions testées.

6. L'enlèvement de la matière organique n'a pas pu être évaluée de façon quantitative par les mesures de DCO en raison de la présence d'ions ferreux en solution. Toutefois, les mesures du phosphore total qui donnaient une indication de l'efficacité de coagulation-floculation permettent d'avancer qu'une part non-négligeable de cette matière organique a été coagulée et enlevée par décantation des floccs produits.
7. Bien que la séparation des solides par électroflottation n'a pas été évaluée de façon quantitative, il est apparu qu'une portion mineure – mais non-négligeable dans certains cas – des solides pouvait être enlevée par ce moyen. L'effluent du traitement biologique aérobie du lisier ainsi que le lisier tamisé – des effluents n'ayant pas évolué en conditions anaérobies – ont semblé mieux se prêter à cette technique de séparation.
8. L'aération des effluents pour la conversion de Fe^{II} en Fe^{III} a amélioré l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et réels, possiblement en raison de l'adsorption de PO₄ sur les hydroxydes de Fe^{III} et de la stabilisation du pH observée en électrocoagulation. De plus, dans des effluents réels, la coagulation par Fe^{III} est possiblement moins affectée par la présence de matière organique complexante. D'autres différences de comportement observées entre Fe^{II} et Fe^{III} sont : i) Fe^{II} peut persister en solution après le traitement et ainsi mener à la formation de précipités fins dans l'eau traitée après la décantation initiale des solides; ii) Fe^{III} a un pouvoir supérieur de neutralisation des charges négatives des

particules ce qui pourrait possiblement mener à l'amélioration de la décantation des solides.

À la lumière des résultats obtenus, il apparaît que le traitement d'électrocoagulation tel que réalisé au cours de ce projet a un potentiel intéressant pour le traitement de l'effluent du traitement biologique du lisier, en raison de sa faible charge, et pour le traitement des lisiers entreposés en fosse, en raison de leur caractéristiques liées aux processus biologiques anaérobies. Bien que l'application de l'électrocoagulation pour le traitement de ces effluents pourrait bénéficier d'optimisation de paramètres de conception et d'opération, les hypothèses scientifiques ainsi que l'hypothèse principale du projet – que l'électroépuration peut s'intégrer dans une chaîne de traitement du lisier de porc et permet un enlèvement efficace du phosphore, des MES et de la DCO –ont été confirmées.

Les recommandations pour l'optimisation du procédé d'électrocoagulation sont :

1. Maintenir un écoulement peu turbulent du liquide afin d'éviter le bris des particules présentes et faciliter la floculation-décantation des solides.
2. Poursuivre l'étude du pH pour déterminer si des améliorations de traitement, des économies de coûts et des solutions alternatives de traitement peuvent être obtenues, notamment en ce qui à trait à la décantation des solides avec différents effluents, par un ajustement de pH à différents stades du procédé.
3. Étudier l'effet du champ électrique sur la coagulation-floculation des particules par des essais d'électrocoagulation comparatifs et par des comparaisons avec des essais de coagulation chimique.
4. Étudier l'efficacité de coagulation-floculation et possiblement de dégradation électrolytique de la matière organique, en comparaison avec la coagulation chimique, à l'aide des paramètres de turbidité, de couleur et de carbone organique total ainsi que l'analyse des molécules organiques présentes à l'aide de spectroscopie infrarouge.

5. Poursuivre la comparaison de l'efficacité des deux formes du fer, Fe^{II} en Fe^{III} , pour la coagulation-floculation-décantation et l'enlèvement des orthophosphates afin d'évaluer l'intérêt de l'aération du liquide au cours du traitement.
6. Réaliser l'évaluation technico-économique de la flottation - électroflottation ou flottation par air dissous – comme moyen de séparation des solides.

Les pistes proposées pour le développement de procédés d'électrocoagulation modifiés visant à permettre éventuellement le traitement d'effluents à plus forte charge sont :

- l'utilisation de courants électriques pulsés afin de modifier la dynamique de floculation des solides et prévenir l'entartrage des électrodes tout en minimisant les dépenses énergétiques;
- l'application de champs magnétiques pendant l'électrocoagulation afin de mettre à profit la susceptibilité magnétique des floes de fer pour renforcer les mécanismes de floculation;
- l'utilisation d'électrodes de matériaux différents afin de favoriser l'oxydation de la matière organique et ainsi modifier les propriétés de l'effluent pour permettre éventuellement une meilleure efficacité de traitement par l'électrocoagulation;
- la mise en séquence de réacteurs d'électroépuration (électrocoagulation, électroflottation, électrolyse, ajouts de produits chimiques, électromagnétisme) pour permettre un prétraitement et un polissage des effluents afin de cibler séparément les différents objectifs de traitement et ainsi optimiser la performance et les considérations opérationnelles en fonction de ceux-ci.

Abstract

Several environmental and social impacts are associated with fertilisation of agricultural soils by liquid hog manure. The development and commercialisation of treatment solutions which incorporate physical, biological and physico-chemical stages in order to allow value-added recovery of manure components as well as discharge of the liquid fraction to the environment, or its reuse in farm operations, are thus the subject of several research and development efforts. In Quebec, such efforts have been undertaken by Envirogain inc., leading to the elaboration of a treatment chain under the trade name *Biofertile*. In partnership with Envirogain, the continuation of earlier development work on electropurification as a technology for polishing of the liquid effluent following biological treatment of hog manure, or as a treatment step to be incorporated at different stages of the chain, was the object of the present Master's degree project under the supervision of Dr. Yves Comeau of the Civil – Environmental department of École Polytechnique.

The primary hypothesis of the project was that electropurification can be integrated into a hog manure treatment chain in order to allow efficient removal of phosphorus, suspended solids (SS) and chemical oxygen demand (COD). The removal efficiency would be determined qualitatively on an economic base and in the regulatory context of Quebec as well as its context of present technology development for the treatment of hog manure. From this principal hypothesis followed the following scientific hypotheses :

- that with electrochemically dissolved iron, orthophosphates (PO_4) present in the influent liquid can form stable precipitates and adsorption products, which allows PO_4 to be removed from the liquid in the form of solids.
- that organic and inorganic matter in dissolved, colloidal and solid phases can be efficiently destabilised through the injection of ferrous ions, enabling its coagulation-flocculation and subsequent separation from the liquid.

- that solids formed by precipitation and by coagulation-flocculation can be efficiently separated by settling and flotation.

From these hypotheses, the following experimental objectives were developed :

1. Evaluate the impact of certain parameters on: a) the removal efficiency of orthophosphates and b) the efficiency of solids settling allowing the removal of total phosphorus, COD and SS. This evaluation would be carried out through batch electropurification trials and complementary laboratory studies on synthetic and real effluents sampled at different stages of the treatment chain, including pilot trials at a hog farm where a demonstration *Biofertile* treatment chain was in operation. The parameters were the following :
 - reactor design parameters (inter-electrode distance, ratio between electrode surface and reactor volume, hydraulic conditions);
 - reactor operating conditions (current density, iron dosage, aeration, chemical addition);
 - chemical composition of the liquid (pH, salts, initial PO_4 concentration, nature and concentration of other effluent constituents);
2. Evaluate the performance of plug-flow continuous electrocoagulation with flotation for removal of total phosphorus, COD and SS of real effluents sampled at different stages of the treatment chain.

Experimental trial series were carried out as per the described objectives. The main scientific conclusions were the following :

1. pH is a parameter that plays a key role in the removal of orthophosphates in synthetic and real effluents. The optimum removal pH is within the range of 8.0 to 8.7. The pH also affected the efficiency of solids separation and thus the removal of particulate phosphorus in certain trials. Lastly, its initial value, its evolution over the course of the electrocoagulation treatment and its final value are affected by the current density and have an impact on iron hydrolysis rate and particle charge

neutralisation : as pH increases, hydrolysis reactions are accelerated and zeta potential of effluent particles becomes more strongly negative.

2. Turbulent hydraulic conditions markedly hindered flocculation and settling of solids in addition to impeding orthophosphate removal due to particle rupture.
3. Current density – hence, applied overvoltage – did not affect initial orthophosphate removal efficiency but played a role in pH evolution, which led to incomplete PO_4 removal at high densities during certain trials. Since initial PO_4 removal was not affected by variations in applied overvoltage, this indicates that anodic dissolution of iron – that leads to PO_4 removal reactions – is largely dominant and is little affected by eventual competitive electrochemical reactions (electrolysis of water and dissolved matter).
4. Proportional iron dosages necessary for removal of PO_4 were similar in jar tests and electrocoagulation trials. Furthermore, the electrocoagulation trials revealed that Fe^{II} dosages were intimately bound to the nature and the composition of the influent liquid and are therefore to be optimised for each type of liquid. Quantity of matter but, more importantly, characteristics of the liquid brought about by aerobic biological processes increased the amount of proportional iron dosage needed to effect PO_4 removal. This latter element may be due to complexation of Fe^{2+} by organic molecules and carbonic alkalinity produced in aerobic conditions. Nonetheless, with sufficient iron dosages, PO_4 removal efficiency by electrocoagulation was excellent, with residual concentrations reaching $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ or less.
5. Iron dosages necessary for the removal of suspended solids by settling, including total phosphorus, also varied with the type of effluent. In this case, the quantity of solids in the liquid affected the efficiency of coagulation-flocculation probably due to the amount of solids that must be destabilised and swept up by iron flocs. For the aerobic biological effluent, a residual total phosphorus concentration on the order of 5 to $10 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ was obtained, although this performance could be further optimised. With other effluents, removal of 60 to 99 % of total phosphorus, which could also be optimised, succeeded in reducing the residual concentration down to $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ in some cases. The best ratio between iron dosage and total phosphorus removal was

obtained in treating the supernatant from a manure holding pit, although the dosage would need to be optimised in order to obtain a lower residual total phosphorus concentration. With fresh untreated hog manure however, solids settling was not achieved with the applied conditions.

6. Removal of organic matter could not be quantified by measurements of COD due to the presence of residual solubilised ferrous ions. However, measurements of total phosphorus, which were considered to give an indication of the efficiency of coagulation-flocculation, allow the presumption that a non-negligible portion of the organic matter was coagulated and removed by settling of the produced flocs.
7. Although solids separation by electroflotation was not quantified, it appeared that a lesser portion – non-negligible in certain cases – of solids could be removed. The aerobic biological effluent as well as fresh untreated manure – effluents which have not evolved in anaerobic conditions – appeared to better respond to this separation technique than other effluents.
8. Aeration of effluents for the conversion of Fe^{II} to Fe^{III} improved orthophosphate removal efficiency in synthetic and real effluents, possibly due to the adsorption of PO_4 on Fe^{III} hydroxides and to stabilisation of pH observed in electrocoagulation trials. Moreover, in real effluents, coagulation by Fe^{III} is possibly less affected by the presence of complexing organic matter. Other behavioural differences observed between Fe^{II} and Fe^{III} are : i) Fe^{II} can persist in solution after treatment and thus lead to the formation of fine precipitates in the treated water after the initial settling of solids; ii) Fe^{III} has a stronger potential for neutralisation of negative charges on particles that could possibly lead to improved settling properties of the solids.

In light of the results obtained, it appears that electrocoagulation treatment as carried out during this project has a good potential for treatment of the effluent of biological treatment of hog manure, due to its relatively low quantity of solids, and for the treatment of manure stored in holding pits, due to its characteristics brought about by anaerobic biological processes. Though application of electrocoagulation for the treatment of these effluents could benefit from optimisation of design and operating parameters, the scientific hypotheses as well as the primary hypothesis of the project –

that electropurification can be integrated into a hog manure treatment chain in order to allow efficient removal of phosphorus, SS and COD – have been confirmed.

Recommendations for optimisation of the electrocoagulation process are:

1. Maintain low turbulence in the flow of liquid in order to avoid particle rupture and facilitate flocculation and settling of solids.
2. Continue the study of the role of pH in electrocoagulation in order to determine if improvements in treatment performance, cost savings or alternative treatment solutions can be obtained, namely with respect to settling of solids in different effluents, by pH adjustment at different stages of the process.
3. Study the effect of the electric field on coagulation-flocculation of particles by comparative electrocoagulation trials as well as comparisons with chemical coagulation trials.
4. Study the efficiency of coagulation-flocculation and possibly of electrolytic degradation of organic matter, in comparison with chemical coagulation, using the parameters of turbidity, colour and total organic carbon as well as the analysis of organic molecules present in the liquid through infra-red spectroscopy.
5. Carry on the comparison of the efficiency of both forms of iron, Fe^{II} and Fe^{III} , for coagulation-flocculation-settling as well as removal of orthophosphates in order to evaluate possible benefits of aeration of the liquid during treatment.
6. Evaluate flotation – both electroflotation and dissolved air flotation – as a solids separation technique for different hog manure effluents on technical and economic standpoints.

Proposed paths for development of modified electrocoagulation processes aiming to allow eventual treatment of effluents with higher solids loading are :

- the utilisation of pulsed electrochemical currents in order to modify the dynamics of solids flocculation and prevent electrode scaling while minimising energy costs.

- the application of magnetic fields during electrocoagulation in order to exploit the magnetic susceptibility of iron flocs in reinforcing flocculation mechanisms.
- the utilisation of different electrode materials in order to promote oxidation of organic matter and thus modify effluent properties in order to eventually allow better treatment efficiency by electrocoagulation.
- sequencing of electropurification reactors (electrocoagulation, electroflotation, electrolysis, chemical addition, electromagnetism) to allow pretreatment and polishing of effluents in order to separately target different treatment objectives and hence optimise performance and operational considerations with respect to these.

Table des matières

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	XII
TABLE DES MATIÈRES	XVIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XXIV
LISTE DES FIGURES.....	XXVI
LISTE DES ANNEXES	XXX
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	1
1.1. Lisier de porc.....	1
1.1.1. Industrie porcine	1
1.1.2. Gestion des rejets.....	1
1.1.3. Impacts environnementaux du lisier.....	2
1.1.4. Contexte réglementaire.....	3
1.2. Contexte du projet	5
1.2.1. Chaîne de traitement <i>Biofertile</i>	5
1.2.2. Travaux antérieurs sur l'électroépuration	6
1.2.3. But du projet	6
1.2.4. Hypothèses.....	7
1.2.5. Objectifs.....	8

1.3. Plan du mémoire	8
CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE.....	9
2.1. Traitement du lisier de porc	9
2.1.1. Lisier de porc	9
2.1.2. Technologies de traitement.....	10
2.1.2.1. Physiques.....	11
2.1.2.2. Physicochimiques	12
2.1.2.3. Biologiques.....	12
2.1.2.4. Thermiques	13
2.1.3. Chaîne de traitement <i>Biofertilisante</i>	13
2.2. Électroépuration	15
2.2.1. Éléments d'électrochimie appliquée.....	15
2.2.1.1. Notions de base d'électrochimie	15
2.2.1.1.1. Courant, potentiel et transport des charges	15
2.2.1.1.2. Thermodynamique et équilibre d'oxydoréduction.....	18
2.2.1.1.3. Cinétique de réactions électrochimiques à la surface de l'électrode	23
2.2.1.1.4. Surtension et polarisation	24
2.2.1.1.5. Réactions électrochimiques favorisées	26
2.2.1.2. Éléments de conception de réacteurs électrochimiques	26
2.2.2. Technologies d'électroépuration	34
2.2.2.1. Introduction aux technologies d'électroépuration	34
2.2.2.2. Technologies électromembranaires.....	37
2.2.2.3. Électrocinétique.....	38
2.2.2.4. Électrosorption	39
2.2.2.5. Électrolyse.....	40
2.2.2.6. Électroflottation	42

2.2.2.7. Électrocoagulation.....	43
2.2.3. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation.....	46
2.2.3.1. Introduction.....	46
2.2.3.2. Mécanismes chimiques – Oxydation et réduction	46
2.2.3.3. Mécanismes physicochimiques – Coagulation-floculation	48
2.2.3.3.1. Chimie des sels de fer et d'aluminium.....	50
2.2.3.3.2. Coagulation-floculation des eaux potables et usées	53
2.2.3.3.3. Cas spécifique de l'enlèvement du phosphore par coagulation- floculation.....	59
2.2.3.4. Mécanismes physiques – Flottation et décantation.....	72
2.2.3.4.1. Flottation	73
2.2.3.4.2. Décantation.....	75
2.2.4. Conception et paramètres d'optimisation d'unités d'électrocoagulation	77
CHAPITRE 3 - MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	79
3.1. Programme expérimental	79
3.2. Eaux usées.....	85
3.2.1. Eaux usées synthétiques	85
3.2.2. Échantillons d'eaux usées réelles	85
3.3. Montage d'électrocoagulation.....	87
3.3.1. Essais en cuvette.....	87
3.3.2. Essais en continu avec montage d'électroflottation	90
3.4. Essais d'électrocoagulation	92
3.4.1. Essais en cuvette.....	92
3.4.2. Essais en continu.....	92
3.4.3. Calculs de la densité de courant et de l'efficacité de courant	93

3.4.3.1. Densité de courant.....	93
3.4.3.2. Efficacité de courant.....	95
3.5. Tests complémentaires	96
3.5.1. Essais de coagulation en <i>jar tests</i>	96
3.5.1.1. Tests d'adsorption des orthophosphates.....	96
3.5.1.2. Tests de décantation.....	96
3.5.2. Détermination du potentiel zêta	97
3.6. Méthodes analytiques.....	99
3.6.1. Analyses en continu.....	99
3.6.2. Analyses de laboratoire	99
CHAPITRE 4 - RÉSULTATS ET DISCUSSION	102
4.1. Paramètres de conception et d'opération de l'électrocoagulation	103
4.1.1. Enlèvement des orthophosphates.....	103
4.1.1.1. Distance inter-électrodes	103
4.1.1.2. Densité de courant.....	106
4.1.1.2.1. Effluent synthétique	106
4.1.1.2.2. Effluent réel.....	109
4.1.1.2.3. Efficacité de courant	110
4.1.1.3. pH	112
4.1.1.3.1. Effluent synthétique	112
4.1.1.3.2. Évolution du pH dans un effluent réel	122
4.1.1.4. État d'oxydation du fer	124
4.1.1.4.1. Effluent synthétique	124
4.1.1.4.2. Effluent réel.....	126
4.1.1.5. Effet de la composition de la solution	128
4.1.1.5.1. Présence de Ca^{2+}	128
4.1.1.5.2. Présence de HCO_3^- et de Cl^-	130

4.1.1.6. Surface volumique des électrodes.....	133
4.1.1.7. Forces de cisaillement	135
4.1.2. Enlèvement du phosphore particulaire et des matières en suspension ...	136
4.1.2.1. Essais avec différents effluents réels	137
4.1.2.1.1. Effluent du FLAIR	137
4.1.2.1.2. Surnageant de fosse dilué.....	139
4.1.2.1.3. Effluent du tamis-presse.....	142
4.1.2.2. Essais pilotes sur site.....	144
4.1.3. Synthèse des impacts des paramètres de l'électrocoagulation sur la performance du procédé.....	147
4.1.3.1. Enlèvement des orthophosphates	147
4.2. Tests complémentaires	153
4.2.1. Enlèvement des orthophosphates en <i>jar tests</i>	154
4.2.1.1. Taux de réaction	154
4.2.1.2. Dosage de fer.....	157
4.2.1.3. Effet du pH	159
4.2.1.4. Effet du cisaillement.....	160
4.2.1.5. Effet de la température.....	162
4.2.2. Enlèvement du phosphore particulaire et des matières en suspension ...	163
4.2.2.1. Effet du pH	164
4.2.3. Analyse du potentiel zêta	165
4.2.3.1. Dilution des échantillons	166
4.2.3.2. Effet du pH	166
4.2.3.3. Effet du dosage de fer.....	170
4.2.4. Synthèse des phénomènes observés lors des tests complémentaires....	172
4.3. Essais en continu d'électrocoagulation avec électroflottation.....	175

4.3.1. Optimisation du procédé	175
4.3.1.1. Débit	176
4.3.1.2. Densité de courant	177
4.3.2. Essais avec autres effluents	179
4.3.3. Synthèse des essais en continu	181
4.4. Synthèse des résultats expérimentaux	183
4.4.1. Influence des paramètres de conception et d'opération de l'électrocoagulation	183
4.4.2. Tests complémentaires	185
4.4.3. Essais en continu avec électroflottation	187
4.4.4. Résumé et discussion des phénomènes importants	188
CHAPITRE 5 - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	193
5.1. Rappel du contexte du projet	193
5.1.1. Hypothèses	193
5.1.2. Objectifs	194
5.2. Conclusions	195
5.3. Recommandations	199
5.3.1. Recommandations et travaux futurs pour l'optimisation de l'électrocoagulation	199
5.3.2. Possibilités de développement de procédés modifiés	200
RÉFÉRENCES	202
ANNEXES	212

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Composition moyenne des lisiers de porc en Montérégie-Est.....	10
Tableau 2.2	Potentiels de réduction standards de couples d'oxydoréduction communs.....	21
Tableau 2.3	Éléments communs de design de réacteurs électrochimiques.....	27
Tableau 2.4	Exemples d'application de l'électrolyse pour le traitement des rejets	41
Tableau 2.5	Applications à pleine échelle de l'électrocoagulation pour le traitement des rejets	45
Tableau 2.6	Espèces chimiques proposées pour les sels de fer et d'aluminium dans l'eau	50
Tableau 2.7	Formes de phosphore retrouvées dans les eaux naturelles et usées.....	59
Tableau 2.8	Synthèse des mécanismes d'enlèvement des fractions de phosphore dans les eaux usées	61
Tableau 2.9	Constantes de dissociation de l'acide phosphorique.....	62
Tableau 2.10	Structures et équilibres de solubilité de sels métalliques d'orthophosphates	63
Tableau 3.1	Résumé du programme expérimental d'essais d'électroépuration	80
Tableau 3.2	Résumé du programme expérimental des tests complémentaires.....	81
Tableau 3.3	Paramètres d'opération des essais d'électrocoagulation (page 1 de 2)	82
Tableau 3.4	Conditions expérimentales des tests complémentaires	84
Tableau 3.5	Points d'échantillonnage des eaux usées réelles.....	86

Tableau 4.1	Essais en cuvette - Efficacité de courant pour la dissolution anodique du fer au cours d'essais d'électrocoagulation avec des effluents réels.....	112
Tableau 4.2	Essais en cuvette – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement de l'effluent du <i>FLAIR</i>	139
Tableau 4.3	Essais en cuvette – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement du surnageant de fosse dilué	140
Tableau 4.4	Essais en cuvette – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement du lisier tamisé.....	142
Tableau 4.5	Essais pilotes en cuvette – Effet du régime de pompage sur l'enlèvement du phosphore total de l'effluent du <i>FLAIR</i> sur le site du CEPP	146
Tableau 4.6	Essais en continu – Impact du débit sur l'enlèvement de PO_4 et de P total dans du lisier tamisé (âgé).....	177
Tableau 4.7	Essais en continu – Impact de la densité de courant sur l'enlèvement de PO_4 et de P total dans du lisier tamisé (âgé).....	178
Tableau 4.8	Essais en continu – Essais avec différents effluents pour l'enlèvement de PO_4 et de P total	180
Tableau 4.9	Essais en continu – Rapport entre le dosage de fer et l'enlèvement de PO_4 et de P total	181

Liste des figures

Figure 2.1	Schéma de la chaîne de traitement <i>Biofertile</i>	14
Figure 2.2	Cellule électrochimique simple de cuivre et de zinc	19
Figure 2.3	Diagramme de Pourbaix du couple rédox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$	23
Figure 2.4	Courbe courant-potentiel typique d'une cellule électrochimique.....	25
Figure 2.5	Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs électrochimiques.....	28
Figure 2.6	Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques.....	31
Figure 2.7	Présence relative des formes dissociées de l'acide phosphorique en fonction du pH	62
Figure 2.8	Résiduel d'orthophosphates en fonction du pH suite à la coagulation par des sels de fer et d'aluminium	69
Figure 2.9	Mécanismes d'enlèvement du phosphore par coagulation-floculation	71
Figure 3.1	Localisation des points d'échantillonnage des eaux usées réelles.....	86
Figure 3.2	Montage expérimental pour les essais d'électrocoagulation	89
Figure 3.3	Montage expérimental comprenant le dispositif d'électroflottation	91
Figure 3.4	Exemples de calculs de la densité de courant	94
Figure 4.1	Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction de la distance inter-électrodes dans un effluent synthétique.....	104
Figure 4.2	Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction de la distance inter-électrodes dans l'effluent du <i>FLAIR</i>	105
Figure 4.3	Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique	107

Figure 4.4	Essais en cuvette – Taux d'enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique.....	108
Figure 4.5	Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans l'effluent du <i>FLAIR</i>	110
Figure 4.6	Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique	113
Figure 4.7	Essais en cuvette – Évolution du pH d'effluents synthétiques en fonction du pH initial	114
Figure 4.8	Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction du pH initial dans des effluents synthétiques	116
Figure 4.9	Essais en cuvette – Concentration résiduelle d'orthophosphates en fonction du pH initial des effluents synthétiques.....	117
Figure 4.10	Essais en cuvette – Résiduel d'orthophosphates par rapport au pH final des effluents synthétiques.....	118
Figure 4.11	Essais en cuvette – Enlèvement et relargage d'orthophosphates en fonction du pH dans des effluents synthétiques.....	119
Figure 4.12	Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la concentration initiale d'orthophosphates dans des effluents synthétiques	121
Figure 4.13	Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la densité de courant pour l'effluent du <i>FLAIR</i>	123
Figure 4.14	Essais en cuvette – Résiduel d'orthophosphates en fonction de l'état d'oxydation du fer dans un effluent synthétique.....	125
Figure 4.15	Essais en cuvette – Résiduel d'orthophosphates en fonction de l'état d'oxydation du fer dans l'effluent du <i>FLAIR</i>	127
Figure 4.16	Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en présence d'ions Ca^{2+} dans des effluents synthétiques.....	129
Figure 4.17	Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en présence d'ions HCO_3^- et Cl^- dans des effluents synthétiques	131

Figure 4.18	Essais en cuvette – Concentration en oxygène dissous d'effluents synthétiques à composition variable en sels	133
Figure 4.19	Essais en cuvette – Impact de la surface volumique des électrodes sur l'enlèvement des orthophosphates dans du lisier tamisé	134
Figure 4.20	Essais en cuvette – Résiduel d'orthophosphates en fonction du débit de recirculation du lisier brut	136
Figure 4.21	Essais en cuvette – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO dans l'effluent du <i>FLAIR</i>	138
Figure 4.22	Essais en cuvette – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO en fonction du débit dans le surnageant de fosse dilué.....	141
Figure 4.23	Essais en cuvette – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO dans le lisier tamisé	143
Figure 4.24	Essais pilotes en cuvette – Enlèvement du phosphore total, du phosphore soluble et de la DCO dans l'effluent du <i>FLAIR</i> sur le site du CEPP	145
Figure 4.25	Essais pilotes en cuvette – Enlèvement du phosphore total en fonction du régime de pompage de l'effluent du <i>FLAIR</i> sur le site du CEPP	147
Figure 4.26	Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction du dosage proportionnel de fer dans différents effluents.....	151
Figure 4.27	<i>Jar tests</i> – Enlèvement des orthophosphates dans un effluent synthétique en fonction du temps à différents pH	155
Figure 4.28	<i>Jar tests</i> – Enlèvement des orthophosphates dans l'effluent du <i>FLAIR</i> en fonction du temps à différents pH	156
Figure 4.29	<i>Jar tests</i> et essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction du dosage proportionnel de fer dans un effluent synthétique et l'effluent du <i>FLAIR</i>	158

Figure 4.30	<i>Jar tests</i> - Enlèvement des orthophosphates en fonction du pH dans un effluent synthétique et l'effluent du <i>FLAIR</i>	160
Figure 4.31	<i>Jar tests</i> - Enlèvement des orthophosphates en fonction de la vitesse de brassage dans le lisier tamisé.....	161
Figure 4.32	<i>Jar tests</i> - Enlèvement des orthophosphates en fonction de la température dans un effluent synthétique.....	163
Figure 4.33	<i>Jar tests</i> – Impact du pH sur l'enlèvement des matières en suspension dans l'effluent frais du <i>FLAIR</i>	165
Figure 4.34	Potentiel zêta en fonction du pH pour l'effluent du <i>FLAIR</i> et le surnageant de fosse dilué.....	167
Figure 4.35	Potentiel zêta en fonction du pH en présence de coagulant pour l'effluent du <i>FLAIR</i> et le surnageant de fosse dilué.....	169
Figure 4.36	Potentiel zêta en fonction du dosage de fer dans l'effluent du <i>FLAIR</i> et dans le surnageant de fosse.....	171

Liste des annexes

(Sur CD-ROM)

Annexe A Essais en cuvette avec effluents synthétiques

Annexe B Essais en cuvette avec effluents réels

Annexe C Essais pilotes en cuvette sur site

Annexe D Essais en continu avec électroflottation

Annexe E *Jar tests*

Annexe F Mesures du potentiel zêta

Chapitre 1 - Introduction

1.1. Lisier de porc

1.1.1. Industrie porcine

Il est estimé qu'environ un milliard de porcs ont été élevés et abattus à travers le monde en 1998 (Envirogain, 1999). Au Canada, la production porcine a subi une forte augmentation de 1976 à 2000, passant d'environ 650 000 à 1 650 000 tonnes de viande, ce qui représente une augmentation de 154 %. En 2001, le Canada comptait environ 13 millions de porcs et en avait abattu 21 millions (AAC, 2001). Quant au Québec, il comptait 7 millions de porcs abattus en 2001, ce qui correspond à 34% de la production canadienne (AAC, 2001). Son industrie porcine y était en fait la deuxième en termes de recettes monétaires avec ses 1,1 milliards de dollars en 2001, ce qui représentait 20% des recettes totales. De plus, en 2001, l'industrie porcine constituait le principal exportateur alimentaire au Québec ainsi que l'industrie dont la croissance des exportations était la plus forte, avec 24 % d'augmentation de valeur par rapport à l'an 2000 (MAPAQ, 2001).

1.1.2. Gestion des rejets

Avec la croissance importante de la taille des élevages et de la production porcine au Québec, le mode de gestion des rejets a lui aussi changé. En 1991 déjà, 97% des fermes québécoises avaient adopté le mode de gestion des déjections animales sous forme liquide – le lisier – plutôt que sur fumier (3%) (Couture, 1992, cité par Envirogain, 1999). Cela a l'avantage de diminuer les risques sanitaires et de permettre une plus

grande mécanisation des opérations. Pour ce qui est des odeurs émanant d'élevages porcins, elle ne fait pas encore l'objet d'une gestion systématisée.

1.1.3. Impacts environnementaux du lisier

Le mode de gestion sur lisier a des impacts environnementaux et sociaux liés à la façon de stocker le lisier – dans une fosse pendant plusieurs mois – et à son épandage dans les champs agricoles.

Contamination de l'air

Étant donné la nature liquide du lisier, le stockage en fosse maintient des conditions anaérobies qui mènent à la formation, par des populations bactériennes adaptées, de gaz nocifs tels que le méthane (CH_4), l'ammoniaque (NH_3), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) ainsi que des composés sulfurés, des acides gras volatils et des composés azotés (Météoglobe Canada, 1989, cité par Envirogain, 1999). Certains de ces gaz sont acidogènes (NH_3 , H_2S) ou reconnus pour leur odeur désagréable. Lors de l'épandage du lisier par aéro-aspiration, ces gaz se volatilisent de façon encore plus importante et peuvent continuer à générer des odeurs pendant plusieurs jours.

Contamination de l'eau

La contamination de l'eau de surface par le lisier de porc est liée à son épandage et est plus aiguë dans les régions de forte densité de production porcine. Lorsque l'épandage se fait à des périodes où le sol est presque saturé en eau, ou lorsqu'il est suivi de pluies substantielles, un ruissellement qui emporte vers les cours d'eau des particules fines, de la matière organique et des éléments nutritifs (phosphore, azote) se produit. En particulier, une surcharge de phosphore dans les cours d'eau mène au

vieillessement prématuré de ceux-ci, et la contamination bactérienne contribue à la détérioration des sources de pompage d'usines d'eau potable.

Par ailleurs, l'épandage du lisier sur les champs mène également à des processus biologiques de nitrification de l'azote dans les sols. Par lessivage, les ions nitrates (NO_3^-) produits peuvent ainsi être retrouvés dans les eaux souterraines de la région, particulièrement dans les zones en surplus de production de lisier (Miller, 1991, cité par Envirogain, 1999).

1.1.4. Contexte réglementaire

En 1996, la Fédération des producteurs de porcs du Québec, avec le Ministère de l'environnement du Québec (MEQ) et 25 organisations liées au secteur porcin, endossa le *Plan agroenvironnemental de la production porcine*, dont les objectifs étaient d'exercer et développer la production porcine dans le respect de l'environnement en conciliant les impératifs économiques et sociaux (FPPQ, année inconnue).

À partir de ce moment, les fermes porcines ont été tenues de respecter un plan agroenvironnemental de fertilisation (PAEF), qui limite la quantité de lisier épandue par superficie de culture en fonction de divers facteurs tels que la charge en azote et de phosphore du lisier et le type de culture. Or, il a été constaté que le fait de baser les apports de lisier sur sa charge azotée mène à un excédent de phosphore dans les sols par rapport aux besoins des cultures, ce qui entraîne un lessivage de phosphore vers les cours d'eau avoisinants (Gangbazo et al., 1999). De plus, suite à la mise en application des PAEF, certains producteurs se retrouvant avec des surplus de lisier difficiles à écouler se sont tournés vers la coupe de terrains boisés afin d'augmenter leur surface de culture et ainsi pouvoir disposer de leur surplus. L'effet pervers de cette mesure devant protéger l'environnement a donc été, dans une certaine mesure, la destruction du patrimoine naturel. En réponse à ces problématiques, le gouvernement du Québec a décrété en 2001 un moratoire sur la croissance des productions porcines et sur le développement de nouvelles fermes d'élevage, avec l'objectif de permettre au

gouvernement de poursuivre son évaluation de nouvelles pistes de solutions, réglementaires et technologiques, aux problématiques environnementales et sociales du lisier de porc.

1.2. Contexte du projet

1.2.1. Chaîne de traitement *Biofertile*

De 1990 à 1997, une technologie de traitement biologique du lisier de porc a été développée, d'abord de façon indépendante par monsieur Denis Pelletier, technicien, et par la suite au sein des entreprises Soprin ADS et Dessau-Soprin. De type boues activées, la technologie BIOFERT a permis d'obtenir des résultats encourageants lors d'un essai pilote sur site en 1997 (Envirogain, 1999). Également, un traitement tertiaire par électrocoagulation a été testé au cours de cet essai dans le but d'abattre les résiduels de matières en suspension (MES), de demande chimique en oxygène (DCO) et de phosphore dans l'effluent biologique. Le procédé a produit des résultats intéressants mais nécessitait une optimisation plus poussée pour atteindre les objectifs de qualité d'eau souhaités.

Avec ces résultats intéressants, l'entreprise Envirogain inc. a été fondée par l'ingénieur Camil Dutil, qui avait participé à la réalisation de l'essai pilote, dans le but de continuer le développement de la chaîne de traitement. En vue de la commercialisation de la chaîne de traitement, un prototype de démonstration du BIOFERT a été construit en annexe du Centre d'excellence de la production porcine (CEPP), une ferme de démonstration située à Saint-Anselme (QC). La chaîne de traitement complète, désormais nommée *Biofertile* et qui sera décrite plus loin, comprenait plusieurs étapes de pré- et post-traitement en plus du traitement BIOFERT. En parallèle de ce projet, un projet de recherche et développement a été mené à l'École Polytechnique, sous la direction du professeur Yves Comeau du département de génie civil, dans le but de réaliser les évaluations technico-économiques de l'électroépuration et de l'ultrafiltration à différents endroits dans la chaîne *Biofertile*. La technologie retenue pour intégration à la chaîne serait nommée *POLIPUR*. La portion de ce projet dédiée au développement de l'électroépuration est celle qui fait l'objet de ce mémoire.

1.2.2. Travaux antérieurs sur l'électroépuración

Dans le cadre du développement de la chaîne *Biofertile*, deux séries préliminaires d'essais de traitement du lisier de porc ont été réalisées. La première a été comprise dans l'essai pilote à la ferme Coiteux de Saint-Roch-de-l'Achigan (QC) en 1997. Deux réacteurs avec électrodes d'acier, un tubulaire, un avec plaques verticales, ont été testés pour le traitement de l'effluent biologique décanté. Avec le deuxième réacteur, les paramètres de qualité d'eau de l'effluent final rencontraient les normes de rejet dans les réseaux d'égout pluviaux municipaux, à l'exception de celles spécifiées pour les MES, le phosphore total et le fer total. Toutefois, puisque ces dépassements étaient marginaux, il pouvait être envisagé qu'une optimisation des paramètres de conception et d'opération de la technologie permettrait d'atteindre les objectifs de rejet visés.

Par la suite, des essais en laboratoire ont été réalisés par Soprin ADS avec un réacteur d'électrocoagulation comprenant des électrodes verticales en acier. Cette fois, le procédé a été testé à différentes étapes de la chaîne de traitement : en tête de traitement et en clarification d'effluent biologique (avant décantation). Les effluents testés étaient le lisier de porc brut, les rejets liquides d'une boulangerie et la liqueur mixte issue du traitement du lisier de porc par le procédé BIOFERT. Le procédé a démontré une très bonne efficacité d'enlèvement des MES, de la DCO et particulièrement du phosphore.

1.2.3. But du projet

Le but de ce projet de maîtrise était de déterminer le potentiel de traitement de l'électroépuración à différents endroits d'une chaîne de traitement du lisier de porc. Les configurations possibles étaient :

- Le traitement par électroépuración d'un surnageant de fosse d'entreposage de lisier, couplé ou non avec l'ultrafiltration en pré- ou post-traitement ;

- L'intégration à la chaîne *Biofertile* :
 - en prétraitement, avant le tamis-presse;
 - en complément, entre le tamis-presse et le traitement biologique BIOFERT;
 - en polissage, après la décantation de la liqueur mixte issue du traitement BIOFERT.

Le projet a été réalisé entre 2000 et 2002 à l'École Polytechnique et sur le site du CEPP à Saint-Anselme.

1.2.4. Hypothèses

L'hypothèse principale du projet était la suivante : que l'électroépuración peut s'intégrer dans une chaîne de traitement du lisier de porc et permet un enlèvement efficace du phosphore, des MES et de la DCO. L'efficacité de cet enlèvement serait déterminée qualitativement sur une base économique dans le contexte de réglementation et de développement des technologies pour le traitement du lisier de porc au Québec.

De cette hypothèse principale découlait les hypothèses scientifiques suivantes :

- qu'avec le fer dissous électrochimiquement, les orthophosphates présents dans le liquide à traiter peuvent former des précipités et des produits d'adsorption stables, ce qui permet leur séparation du liquide sous forme solide.
- que la matière organique et inorganique sous formes dissoute, colloïdale et solide peut être efficacement déstabilisée par l'injection d'ions ferreux, ce qui permet la coagulation-floculation de cette matière et sa séparation du liquide.
- que les solides formés par précipitation et par coagulation-floculation peuvent être séparés efficacement par décantation et flottation.

1.2.5. Objectifs

1. Évaluer l'impact de certains paramètres sur : a) l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates et b) l'efficacité de la décantation des solides permettant l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES. Cette évaluation serait réalisée par l'entremise d'essais d'électroépuración en mode cuinée et d'études complémentaires de laboratoire sur des effluents synthétiques et des effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement, y compris des essais pilotes sur site au CEPP de Saint-Anselme. Les paramètres étaient les suivants :
 - les paramètres de conception du réacteur (distance inter-électrodes, rapport entre la surface des électrodes et le volume du réacteur, régime hydraulique) ;
 - les paramètres d'opération du réacteur (densité de courant, dosage de fer, aération, ajouts de produits chimiques) ;
 - la composition chimique du liquide (pH, sels, concentration initiale d'orthophosphates, présence et nature d'autres constituants de l'effluent) ;
2. Évaluer la performance de l'électrocoagulation avec l'électroflottation en continu pour l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES d'effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement.

1.3. Plan du mémoire

Ce mémoire documente des résultats pertinents du projet à travers ses étapes de réalisation. Il comprend cinq chapitres, dont cette introduction, et 6 annexes. Le chapitre 2 présente une revue de la littérature dans les domaines du traitement du lisier de porc et des technologies d'électroépuración. Le chapitre 3 présente le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser le projet. Le chapitre 4 présente les résultats du projet, l'analyse et l'interprétation de ceux-ci ainsi qu'une synthèse des phénomènes observés. Enfin, le chapitre 5 présente les conclusions du projet et des propositions pour les travaux futurs.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1. Traitement du lisier de porc

2.1.1. Lisier de porc

Le lisier de porc est constitué des déjections des animaux et de l'eau de dilution provenant des bâtiments de ferme (gaspillage par les abreuvoirs, lavage des planchers) et des précipitations dans les fosses d'entreposage. Selon la taille et le type de porcs (truies, truies sèches, porcelets, porcs à l'engraissement), la production de lisier est de 2 à 20 litres par porc par jour. Avec le volume de dilution supplémentaire, 20 à 40 % selon les méthodes de gestion de l'eau de la ferme, de 2 à 28 litres de lisier au total sont récoltés (Envirogain, 1999).

En exemple des caractéristiques moyennes du lisier, le Tableau 2.1 présente celles, tous élevages confondus, des fermes porcines en Montérégie-Est. Dans l'optique du traitement du lisier de porc, ses caractéristiques importantes sont qu'il est fortement dilué (faible teneur en matières sèches) et qu'il a un rapport carbone / azote faible (une plus grande proportion d'azote que dans d'autres effluents).

Tableau 2.1 Composition moyenne des lisiers de porc en Montérégie-Est
(Envirogain, 1999)

Paramètres	Unités	Valeurs
Nombre de fermes échantillonnées	--	302
Matières sèches	% sur base humide	3.5
Azote total (N)	mg·L ⁻¹	3 700
Phosphore (P ₂ O ₅)	mg·L ⁻¹	2 700
Potassium (K ₂ O)	mg·L ⁻¹	2 200
Magnésium (Mg)	mg·L ⁻¹	400
Calcium (Ca)	mg·L ⁻¹	1 400
Azote ammoniacal (N-NH ₄)	mg·L ⁻¹	2 700
Matière organique	% sur base sèche	65.9
Rapport carbone / azote	--	3.5

2.1.2. Technologies de traitement

La sélection d'une technologie de traitement du lisier de porc repose sur plusieurs critères ayant trait au contexte global (objectifs de l'éleveur, disponibilité de main-d'œuvre, perspectives d'avenir, possibilité de solutions collectives, etc.), au contexte environnemental (normes, surface épandable disponible, teneur en azote du lisier, volumes à traiter, etc.), aux coûts du système (y compris les bénéfices de sous-produits valorisés), à sa pérennité (fiabilité technique, évolutivité, etc.) et enfin aux effets induits (réduction des odeurs, amélioration de l'image, avance technologique, etc.) (Guiriec, 2000).

Les principales technologies en application ou en développement au moment de la réalisation de ce projet sont présentées dans les paragraphes suivants par famille de mécanismes. Il faut mentionner que selon la qualité d'eau obtenue suite à ces traitements, en plus des critères mentionnés ci-dessus, les choix de rejet, de

réutilisation ou de traitement ultérieur sont multiples : le rejet au cours d'eau ou en réseau d'égout, l'irrigation, le recyclage dans les bâtiments de ferme, les traitements de polissage, etc. De la même façon, les caractéristiques des solides obtenus par séparation détermineront leur potentiel de revalorisation sous forme d'engrais, d'additifs alimentaires, etc.

2.1.2.1. Physiques

Il s'agit ici de technologies de séparation liquide-solide, dont les objectifs de traitement varient selon la stratégie technico-économique de traitement.

Séparation mécanique ou gravitaire

Les tamis, les pressoirs, les décanteurs, les centrifuges, les toiles filtrantes séparent les phases liquide et solide du lisier et permettent généralement d'obtenir des solides avec 10% à 30% de siccité (Envirogain, 1999). Ces techniques sont généralement utilisées en pré- ou post-traitement d'autres technologies afin de faciliter l'application de celles-ci en réduisant les volumes à traiter ou en permettant la manutention des solides.

Séparation membranaire

Selon la porosité et le type de membrane, la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse permettent d'isoler des composantes du lisier allant des particules en suspension jusqu'aux ions et éléments nutritifs dissous (ammoniaque, orthophosphates, minéraux, etc.). Les membranes à fine porosité (osmose inverse, nanofiltration) requièrent un prétraitement et serviront à produire une eau dans le but de la recycler ou la rejeter au cours d'eau tandis que les membranes plus grossières agiront plutôt comme technique de séparation mécanique des solides comme celles mentionnées ci-dessus.

2.1.2.2. Physicochimiques

Les techniques physicochimiques, ou *chimiques*, consistent généralement en une coagulation-floculation à l'aide de sels métalliques et possiblement d'aide-coagulants ou de floculants organiques. Ces traitements sont suivis d'une étape de séparation physique des solides (décantation, pressage, etc.).

2.1.2.3. Biologiques

Les stratégies de traitements biologiques du lisier de porc sont nombreuses et incorporent fréquemment une composante de valorisation de la matière, soit sous forme d'engrais, de compost ou d'énergie. En raison de la nature des conditions permettant aux microorganismes de survivre, il n'est généralement pas possible d'obtenir un effluent liquide qui respecte les normes de rejet au cours d'eau, particulièrement en ce qui a trait au phosphore et aux MES. Si tel est l'objectif ultime, un traitement de polissage est nécessaire.

Les procédés biologiques peuvent être appliqués sur le lisier brut ou sur des composantes du lisier suite à un prétraitement. Ils peuvent être combinés à d'autres procédés biologiques ou peuvent être modulés par l'ajout d'additifs tels que des enzymes, des levures ou des bactéries sélectionnées; toutes ces variantes donnent lieu à différents procédés commerciaux dont les objectifs de valorisation ou les avantages techniques varient mais dont les mécanismes de base sont toutefois semblables. Les procédés biologiques génériques sont (Envirogain, 1999) :

- le traitement aérobique de type boues activées ;
- le traitement aérobique / anoxie / anaérobique de type réacteur biologique séquentiel pour l'oxydation de la matière organique, la nitrification et la dénitrification ;
- la biofiltration ;
- les marais filtrants;

- la digestion anaérobie ou *méthanisation* ;
- le compostage pour le traitement des boues;

2.1.2.4. Thermiques

Comme avec les techniques physiques, les procédés thermiques sont intégrés à une chaîne de traitement. Ils permettent la gestion de solides qui ont été préalablement séparés du lisier brut ou traité.

Le séchage permet d'obtenir des solides contenant peu d'eau et est souvent employé pour la production d'engrais à valeur ajoutée. La déshydratation passive est une technique de séchage biophysique qui met à profit l'énergie thermique produite par les processus biologiques se produisant dans le lisier.

L'incinération permet de disposer des solides produits et, selon l'aménagement, de récupérer la chaleur produite.

2.1.3. Chaîne de traitement *Biofertile*

En raison de sa charge en éléments nutritifs (phosphore, azote) et de sa dilution importante, aucune technique seule ne permet, à prix intéressant, l'élimination ou le traitement complet du lisier de porc menant au rejet au cours d'eau sans impact environnemental. C'est pourquoi les efforts de commercialisation de solutions de traitement incorporent plusieurs étapes de traitement et tentent parfois de valoriser des sous-produits afin de réduire les coûts d'opération. Tel est le cas de la filière de traitement *Biofertile*, schématisée à la Figure 2.1.

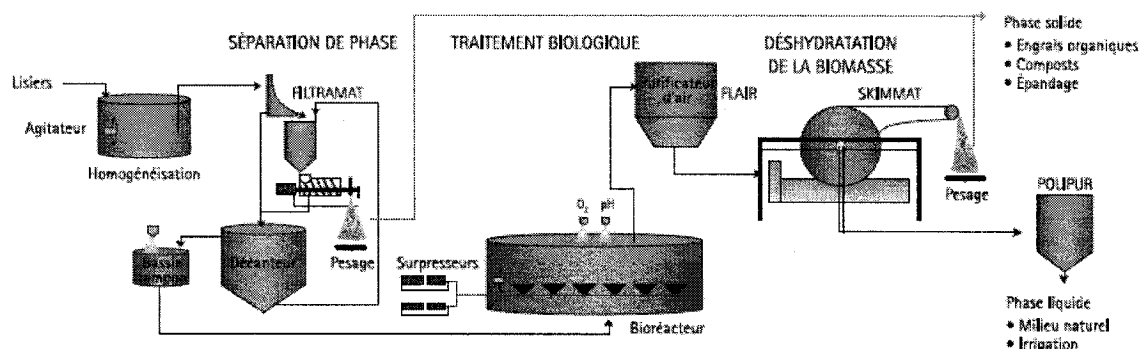


Figure 2.1 Schéma de la chaîne de traitement *Biofertile*
(Envirogain, année inconnue)

La chaîne de traitement consiste en les étapes suivantes :

- une séparation des solides par un tamis-presse (*FILTRAMAT*) et un décanteur, les boues étant par la suite compostées à l'extérieur de la ferme;
- un traitement biologique séquentiel pour l'oxydation de la matière organique, la nitrification et la dénitrification (anciennement *BIOFERT*);
- une biofiltration sur lit percolant permettant le traitement des gaz (*FLAIR*);
- une séparation des boues biologiques par un tamis rotatif (*SKIMMAT*) où les boues sont combinées aux solides séparés par le *FILTRAMAT* pour le compostage hors ferme;
- un polissage du liquide obtenu (*POLIPUR*), dont l'électroépuration a été une des technologies candidates, pour l'enlèvement du phosphore et des matières organiques résiduelles.

2.2. Electroépuración

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

2.2.1. Éléments d'électrochimie appliquée

Les notions de base nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimiques seront d'abord présentées dans les paragraphes suivants et seront suivies d'une brève discussion des principaux éléments de conception de réacteurs électrochimiques.

2.2.1.1. Notions de base d'électrochimie

Cette section expliquera d'abord comment se produit le courant électrique et ionique dans une cellule électrochimique. Ensuite, les principaux concepts thermodynamiques et cinétiques seront exposés et les éléments contribuant au phénomène de surtension seront brièvement présentés.

2.2.1.1.1. Courant, potentiel et transport des charges

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

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

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

$$F = N_A e_0 = 6.0220 \times 10^{23} \cdot 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad (2)$$

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

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

$$i = I / A \quad (3)$$

Comme pour l'eau qui tombe dans une chute, dans un courant électrique les charges électriques se déplacent d'une région de potentiel électrique élevé vers une autre avec un potentiel moins élevé. La différence, ou chute, de potentiel est désignée comme *voltage* ou *tension*, U , exprimée en Volts et équivalente à 1 Joule d'énergie par Coulomb de charge (i.e. $1 \text{ V} = 1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$).

L'électron étant chargé négativement, il se déplace d'un potentiel plus négatif vers un potentiel moins négatif (plus positif). Toutefois, la convention veut que la direction d'un courant électrique est celle qui suit le déplacement des charges positives; par conséquent la direction du déplacement des électrons dans un fil électrique est en fait l'inverse de celle du courant.

Une cellule électrochimique est unique en ce sens qu'elle comprend à la fois le flux de charges électroniques et ioniques. Le flux vectoriel $\mathbf{J}$ de ces dernières à travers un plan est exprimée par :

$$\mathbf{J}_j = \underbrace{D_j \nabla C_j}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{z_j F}{RT} \cdot D_j C_j \nabla \phi}_{\text{Migration}} + \underbrace{C_j \mathbf{u}}_{\text{Convection}} \quad (4)$$

où l'opérateur Laplace ∇ permet de traiter le système dans l'espace selon les axes $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ et $\mathbf{z}$, D_j , C_j et z_j sont le coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), la concentration ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et la charge des ions (C), R est la constante des gaz ($8.3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et $\mathbf{u}$ est la vitesse de mouvement de la solution ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Le flux d'ions est donc engendré par trois éléments : la diffusion, la migration et la convection. Les forces motrices correspondantes sont ainsi les gradients de concentration, de potentiel électrique et de densité de la solution. Puisque l'objectif de l'ingénierie des technologies électrochimiques est de maximiser le transport de masse des espèces électroactives à la surface des électrodes, différentes stratégies peuvent être employées pour affecter ce flux, notamment grâce à la convection forcée, c'est-à-dire l'agitation. Les éléments d'ingénierie seront discutés plus longuement à la section 2.2.1.2.

La capacité d'un médium à permettre le passage de l'électricité (électronique ou ionique) est appelé la conductance et est l'inverse de la résistance :

$$K = 1/R = \kappa \cdot A/l \quad (5)$$

où K et R sont la conductance et la résistance exprimées en Siemens (S) et Ohms (Ω), κ est la conductivité ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) et A et l sont la section du médium perpendiculaire au champ électrique (m^2) et la distance du segment de médium dans la direction du champ électrique (m).

La conductivité d'un ion en solution est dépendante de sa concentration, sa charge et sa mobilité μ ($\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) :

$$\kappa_j = C_j |z_j| \mu_j \quad (6)$$

où la mobilité de l'ion est liée au coefficient de diffusion :

$$\mu_j = |z_j| \frac{F}{RT} D_j \quad (7)$$

Ainsi, la conductivité d'une solution est affectée par la concentration, la charge et la mobilité des ions, cette dernière étant influencée par la température, la viscosité de la solution, l'hydratation de l'ion, etc.

Par ailleurs, selon la loi d'Ohm, le courant, la tension et la résistance (l'inverse de la conductance) sont reliés :

$$U = IR = I / K \quad (8)$$

Ainsi, plus la résistance d'un médium est grande, plus la tension nécessaire pour induire un courant sera élevée. Ceci est d'importance dans le domaine de l'électrochimie, puisqu'une faible conductivité de la solution engendrera des pertes d'énergie par chaleur (l'effet Joule) selon la relation :

$$P = I^2 R \quad (9)$$

où P est la puissance perdue en kiloWatts.

2.2.1.1.2. Thermodynamique et équilibre d'oxydoréduction

Dans une cellule électrochimique simple, deux électrodes placées dans un conducteur ionique sont reliées électriquement entre elles. Tel qu'illustré à la Figure 2.2 (a), lorsque la cellule est opérée en mode galvanique, comme une pile qui se décharge, des réactions chimiques d'oxydation se produisent spontanément à l'anode. Les électrons ainsi libérés se déplacent dans le circuit jusqu'à la cathode, où ils participent à des réactions chimiques de réduction. Un courant de contre-ions au sein du médium assure l'électroneutralité des solutions, sinon une polarisation des deux demi-cellules menant au potentiel d'oxydoréduction opposé au potentiel initial se développerait rapidement, ce qui freinerait la réaction.

Tel qu'illustré à la Figure 2.2 (b), lorsque la même cellule est opérée en mode électrolytique, comme une pile qu'on recharge, une source de potentiel externe sert à créer une différence de potentiel opposée au minimum à ce qu'elle ne serait normalement dans la cellule, ce qui force les réactions d'oxydoréduction inverses. Ce

potentiel minimum auquel on doit polariser les électrodes afin d'amorcer les réactions dépend entre autres des potentiels de réduction des espèces chimiques, E^0 .

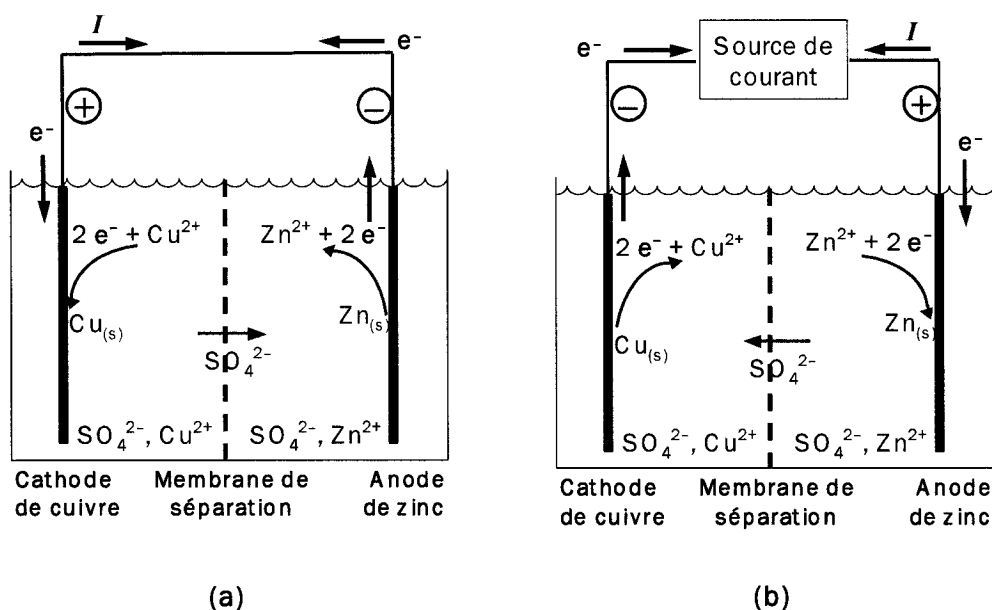


Figure 2.2 Cellule électrochimique simple de cuivre et de zinc
(a) Mode galvanique; (b) mode électrolytique

Pour le couple illustré à la Figure 2.2, les réactions sont :



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

Cet exemple permet d'illustrer la signification chimique du courant électrique dans une cellule électrochimique : plus le courant électrique est grand, plus le taux des réactions électrochimiques est grand. Ceci est démontré lorsque la loi de Faraday, exprimée par l'équation (10) ci-dessous, est combinée à la relation (1) :

$$Q = nFN \quad (10)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (11)$$

où n et N sont la stoechiométrie des électrons et le nombre de moles impliquées dans la réaction. Par conséquent, le courant électrique dans une cellule électrochimique a une dimension de moles de produit par unité de temps. En reprenant l'exemple de la Figure 2.2, pour chaque ampère de courant, la quantité de cuivre plaquée serait :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \text{ mol} \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0000052 \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (12)$$

ce qui correspond à 1.2 gramme de cuivre par heure.

Les potentiels de réduction sont intéressants en ce qu'ils permettent d'entrevoir si une réaction de réduction est favorisée par rapport à une autre d'un côté thermodynamique, c'est-à-dire dans des conditions d'équilibre. Le Tableau 2.2 donne les valeurs des potentiels standards pour des couples d'oxydoréduction communs.

Tableau 2.2 Potentiels de réduction standards de couples d'oxydoréduction communs

Solutions aqueuses, activité = 1 M, 298K (Savadoço, 2000)

Réaction	Potentiel (V)
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1.66
$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.41
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.04
$2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0.00
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}$	+0.16
$\text{ClO}_4^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^{-}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	+0.17
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0.34
$\text{ClO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^{-}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	+0.35
$\text{O}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	+0.40
$\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0.52
$\text{ClO}_2^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^{-}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	+0.59
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	+0.77
$\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	+0.90
$\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0.96
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$	+1.07
$\text{O}_2_{(\text{g})} + 4 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1.23
$\text{Cl}_2_{(\text{g})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	+1.36
$\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} + 8 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1.49
$\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1.78
$\text{O}_3_{(\text{g})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+2.07

À partir de ces potentiels de réduction standards, l'équation de Nernst permet de calculer le potentiel de réduction de réactions dans d'autres conditions :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O C_O}{\gamma_R C_R} \quad (13)$$

où γ_O , γ_R , C_O et C_R sont les coefficients d'activité et les concentrations ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) des formes oxydées et réduites d'un couple rédox. Ainsi, le potentiel de réduction de H^+ serait :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (14a)$$

où a_{H^+} et a_{H_2} sont les activités de l'ion et du gaz hydrogène. Cette équation mène à :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00 \text{ V} - 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1} \quad (14b)$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} = 0.0591 \text{ pH} \quad (14c)$$

où la tension résultante est fonction du pH du médium. L'importance du pH dans cet équilibre électrochimique, ainsi que dans nombre d'autres, est à noter. En effet, le pH de la solution influence fortement plusieurs équilibres d'oxydoréduction et rend parfois impossible en pratique l'existence de certaines espèces chimiques. Les diagrammes de Pourbaix, dont un exemple est démontré à la Figure 2.3, permettent de visualiser plusieurs situations pouvant avoir lieu en fonction du potentiel d'oxydoréduction, du pH et des concentrations d'ions en solution pour des couples rédox donnés. Dans cette figure, les lignes délimitant les espèces solides et ioniques représentent les situations où la concentration de l'espèce ionique est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les lignes délimitant deux espèces ioniques représentent l'état équimolaire et, finalement, les lignes délimitant les espèces solides représentent l'état auquel ces deux espèces sont également favorisées.

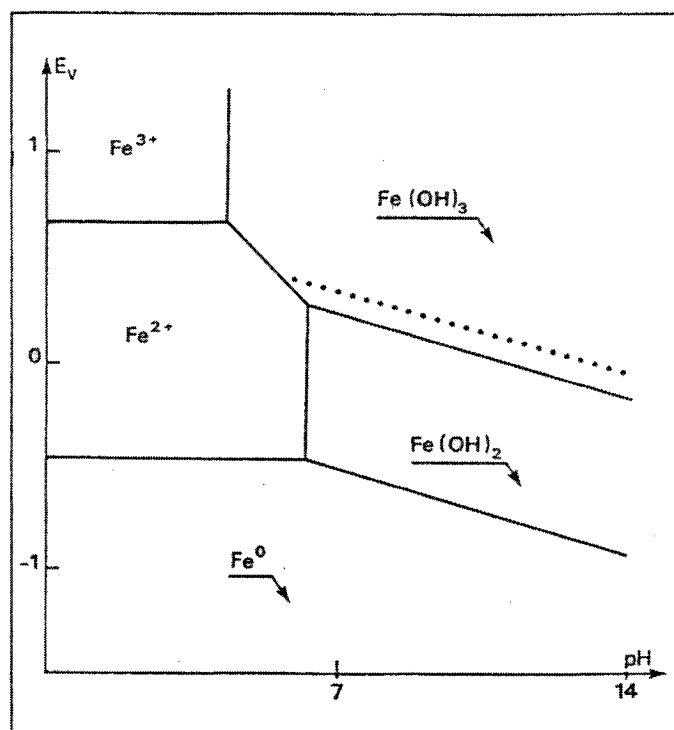


Figure 2.3 Diagramme de Pourbaix du couple rédox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$
 (Cansado, 1997)
 * E_v est exprimé en Volts

2.2.1.1.3. Cinétique de réactions électrochimiques à la surface de l'électrode

Ayant repassé certains éléments de thermodynamique et d'équilibre des réactions d'oxydoréduction, les aspects cinétiques doivent à présent être discutés. Cela tient du fait que les vitesses de réaction ne sont pas toutes infiniment grandes et que l'équilibre des réactions électrochimiques dicté par l'équation de Nernst n'est pas toujours atteint.

Dans le cas où la cinétique des réactions d'un couple rédox n'est pas très rapide, le courant obtenu obéira à l'équation de Butler-Volmer :

$$i = nF(r_O - r_R) \quad (15a)$$

$$i = nFk^{o'} \left\{ C_R^s \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(E - E^{o'})}{RT} \right] - C_O^s \exp \left[\frac{-\alpha nF(E - E^{o'})}{RT} \right] \right\} \quad (15b)$$

où r_O et r_R sont les taux des réactions anodique (d'oxydation) et cathodique (de réduction), α est le facteur de symétrie du taux de réaction, $k^{o'}$ est la constante de vitesse conditionnelle pour les réactions à la surface d'une électrode et C_R^s et C_O^s sont les concentrations des espèces réduite et oxydée à la surface de l'électrode. Ainsi, le caractère réversible d'une réaction, exprimée par le paramètre α , la vitesse de réaction à l'interface de l'électrode, exprimée par $k^{o'}$, et finalement les concentrations des espèces chimiques à cette interface sont autant d'éléments qui influenceront sur la vitesse des réactions et, ainsi, sur le courant électrique obtenu.

2.2.1.1.4. Surtension et polarisation

Comme il a été mentionné à la section 2.2.1.1.2, lorsqu'il s'agit d'opérer une cellule en mode électrolytique, une tension opposée correspondant, au minimum, au potentiel d'oxydoréduction de la réaction doit être appliquée. Or, il s'avère qu'une polarisation supplémentaire de la cellule s'observe qui doit être surmontée :

$$E = E_{\text{équilibre}} + \eta \quad (16)$$

Cette surtension, η (V), peut être décomposée en trois éléments :

$$\eta_{\text{totale}} = \eta_{\text{ohmique}} + \eta_{\text{concentration}} + \eta_{\text{activation}} \quad (17)$$

La surtension ohmique est liée à la résistance de la solution, la surtension de concentration est influencée par le gradient de concentration entre l'interface de l'électrode et la solution mère et la surtension d'activation est dictée par l'énergie d'activation nécessaire pour initier la réaction à la surface de l'électrode, ce qui est

tributaire des processus physicochimiques impliqués (formation de bulles de gaz, déposition de solide, etc.).

Le transfert des charges et de la masse sont ainsi des éléments qui font en sorte que le courant obtenu en fonction de la tension appliquée a généralement un comportement tel que schématisé à la Figure 2.4. Au-delà d'un certain potentiel, le courant est limité à $i_{L,c}$ et $i_{L,a}$ qui est le courant limite pour les réactions cathodiques et anodiques respectivement. La zone où l'augmentation du courant est linéairement proportionnelle à la tension est dénommée la région de Tafel.

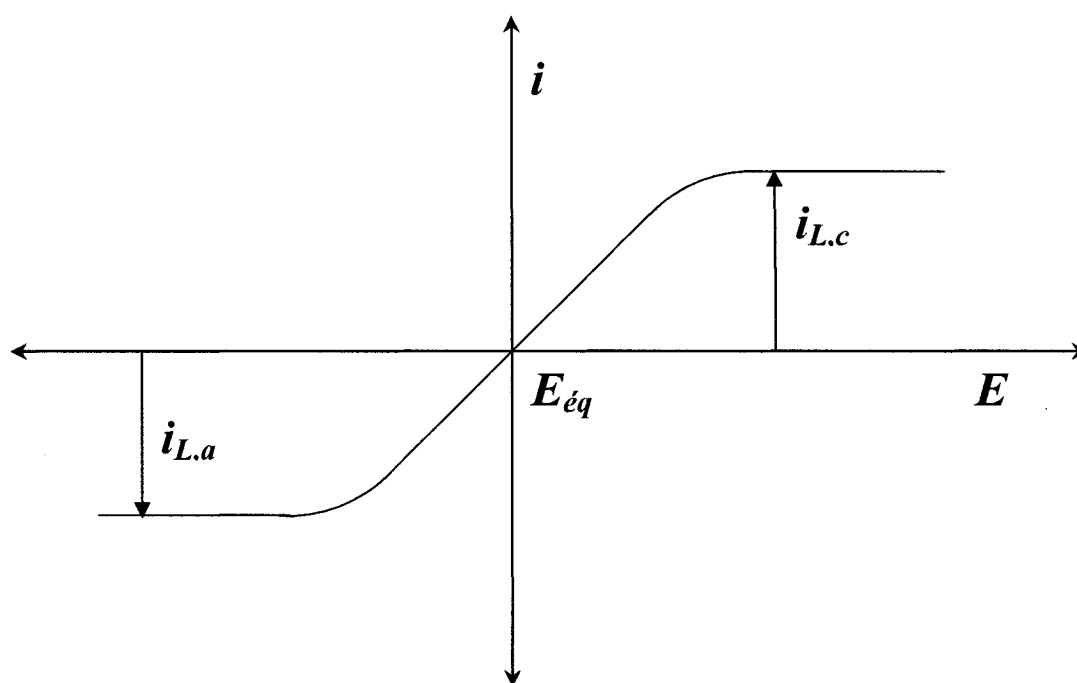


Figure 2.4 Courbe courant-potentiel typique d'une cellule électrochimique
(Adapté de Rajeshwar et Ibanez, 1997)

2.2.1.1.5. Réactions électrochimiques favorisées

Lorsque plusieurs réactions électrochimiques sont possibles dans une cellule, la réaction primaire sera favorisée de façon plus ou moins importante par une combinaison de facteurs ayant trait à la thermodynamique (son potentiel d'oxydoréduction standard, les concentrations des espèces impliquées), à la cinétique de réaction et à la surtension nécessaire (son énergie d'activation et la concentration des acteurs chimiques dans la zone d'interface de l'électrode). Ainsi, par exemple, la densité de courant, le pH, la température, la concentration d'oxygène, la concentration d'ions chlorures, etc. influenceront la nature et la proportion des oxydants produits dans une cellule électrochimique aqueuse (O_2 , O_3 , $O^\bullet$, Cl_2 , $OCI^\bullet$, H_2O_2 , $OH^\bullet$, $HOO^\bullet$, etc.).

Néanmoins, lorsque les caractéristiques du réacteur et de l'effluent sont fixes, la densité de courant est le paramètre d'opération qui permet de favoriser les réactions électrochimiques désirables puisqu'elle est fonction du potentiel appliqué et de la surtension des réactions. C'est ainsi par exemple qu'on peut cibler la densité de courant correspondant à la vitesse d'oxydation maximale d'une molécule en fonction de sa concentration et de son transfert de masse et éviter le développement de la réaction de production d'oxygène par l'électrolyse de l'eau qui prendrait place à des surtensions plus élevées.

2.2.1.2. Éléments de conception de réacteurs électrochimiques

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

La forme, le mode d'opération, le régime hydraulique de l'électrolyte, le contrôle de température, le nombre d'électrodes, le type de connexions électriques, le degré de séparation entre les solutions anodique et cathodique et la structure et le mouvement des électrodes sont les variables de conception typiques dans une cellule électrochimique. De plus, le design sera orienté selon les réactions que l'on veut

favoriser - anodiques, cathodiques ou les deux - et selon l'influence ou l'interférence posée par les produits de réactions secondaires dans la solution mère ou à l'électrode opposée. Tel que mentionné à la section précédente, dans ce cas un choix judicieux de la composition de la solution, des matériaux d'électrodes et de la tension appliquée peuvent minimiser ou parfois éliminer les réactions dites *parasites*, comme dans l'exemple de la production de chlore gazeux ($\text{Cl}_{2(g)}$) qui est favorisée par rapport à celle de l'oxygène ($\text{O}_{2(g)}$) par le choix des anodes (à *dimension stable*) lors de l'électrolyse d'une solution de NaCl (Rajeshwar et Ibanez, 1997). Des choix de design communs sont présentés au Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Éléments communs de design de réacteurs électrochimiques
(Rajeshwar et Ibanez, 1997)

Élément de design	Choix possibles	
Mode d'opération	Cuvée	Continu
Régime de mélange	Actif	Passif
Séquences de réacteurs	Multiples séquences et combinaisons possibles	
Mode de séparation du produit	Multiples stratégies, selon le produit obtenu	
Nombre de paires d'électrodes	Unique	Multiple
Géométrie d'électrodes	Deux dimensions	Trois dimensions
Mouvement d'électrodes	Statique	Dynamique
Mode de connexion d'électrodes	Monopolaire	Bipolaire
Type de courant	Continu	Alternatif
Mode d'alternance du courant	Symétrique	Asymétrique
Contrôle du courant	Potentiostatique	Galvanostatique
Distance inter-électrodes	Modérée	Capillaire
Composition des solutions à traiter - Ajustement de la composition - Endroit de l'ajustement	Pas d'ajout Interne	Ajouts Externe
Division des cellules	Non divisées	Divisées
Fermeture du réacteur	Ouverte	Scellée
Type d'électrolyte	Liquide	Polymère solide
Nombre de phases d'électrolyte	Unique	Multiple

Afin d'éclairer la discussion des paragraphes suivants, certaines considérations de conception de réacteurs électrochimiques méritent d'être brièvement discutées.

Mode d'opération et régime de mélange

Les configurations les plus communes sont schématisées à la Figure 2.5. On pourra également influencer le mélange et le transport de masse selon le type et le mouvement d'électrodes (Figure 2.5).

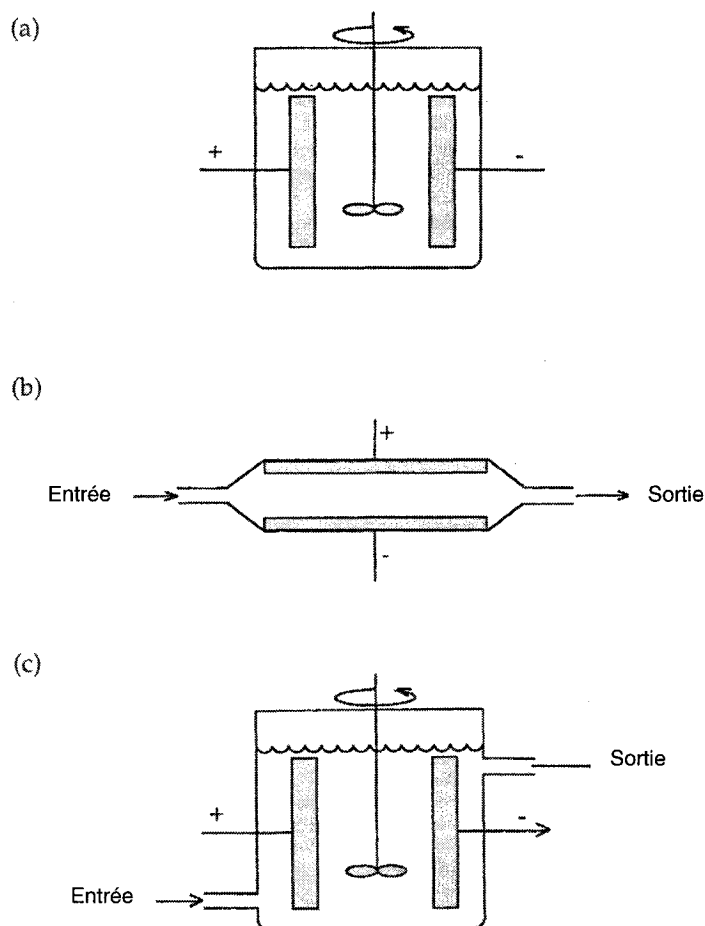


Figure 2.5 Modes d'opération et régimes de mélange communs de réacteurs électrochimiques

(a) cuvée; (b) piston; (c) continu avec agitation.
(Adapté de Rajeshwar et Ibanez, 1997)

Séquence de réacteurs

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

Mode de séparation du produit

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

Nombre de paires d'électrodes

Ce paramètre est un facteur qui entre en jeu pour déterminer le rapport entre la surface d'électrode et le volume du réacteur (la *surface volumique*). De ce fait, il pourra influencer le transfert de masse à l'électrode.

Mode de connexions d'électrodes

Les configurations monopolaire, bipolaire ou combinées peuvent être sélectionnées, telles que schématisées à la Figure 2.6. Dans un réacteur monopolaire, les cellules sont connectées en parallèle et ont ainsi la même chute de tension à travers chaque paire d'électrodes. Cela requiert des tensions moins élevées mais un plus grand courant, ce qui se traduit par une puissance électrique et un champ magnétique accrus. À l'opposé, dans un réacteur bipolaire les cellules extérieures sont les seules à être connectées de telle sorte que les autres électrodes acquièrent une double polarité, chaque face étant opposée électriquement à l'électrode adjacente, et une fraction de la

chute de potentiel totale dans la cellule. Cette configuration offre l'avantage de nécessiter moins de puissance électrique et moins de connexions physiques. Finalement, tel que démontré à la Figure 2.6, des configurations combinées peuvent également être utilisées.

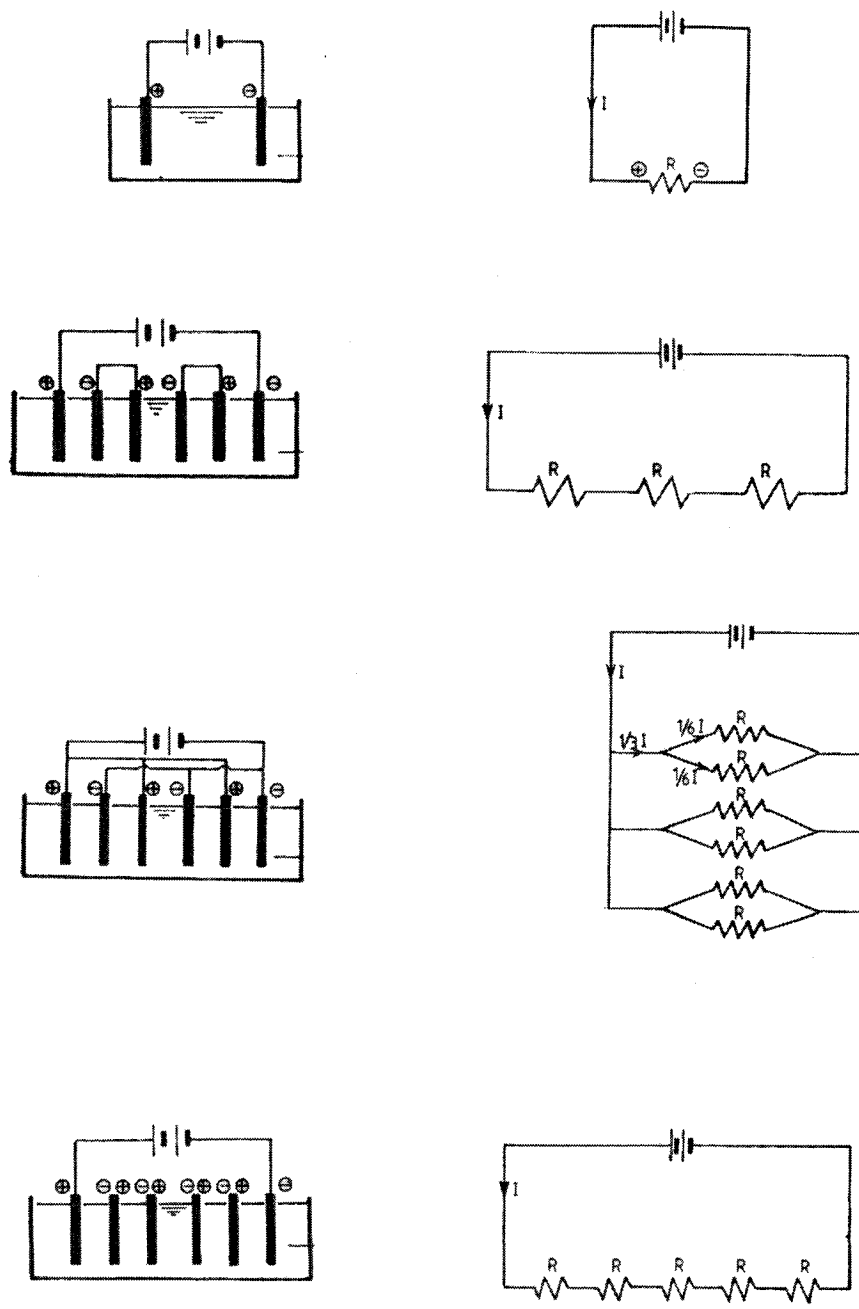


Figure 2.6 Configurations monopolaires, bipolaires et combinées dans des réacteurs électrochimiques

(a) Monopolaire simple; (b) mixte: électrodes internes en série mais non reliées aux électrodes externes; (c) monopolaire à plusieurs électrodes ; (d) bipolaire. (Adapté de Pretorius et al., 1991)

Type, mode d'alternance et contrôle du courant

De multiples combinaisons de forme et d'alternance du courant peuvent être utilisées. Si le courant est continu, on alternera tout de même la polarité de façon périodique afin de réduire le taux d'encrassement ou d'entartrage des électrodes. S'il est alternatif, la fréquence et la symétrie de l'alternance pourront être optimisées afin d'améliorer le traitement ou, encore une fois, prévenir l'entartrage des électrodes. Finalement, on pourra soit contrôler la tension dans la cellule en permettant au courant de varier, soit maintenir le courant souhaité en laissant moduler la tension en fonction des conditions dans le réacteur.

Efficacité énergétique

On tentera par différentes méthodes de minimiser les pertes d'énergie sous forme de chaleur dans le réacteur: en diminuant la distance inter-électrodes, en augmentant la conductivité de la solution et des électrodes, en minimisant les pertes de potentiel dans les jonctions, etc. D'autre part, la distribution de courant devra normalement être aussi homogène que possible afin de minimiser les réactions parasites, les pertes de courant, le réchauffement localisé, etc. Ainsi, la forme et l'arrangement des électrodes dans le réacteur, les connexions électriques et le design du corps du réacteur sont parmi les facteurs à considérer.

Distance inter-électrodes

On optimisera la distance inter-électrodes en fonction de la diminution de la tension à appliquer, du risque de courts-circuits, du régime de mélange et de la facilité d'entretien.

Ajustement de la composition de la solution à traiter

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

Contrôle de température

La chaleur peut être produite entre autres par la réaction électrochimique, par les pertes d'énergie dues à la résistance ou par la friction causée par les composantes mécaniques et le mouvement des électrodes. Cela pourra affecter positivement ou négativement les réactions visées ou encore les processus de séparation de produit subséquents. Ainsi, on choisira de contrôler ou non la température du réacteur.

Critères de performance

Il existe nombre de paramètres pouvant être calculés pour décrire la performance d'un réacteur électrochimique. Selon le type de réacteur, les objectifs de procédé et les conditions d'opération, on choisira les paramètres les plus appropriés. Pour les travaux de recherche dont il est question dans ce mémoire, l'efficacité de courant est le paramètre retenu. Ce critère compare la quantité réelle de métal dissous par rapport à la quantité théorique calculée à partir de la charge électrique totale injectée au cours de l'expérience :

$$\phi (\%) = 100 \cdot \frac{m_{exp}}{m_{théo}} \quad (18a)$$

$$\phi (\%) = 100 \cdot \frac{m_{exp} \cdot nF}{ItM} \quad (18b)$$

où $m_{théo}$ et m_{exp} sont les masses (g) de métal dissous en théorie et en réalité à la suite de l'expérience et M est la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) du produit.

2.2.2. Technologies d'électroépuration

Les notions de base en électrochimie appliquée étant établies, cette section offrira un survol des catégories de technologies électrochimiques de traitement des rejets. Leur principe de fonctionnement ainsi que leurs principales applications seront exposés afin de permettre au lecteur de situer les deux techniques qui font l'objet de ce mémoire, l'électrocoagulation et l'électroflottation, dans la grande panoplie des technologies d'électroépuration.

2.2.2.1. Introduction aux technologies d'électroépuration

C'est en Grande-Bretagne en 1887 qu'un premier brevet a été accordé pour l'utilisation de l'électrochimie dans le traitement des eaux usées municipales (Marson, 1965, cité par Vik et al., 1984). Une station d'épuration, où ces eaux étaient combinées à de l'eau de mer pour que soit produit du chlore gazeux comme désinfectant au cours de l'électrolyse, aurait vu le jour en 1889 et aurait été opérée pendant 10 ans. Dans les décennies suivantes, d'autres usines d'épuration ont été implantées aux Etats-Unis et ailleurs. Toutefois, la perception de coûts d'opération élevés de ces usines et la disponibilité grandissante de coagulants chimiques produits à grande échelle ont fait en sorte que les usines ont généralement été abandonnées dans les années 1930 (Holt et al., 2002). Néanmoins, la recherche a continué pendant la deuxième moitié du siècle, surtout en URSS, aux Etats-Unis et en Europe du Nord, afin d'améliorer la compréhension des technologies et ainsi accroître leur efficacité et leur intérêt économique. Par conséquent, les technologies d'électroépuration ont trouvé des applications à plus petite échelle au cours des années 1980 – 1990, surtout dans les domaines des mines et de la transformation des métaux, et ont démontré une faisabilité

et une fiabilité intéressantes lorsqu'une bonne compréhension technique au niveau du design et de l'opération permettent d'en exploiter le plein potentiel. Depuis, un intérêt renouvelé pour ces technologies est constaté en recherche comme en entreprise, porté en bonne partie par la nécessité de développer des technologies de traitement de la pollution et des procédés industriels alternatifs moins polluants.

Quoique l'électrochimie présente effectivement des possibilités très intéressantes pour la réduction de pollution à la source, grâce à des procédés alternatifs mettant à profit le réactif « propre » qu'est l'électron, ces progrès ne feront pas l'objet du propos de cette section. Par ailleurs, les technologies d'électroépuración offrent de nombreux avantages non seulement pour traiter la pollution avant le rejet en milieu récepteur mais aussi pour recycler et revaloriser des matériaux. En ce qui a trait au contrôle de la pollution, les avantages sont multiples (Rajeshwar et Ibanez, 1997; Jüttner et al., 2000) et sont présentés dans les paragraphes suivants.

Compatibilité environnementale

Puisque le « réactif » principal est l'électron, il y a généralement moins d'utilisation de produits chimiques. En plus de diminuer le besoin de produire, de transporter et de manier des produits chimiques, cela diminue également la pollution saline secondaire et la consommation d'alcalinité dans les eaux.

Polyvalence

Les procédés électrochimiques peuvent traiter, de façon directe ou indirecte, des espèces chimiques ou des polluants de toute nature – organique, inorganique, biochimique – dans toutes les phases – gazeuse, liquide, solide – au terme de processus physicochimiques variés : oxydation, réduction, précipitation, production de gaz, changement de pH ou neutralisation des charges. De plus, une profusion de matériaux, de formes et de configurations de réacteurs et d'électrodes peuvent être sélectionnés en fonction de la tâche à accomplir. Finalement, les volumes traités peuvent varier de l'ordre de microlitres à celui de centaines de milliers de mètres cubes.

Efficacité énergétique

Les procédés d'électroépuración sont parfois opérés à de plus faibles pressions et températures que d'autres procédés (e.g. incinération, oxydation supercritique), ce qui permet des économies d'énergie intéressantes. De plus, la conception judicieuse d'un réacteur couplée au contrôle précis du procédé permettent d'optimiser l'utilisation d'énergie et d'augmenter sa rentabilité.

Sélectivité

En contrôlant précisément la tension appliquée, on peut dans certains cas choisir d'agir sélectivement sur certains polluants et ainsi diminuer les réactions secondaires.

Automatisation aisée

En raison de la nature électronique des principales variables (tension, courant) dans les procédés électrochimiques, l'acquisition de données, le contrôle et l'automatisation sont aisément réalisables.

Après ce survol des avantages des technologies d'électroépuración, les paragraphes qui suivent exposeront plusieurs catégories de ces technologies. Il faut toutefois noter que cette liste n'est pas exhaustive, étant donné la panoplie de variations technologiques et de champs d'application qui existent ou qui sont en développement. De ce même fait, la nomenclature employée est sujette à nombre de variations et d'interprétations; les plus communes de celles-ci sont indiquées en italique au début de chaque paragraphe.

2.2.2.2. Technologies électromembranaires

(Rajeshwar et Ibanez, 1997)

- *Électrodialyse*
- *Électrolyse membranaire*
- *Procédés à membranes bipolaires*

Puisqu'il arrive que les produits de réactions d'une électrode interfèrent avec les processus à l'autre électrode, qu'ils réagissent ensemble pour former des produits indésirables ou qu'ils mènent à des courts-circuits, on peut choisir de séparer les compartiments anodiques et cathodiques. Ceci peut se faire par l'entremise de macroséparateurs, à grande porosité, dont les fonctions sont de prévenir des courts-circuits, fournir un support structurel, et promouvoir la turbulence dans la cellule; ou à l'aide de microséparateurs, à faible porosité, qui permettent un échange d'électrolyte afin d'égaliser les charges mais qui minimisent les mouvements importants de solutions engendrés par la convection et la diffusion; ou enfin, par des membranes échangeuses d'ions, qui peuvent être traversées sélectivement par certains ions et qui permettent le maintien simultané d'un équilibre de polarité et la séparation spécifique de certains ions, ce qui est parfois impossible à réussir par d'autres moyens. L'inconvénient principal de ces technologies est la chute de potentiel importante dans la cellule électrochimique qui augmente les coûts énergétiques.

Les principales applications se trouvent dans le dessalement des eaux de mer pour la production d'eau potable ainsi que dans le recyclage d'ions métalliques et d'acides dans des procédés industriels.

2.2.2.3. Électrocinétique

(Rajeshwar et Ibanez, 1997)

- *Électrorestauration des sols*
- *Électroosmose*
- *Électrodéshydratation*

Un champ électrique ou des réactions électrochimiques peuvent être utilisées pour le traitement des sols et des eaux souterraines contaminés. Cela consiste généralement à implanter des électrodes dans le sol ou dans une suspension aqueuse et à appliquer un champ électrique continu. En raison des charges électriques à l'interface du liquide interstitiel et des particules du sol, le liquide se déplace selon la direction du gradient électrique vers des réservoirs où on peut le collecter et le traiter. De plus, des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes peuvent également être mises à profit pour décontaminer le sol *in situ*. Enfin, on peut bonifier ou aider le processus de traitement en injectant une solution pour purger les contaminants, maintenir un équilibre ionique et acido-basique dans la zone de traitement, modifier la solubilité des espèces visées, former des complexes, etc.

Il s'en trouve alors un processus de traitement combiné, composé de phénomènes électriques, chimiques et hydrauliques. Les avantages principaux de ces techniques sont que ces phénomènes combinés sont parfois plus efficaces et ont un effet plus uniforme que la pression hydraulique seule, surtout dans le cas de sols à faible perméabilité. L'inconvénient principal est la spécificité des situations où ces techniques peuvent être appliquées : des objets métalliques présents dans le sol et les multiples variables physico-chimiques du sol peuvent faire en sorte que la faisabilité technico-économique est compromise.

Les applications principales du traitement électrocinétique des sols incluent l'enlèvement des ions métalliques et des polluants anioniques.

Enfin, les phénomènes électrocinétiques, ou électroosmotiques, peuvent également servir à la séparation des matières solides d'une suspension de boues en favorisant la migration de l'eau à travers une barrière physique telle qu'un tamis ou une membrane. Le phénomène de déshydratation des boues obtenu est mis à profit dans le traitement des eaux usées.

2.2.2.4. Électrosorption

- *Échange d'ions électrochimique*
- *ÉlectroadSORPTION*

En électrosorption, les phénomènes physicochimiques d'une cellule électrochimique sont combinés aux propriétés adsorbantes de résines échangeuses d'ions ou de charbon actif. Dans le premier cas, la résine, généralement incorporée à la structure externe d'une électrode, adsorbe sélectivement certains ions selon sa nature anionique ou cationique à l'aide d'un champ électrique qui promeut la migration des ions vers l'électrode appropriée. Ensuite, la régénération et l'activation des résines sont réalisées par l'entremise des protons et des ions hydroxydes (H^+ et OH^-) produits par l'électrolyse de l'eau (Rajeshwar et Ibanez, 1997). Dans le deuxième cas, la colonne de charbon agit elle-même en tant qu'électrode. Les matières chargées migrent vers l'électrode, sont adsorbées sur le matériau et sont neutralisées par le transfert d'électrons. Par la suite, on régénère le matériau adsorbant en inversant le courant (Fischer, 2001).

Par rapport à l'électrodialyse, les avantages principaux de l'électrosorption sont la compacité et les coûts d'énergie minimales lorsque le traitement est appliqué sur des solutions à faible salinité. Par rapport aux techniques d'adsorption ou d'échange d'ions conventionnelles, l'électrosorption offre une meilleure performance de traitement, nécessite moins de produits chimiques et produit moins de déchets. Les inconvénients principaux sont liés à la faible conductivité des matériaux adsorbants et à la difficulté de traiter des eaux à forte salinité.

Plusieurs applications sont en cours de développement et comprennent la production d'eau ultra-pure ainsi que l'enlèvement de métaux et de polluants inorganiques et organiques.

2.2.2.5. Électrolyse

- *Électrooxydation*
- *Électroréduction*
- *Traitement électrochimique*
- *Oxydation, destruction ou traitement anodique*
- *Réduction, destruction ou traitement cathodique*
- *Électrolyse directe ou indirecte*
- *Électrodestruction*
- *Électrodéposition*

Une panoplie de cibles, d'applications, de stratégies de traitement, de designs et de matériaux de réacteurs et d'électrodes font en sorte que les technologies d'électrolyse forment un champ très vaste. En général, le terme électrolyse désigne les technologies où un transfert d'électrons vers des espèces chimiques se produit. La stratégie de traitement peut être soit l'oxydation ou la réduction des polluants cibles, et ceci peut se réaliser de façon directe par réaction à l'électrode même, ou indirectement par réaction avec des espèces électroactives générées à l'électrode. Les contaminants visés peuvent être des molécules organiques, parfois réfractaires au traitement biologique, des espèces inorganiques toxiques ou nuisibles, des microorganismes ou des ions métalliques. Enfin, l'objectif du procédé peut être le prétraitement en vue d'un traitement biologique subséquent, le traitement en vue de neutraliser et séparer les acteurs nuisibles et rejeter ou recycler l'eau, ou encore la régénération et le recyclage des espèces chimiques à haute valeur économique.

Puisque l'objectif de cette section n'est pas de fournir un inventaire exhaustif des multiples champs d'application de cette technique, seuls quelques exemples d'applications sont présentés au Tableau 2.4.

On notera que le terme électrolyse est parfois utilisé pour désigner les procédés d'électroflottation ou d'électrocoagulation. Dans ce texte toutefois, ces derniers sont considérés séparément puisque leur mécanisme *principal* n'est pas une réaction de transfert d'électrons vers un contaminant.

Tableau 2.4 Exemples d'application de l'électrolyse pour le traitement des rejets

(Rajeshwar et Ibanez, 1997; Jüttner et al., 2000; Grimm et al., 1998; Mollah et al., 2001)

Cible	Industries	Caractéristiques
Phénols	• Teintures • Plastiques • Pharmaceutique • Pétrochimique • Production de coke	• Oxydation complète jusqu'au CO_2 • Réactions directes à l'anode • Les réactions parasites de production d'O_2 et de dissolution de l'anode requièrent l'emploi de conditions et d'électrodes adaptées
Cyanure	• Raffinage de métaux	• Oxydation complète produisant CO_2 et N_2 • Réactions indirectes par l'entremise de Cl_2 généré à l'anode
Microorganismes	• Piscines • Eau potable • Eaux usées	• Désinfection de l'eau • Multiples mécanismes, dont l'inactivation indirecte par l'entremise d'agents de désinfection produits <i>in situ</i> : Cl_2, O_3, Cu^{2+}, $\text{OH}^\bullet$, etc.
Ions métalliques (Cu, Au, divisées, Cd, Cr, Pb, Hg, etc.)	• Raffinage de métaux et électroplacage • Batteries • Semi-conducteurs	• Réduction complète pour régénérer le métal et le recycler • Dépôt du métal sur la cathode • La nécessité de récupérer le dépôt ainsi que la compétition de la production électrolytique de H_2 requièrent l'emploi de cathodes et de stratégies d'opération adaptées
Nitrates	• Nucléaire	• Réduction complète produisant N_2 et OH^- • Réactions directes à la cathode

2.2.2.6. Électroflottation

- *Électrolyse ou électrocoagulation à anodes insolubles*
- *Électrofloculation*
- *Électrocoagulation-flottation*

L'électroflottation consiste en la dissociation électrolytique de l'eau pour produire des gaz, O_2 et H_2 , afin d'entraîner les polluants particulaires et colloïdaux vers la surface du liquide où ils peuvent être séparés. La taille, la dispersion et le nombre de bulles de gaz sont généralement les paramètres à optimiser pour l'obtention d'un procédé efficace.

Tel qu'il sera discuté à la section 2.2.3.4.1, la flottation serait plus efficace lorsque les particules à séparer ont une faible densité (grand rapport surface / volume) et une grande hydrophobicité. C'est pourquoi elle serait particulièrement intéressante pour le traitement des polluants suivants des domaines industriels et agroalimentaires (Cansado, 1997; Koren et Syversen, 1995; Persin et Rumeau, 1989) :

- les matières organiques, les boues biologiques et les levures;
- les polluants fibreux, comme le papier, l'amiante, les textiles, les fibres de verre et les plumes;
- les polluants très finement dispersés et qui peuvent flocculer, comme les huiles solubles et les émulsions, ainsi que les peintures;
- les huiles et graisses;
- les polluants hydrophobes, comme les plastiques et le latex.

De plus, puisque l'électroflottation engendre la séparation physicochimique de solides, elle est particulièrement intéressante pour le couplage avec d'autres procédés – tels que la coagulation ou l'oxydation chimiques, l'électrocoagulation et l'électrolyse – où les propriétés chimiques ou physicochimiques du contaminant sont d'abord modifiées pour le rendre plus susceptible à la séparation par flottation.

2.2.2.7. Électrocoagulation

- *Électrolyse avec anodes solubles*
- *Électrofloculation*
- *Électrodécantation*
- *Électrocoagulation-flottation*
- *Coagulation électrochimique*
- *Électro-flotto-coagulation*

L'électrocoagulation consiste en la production *in situ* d'ions métalliques pour la coagulation-floculation par la dissolution anodique d'électrodes métalliques, généralement de fer ou d'aluminium. La quantité d'ions métalliques injectés est contrôlée par le courant électrique. Bien que cette injection de coagulant engendre les principaux mécanismes de traitement, d'autres processus liés à la production de bulles d'hydrogène à la cathode, à la présence d'un champ électrique, à des transferts d'électrons vers des acteurs chimiques et au changement de pH de la solution participent également au traitement. Ces mécanismes seront décrits en plus de détails à la section 2.2.3.

Les avantages opérationnels de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation chimique sont l'élimination du transport et de la manutention de coagulants chimiques, la facilité d'automatisation des systèmes et la compacité des installations. En termes de procédé, l'électrocoagulation diminue la pollution saline et la consommation d'alcalinité engendrées par les coagulants chimiques, ses plages d'opération de pH sont plus élevées, ce qui peut favoriser des réactions de précipitation parfois bénéfiques, et, comme les autres procédés électrochimiques, son design et son opération peuvent être variés et peaufinés en fonction de l'application ciblée. Les inconvénients principaux sont l'encrassement ou l'entartrage des électrodes ainsi que la double nature des processus de séparation des solides – flottation et décantation – qui nécessite des accommodements de conception et d'opération.

L'électrocoagulation a été la première application concrète des technologies d'électroépuration, dans le traitement des eaux usées municipales à la fin du 19^e siècle. Depuis une trentaine d'années, le procédé aurait généralement été employé à plus petite échelle principalement en industrie, et à moindre degré dans les domaines agroalimentaire et municipal. Ces applications sont présentées au Tableau 2.5. Comme pour l'électrolyse, l'électrocoagulation fait actuellement l'objet de nombreux efforts de recherche et développement afin de l'appliquer à différentes problématiques; par conséquent le nombre et les variantes d'application ne cesseront de croître dans la prochaine décennie. Et comme pour l'électroflottation, l'électrocoagulation fait l'objet de divers couplages, notamment avec l'électrolyse, les techniques membranaires, la flottation et l'électroflottation.

Tableau 2.5 Applications à pleine échelle de l'électrocoagulation pour le traitement des rejets

Domaine	Industries	Objectifs	Caractéristiques
Industriel	- Centrales thermiques - Industries de transformation - Mines - Transformation des métaux - Fabrication de teintures	- Métaux - Huiles et hydrocarbures - Détergents et autres composés organiques - MES - DCO	- Plusieurs applications en Amérique du Nord et du Sud, en Europe et en URSS (Joffe et Knieper, 2000, cités par Mollah et al., 2001 ; Sleptsov, 1988; Rajeshwar et Ibanez, 1997; KWW, 1999, Kiener et Urich, 1987, EDF, année inconnue, ELECTROX, année inconnue) - Précipitation d'hydroxydes métalliques en parallèle avec la coagulation-floculation des contaminants
Transport	- Transport naval - Transport routier - Entreposage	- Huiles et hydrocarbures - DCO - MES	Applications pour l'épuration des eaux de nettoyage (Barkley et al., 1993, KWW, 1999)
Agroalimentaire	- Transformation de nourriture - Restauration	- MES - DCO - Huiles et graisses	- Application en développement pour l'épuration avant rejet en réseau ou pour recyclage de l'eau (Chen, 2000; PNPPRC, 1996; Barkley et al., 1993) - divisées des MES et de la matière organique
	Porcherie	- Phosphore - MES - DCO	Pas encore de mise à l'échelle
Municipal	Eau potable	Enlèvement de fluorures	- En développement (Mameri et al., 2001) - divisées et précipitation par l'aluminium
		- Couleur - Turbidité - Désinfection	- Quelques applications aux Etats-Unis au milieu du 20^e siècle (Vik et al., 1984); applications en développement pour les petites communautés (Mills, 2000; Hydro-Enhancements, année inconnue) - divisées de la turbidité et de la matière organique
	Eaux usées	- MES - DCO - Phosphore	- Applications aux Etats-Unis et en Europe au début du 20^e siècle (Vik et al., 1984); récemment en redéveloppement (Pouet et al., 1992; Pretorius et al., 1991; Hydro-Enhancements, année inconnue) - Précipitation et coagulation-floculation du phosphore, des MES et de la matière organique - Désinfection parfois bonifiée par la sélection de conditions appropriées pour la production d'oxydants <i>in situ</i>
	Lixiviats de sites d'enfouissement ou de sites contaminés	- DCO - Métaux solubilisés	En développement (Tsai et al., 1997) et en application aux Etats-Unis (Barkley et al., 1993)

2.2.3. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation

2.2.3.1. Introduction

L'électrocoagulation, l'électroflottation et l'électrolyse consistent en des réactions chimiques, physicochimiques et physiques qui, soit, sont occasionnées directement par un courant électrique, soit, se déroulent en présence d'un champ électrique. Par le passé, certains ont qualifié ces technologies comme des procédés physicochimiques, sans plus, où les produits chimiques sont dosés *in situ* par des électrodes. Tout en reconnaissant les avantages intéressants que confère ce mode d'opération, d'autres observent néanmoins dans les procédés électrochimiques des phénomènes adjoints générés par le champ électrique tels que l'électrophorèse des particules, les réactions électrochimiques particulières dans la proximité immédiate des électrodes, la compression de la double couche électrique des particules, la genèse de bulles d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau, etc. Pour eux, les procédés électrochimiques, quoique étant des procédés physicochimiques à la base, doivent être considérés séparément dans la panoplie de techniques de traitement disponibles en ces jours. Ainsi, depuis quelques décennies, plusieurs équipes de recherche de par le monde tentent de cerner, caractériser, modéliser et mettre à profit les mécanismes de traitement électrochimiques.

2.2.3.2. Mécanismes chimiques – Oxydation et réduction

Lorsque l'objectif d'un réacteur d'électrolyse est d'oxyder ou de réduire de la matière organique et inorganique, sous les formes dissoute, colloïdale ou particulaire, pour obtenir une efficacité intéressante des transformations et éviter les pertes d'énergie dues à l'électrolyse de l'eau (production de H_2 et de O_2), un design judicieux du réacteur est nécessaire. En particulier, la structure et le matériau d'électrode ont une influence déterminante sur la surtension nécessaire pour les réactions que l'on veut favoriser. Or, dans le cas de l'électrocoagulation, l'électrolyse des matières présentes

dans l'eau à traiter n'est pas majoritaire. En effet, l'efficacité de courant pour la dissolution anodique du métal de l'électrode serait de l'ordre de 84 à 91 % pour le fer (Onstott et al., 1973; Miller et Knipe, 1965, cités par Onstott et al., 1973) et de 103 à 179 % pour l'aluminium (Mameri et al., 1998; Dobolyi, 1978; Chen, 2000; Bozin et Mikhailov, 1990). Dans le cas de l'aluminium, la corrosion chimique des électrodes expliquerait les efficacités de courant supérieures à 100 %. Pour ce qui est des réactions cathodiques, la production d'hydrogène gazeux est la réaction principale de réduction et est la source de l'augmentation de pH observée.

Une dégradation partielle de la matière a toutefois été observée (Tsai et al., 1997) lors de traitements d'électrocoagulation, soit directement aux électrodes lorsqu'elles se trouvent dans la proximité immédiate de celles-ci, soit indirectement par réaction avec des espèces oxydantes, formées elles aussi minoritairement. Puisque les voies réactionnelles menant à l'oxydation ou à la réduction directe dépendent de la matière en question et des conditions d'opération du réacteur, elles ne seront pas décrites en détail ici. Pour ce qui est de l'oxydation indirecte, elle se produit par l'entremise d'acteurs oxydants qui peuvent être produits – O^* , O_3 , OH^* , H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 , MnO_4^- , Ag^+ , Cu^+ – encore selon les conditions d'opération et du liquide à traiter.

En ce qui a trait à la désinfection, outre les mécanismes d'oxydation directe et indirecte nommés ci-dessus, un mécanisme physicochimique d'électrosorption sur les anodes faciliterait l'inactivation des microorganismes grâce aux charges négatives à la surface de leurs parois. Également, des mécanismes de polarisation de la paroi cellulaire et de pression osmotique perturbée ont été évoqués pour expliquer l'effet désinfectant observé en électrocoagulation (Persin et Rumeau, 1989). Grâce à la somme de ces mécanismes, la réduction de concentration de bactéries de trois à quatre ordres de grandeur a été observée (Oren et al., 1983, cités par Rajeshwar et Ibanez, 1997; Mills, 2000; Hydro-Enhancements, année inconnue).

2.2.3.3. Mécanismes physicochimiques – Coagulation-floculation

En raison du caractère combiné des mécanismes de l'électrocoagulation – chimiques et électrochimiques – cette discussion sur la coagulation-floculation passera d'abord en revue les mécanismes des procédés conventionnels par injection de sels métalliques pour ensuite discuter des éléments particuliers de la coagulation-floculation dans un réacteur électrochimique. De plus, les mécanismes d'enlèvement du phosphore feront l'objet d'une attention particulière puisque cet enlèvement était un des objectifs spécifiques de ce projet.

Précisions

Quoique différents types de coagulants chimiques soient disponibles sur le marché – sels métalliques, coagulants inorganiques pré-polymérisés, coagulants organiques – cette section traitera uniquement de la coagulation-floculation à l'aide de sels métalliques, parfois assistée de floculants organiques, puisque ce procédé est celui auquel s'apparente l'électrocoagulation.

L'électrocoagulation avec des électrodes de fer introduit des ions ferreux (Fe^{2+}) dans l'eau à traiter. Or, peu d'études scientifiques se sont concentrées uniquement sur l'utilisation de sels ferreux pour le traitement de l'eau par coagulation-floculation, particulièrement pour l'enlèvement du phosphore. Puisque plusieurs discussions impliquent souvent une comparaison de sels, soit ferriques et aluminiques (Fe^{III} et Al^{III}) ou ferreux et ferriques (Fe^{II} et Fe^{III}), et que plusieurs de leurs comportements s'apparentent, il est bénéfique et parfois nécessaire d'inclure Fe^{III} et Al^{III} dans la discussion des phénomènes chimiques observés. Par conséquent, lorsque nécessaire ou opportun ce mémoire fera appel aux connaissances et aux concepts développés pour Fe^{III} et Al^{III} tout en prenant garde de ne pas confondre leurs comportements avec ceux de Fe^{II} lorsqu'ils diffèrent.

Quelques précisions concernant la nomenclature des métaux doivent être mentionnées. D'une part, les notations Fe^{II} ou *fer(II)* désignent le métal et son état d'oxydation, sans toutefois donner d'indication concernant son état, i.e. ionique,

précipité ou complexé. D'autre part, la notation Fe^{2+} désigne l'ion métallique dissous. Finalement, la notation Me^{III} désigne les métaux trivalents : fer ou aluminium.

Description générale de la coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé éprouvé de traitement de l'eau qui permet de favoriser l'agrégation de petites particules pour en former de plus grandes (flocs) ainsi que l'adsorption des matières dissoutes et colloïdales sur ces agrégats, pour que ces impuretés puissent être enlevées lors d'étapes subséquentes de sédimentation, de flottation ou de filtration. Le procédé consiste en trois étapes séquentielles : la formation du coagulant, la destabilisation des impuretés et l'agrégation des particules. La formation du coagulant et la destabilisation des colloïdes et particules sont généralement favorisées lors d'une étape de brassage rapide où les sels métalliques sont ajoutés et dispersés dans l'eau à traiter. Ensuite, l'agrégation des particules (la formation des flocs) est favorisée lors d'une étape de floculation, parfois avec l'aide d'un polymère organique, où des collisions entre les particules mènent à la formation de grands flocs qui sont ainsi plus faciles à séparer de l'eau traitée.

Il doit être précisé ici que le terme « enlèvement » est utilisé dans ce mémoire pour désigner l'action de séquestration des matières par des ions ou hydroxydes métalliques, i.e. la coagulation-floculation, sans toutefois préciser si les produits de séquestration sont efficacement séparés de l'eau traitée. Les mécanismes de séparation des solides par décantation et par flottation seront discutés à la section 2.2.3.4.

Cette section passera d'abord en revue les réactions aqueuses des sels de fer et d'aluminium pour ensuite décrire comment l'utilisation de ces sels permet le traitement de l'eau par les différents mécanismes de la coagulation-floculation. Enfin, le cas spécifique de la coagulation-floculation pour l'enlèvement du phosphore sera décrit.

2.2.3.3.1. Chimie des sels de fer et d'aluminium

Malgré l'utilisation des sels de fer et d'aluminium dans le traitement de l'eau depuis plusieurs décennies, plusieurs ont noté à la fois la complexité des réactions aqueuses de ces sels et notre compréhension incomplète de celles-ci (Jiang et Graham, 1998). Au contact de l'eau, les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} s'hydrolysent pour former une variété d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes, simples ou polymérisés, dans les phases dissoute, colloïdale ou solide. Plusieurs espèces chimiques, détectées ou présumées, sont répertoriées et sont résumées au Tableau 2.6.

Tableau 2.6 Espèces chimiques proposées pour les sels de fer et d'aluminium dans l'eau
(Références entre parenthèses)

Cation métallique	Fe^{II}	Fe^{III}	Al^{III}
Espèces aqueuses proposées	Fe^{2+} (1,2)	$\# \text{Fe}^{3+}$ (6)	$\# \text{Al}^{3+}$ (6)
	$\text{FeOH}^+_{(\text{aq})}$ (3)	$\# \text{FeOH}^{2+}_{(\text{aq})}$ (8,9)	$\# \text{AlOH}^{2+}_{(\text{aq})}$ (10)
	$* \text{Fe}(\text{OH})_3^{-}_{(\text{aq})}$ (4)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}_{(\text{aq})}$ (8,9)	$\text{Al}(\text{OH})_2^{+}_{(\text{aq})}$ (10)
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (amorphe) (5)	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})}$ (9)	$\text{Al}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})}$ (10)
		$* \text{Fe}(\text{OH})_4^{-}_{(\text{aq})}$ (7,8,9)	$* \text{Al}(\text{OH})_4^{-}_{(\text{aq})}$ (10)
		$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}_{(\text{aq})}$ (9)	$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}_{(\text{aq})}$ (10)
		$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}_{(\text{aq})}$ (9)	$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}_{(\text{aq})}$ (10)
		$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorphe) (9)	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}_{(\text{aq})}$ (10)
		FeOOH (amorphe) (8)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorphe) (10)
		FeOOH (cristallin) (9)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (cristallin) (10)
		$\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}_{(\text{aq})}$ (6)	
		$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_{x+r}^{(2x-2y-r)+}_{(\text{aq})}$ (6)	

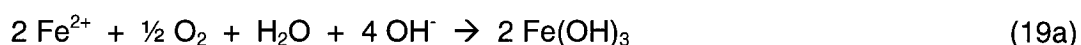
- Légende :**
- * Solutions alcalines
 - # Solutions acides
 - (1) Ghassemi et Recht, 1971
 - (2) Deppe et Benndorf, 2002
 - (3) Sillen et Martell, 1964, cités par Ghassemi et Recht, 1971
 - (4) Gayer et Woentner, 1956, cités par Ghassemi et Recht, 1971
 - (5) Leussing et Kolthoff, 1953, cités par Ghassemi et Recht, 1971
 - (6) Jiang et Graham, 1998
 - (7) De Haas et al., 2001
 - (8) Luedecke et al., 1989
 - (9) Flynn, 1984, cité par Jiang et Graham, 1998
 - (10) Base et Mesmer, 1976, cités par Jiang et Graham, 1998

La plupart des espèces proposées au Tableau 2.6 sont des complexes d'hydroxydes qui, selon le pH de la solution, comportent plus ou moins de groupements hydroxyles. Certaines espèces polymériques sont rapportées pour le fer(III) et l'aluminium, ainsi que des oxyhydroxydes dans le cas de Fe^{III} .

Le pH et la concentration des ions métalliques sont les facteurs ayant la plus grande influence sur les caractéristiques des espèces : structure chimique, solubilité et, le cas échéant, taille et forme des produits précipités; toutefois, d'autres facteurs importants sont les concentrations de matière organique et d'oxygène, la température, l'agitation et le mode d'injection des sels métalliques (Savitskaya et al., 1984; Makarov et al., 1987; Jiang et Graham, 1998).

Aux pH des eaux naturelles, 6 à 8, lorsque des sels de fer(III) ou d'aluminium sont ajoutés à l'eau, on assiste à une hydrolyse rapide et incontrôlée, accompagnée d'une précipitation de divers produits d'hydrolyse. À l'opposé, l'ion Fe^{2+} des sels ferreux peut subsister en solution pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, entre les pH 6 et 8 et en l'absence de O_2 , son taux d'hydrolyse augmentant cependant avec le pH (Deppe et Benndorf, 2002; Dobolyi, 1973b; Ghassemi et Recht, 1971). Quant à la nature des produits d'hydrolyse du fer(II), puisque les études sur les sels ferreux sont moins fréquentes, l'existence de complexes simples ou polymérisés autres que ceux énumérés au Tableau 2.6, tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2^0_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}_2\text{OH}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2^{4+}_{(\text{aq})}$ ou $\text{Fe}_3(\text{OH})_3^{3+}_{(\text{aq})}$, n'a pas été relevée dans cette revue de littérature; toutefois, il est raisonnable d'avancer, étant donné la complexité des réactions aqueuses répertoriées, que la possibilité de formation de certains complexes de cette nature est plausible.

Par ailleurs, en présence d'oxygène dissous, le fer(II) peut s'oxyder en fer(III), le taux de réaction étant fortement influencé par le pH (Ghassemi et Recht, 1971) :



$$-\delta [\text{Fe}^{\text{II}}] / \delta t = k [\text{Fe}^{\text{II}}] [\text{O}_2] [\text{OH}^-]^2 \quad (19b)$$

où k est de l'ordre de $1 \times 10^{16} \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3}$ à 20°C . Ainsi, du pH 7 au pH 8, la demi-vie de Fe^{II} diminue environ d'un facteur de 100, passant de l'échelle d'heures à celle de minutes. D'autre part, la réaction serait gênée par la présence de molécules

organiques dissoutes (Robinson, 1967, cité par Ghassemi et Recht, 1971), probablement en raison de l'effet de stabilisation de Fe^{II} que ces éléments apportent en créant des liens covalents ou de complexation avec celui-ci.

Chimie du fer et de l'aluminium dissous lors de l'électrocoagulation

Comme dans la discussion précédente, les ions métalliques produits par dissolution électrochimique subissent une variété de réactions d'hydrolyse, de polymérisation et de complexation. Toutefois, ces phénomènes se produisent dans des conditions particulières :

- le dosage des ions métalliques se fait *in situ*, ce qui promeut un contact rapide avec les impuretés;
- le dosage d'ions se fait progressivement à travers la longueur du réacteur;
- le pH est plus élevé que lors de la coagulation chimique;
- la température est plus élevée que lors de la coagulation chimique;
- la composition du liquide à l'interface des électrodes a des propriétés qui diffèrent du reste de la solution. À l'anode : pH moins élevé, $[Me^+]$ plus élevé, présence d'agents oxydants et de radicaux libres; à la cathode : pH plus élevé, turbulence causée par le dégagement de bulles d'hydrogène, présence de radicaux libres.

Ces particularités font en sorte que les précipités et les complexes métalliques formés ont des structures et des propriétés différentes de ceux obtenus par injection de sels chimiques (Makarov et al., 1987). Selon l'expérience tentée, on aurait observé des précipités plus fins ou plus denses (Makarov et al., 1984; Holt et al., 2002).

pH des solutions traitées par électrocoagulation

L'augmentation du pH dans un réacteur d'électrocoagulation est engendrée par la production d'hydrogène à la cathode, qui génère des ions OH^- . Le comportement du pH est caractérisé par une augmentation rapide au début du traitement suivie par une stabilisation. Le pH de stabilisation dépend du matériau d'électrode (fer : de 8 à 10; aluminium : de 6 à 8), du pH initial (Grøterud et Smoczyński, 1986) et de la densité de courant (Holt et al., 2002).

Étant donné les conditions dynamiques qui prévalent dans un réacteur d'électrocoagulation – les réactions électrochimiques, chimiques et physicochimiques se produisent en continu à des taux qui dépendent de la densité de courant, du pH, de la température et de la concentration d'oxygène – un équilibre dynamique se développe où à la fois la nature et le taux des réactions de production et de consommation d'ions OH^- se stabilisent après une période initiale de non-équilibre.

2.2.3.3.2. Coagulation-floculation des eaux potables et usées

Tel que mentionné en introduction, la coagulation-floculation consiste en trois étapes : la formation du coagulant, la déstabilisation des colloïdes et particules, et l'agrégation des particules. La formation du coagulant, c'est-à-dire la dispersion des ions métalliques et leur réactions aqueuses subséquentes, a été traitée à la section précédente. Quant à l'étape de déstabilisation des impuretés solubles, colloïdales ou particulières, elle se fait par quatre types de mécanismes (adapté de Jiang et Graham, 1998) :

- 1) la précipitation des matières solubles par des ions ou des complexes métalliques solubles;
- 2) l'adsorption des matières solubles sur des hydroxydes métalliques précipités;
- 3) la neutralisation des charges sur les matières colloïdales et particulières par des ions ou des complexes métalliques solubles;

- 4) le piégeage des matières colloïdales et particulaires dans des agrégats d'hydroxydes métalliques précipités (en anglais : *sweep flocculation*).

Les prochains paragraphes passeront en revue ces quatre mécanismes. Par la suite, la troisième étape du procédé de coagulation-floculation, c'est-à-dire la floculation ou l'agrégation des particules, sera traitée.

Précipitation des matières solubles

La précipitation des matières solubles par des ions ou des complexes métalliques solubles peut se produire à la fois pour les molécules organiques et pour des anions inorganiques tels que les orthophosphates. Le cas spécifique de la précipitation des orthophosphates sera traité dans la section suivante.

Dans les molécules organiques, plusieurs groupements chimiques, notamment les groupements aromatiques, aminés et phosphatés, peuvent agir comme ligands pour des ions métalliques et ainsi former des complexes ou des précipités stables avec ceux-ci (Westerhoff et al., 2001). Une relation linéaire entre le dosage de sel métallique nécessaire pour la coagulation-floculation et la concentration de molécules humiques, qui ont été largement étudiées dans le domaine de l'eau potable, aurait été établie (Jiang et Graham, 1998).

La précipitation des matières solubles permet donc de les faire passer à la phase particulaire et rend ainsi possible l'agrégation de ces nouvelles particules lors de l'étape de floculation subséquente.

Adsorption des matières solubles

Par des réactions semblables à la précipitation directe avec des ions ou des complexes métalliques solubles, les matières solubles peuvent s'adsorber, par l'entremise de leurs groupements chimiques réactifs, sur des produits d'hydrolyse métallique précipités. Ce mécanisme serait davantage impliqué dans l'étape de déstabilisation lorsque

l'hydrolyse et la précipitation des sels métalliques se produisent rapidement, tels que pour les sels ferriques (Fe^{III}) et aluminiques (Al^{III}).

Neutralisation des charges sur les matières colloïdales et particulaires

Puisque les particules et les colloïdes dispersés dans les eaux naturelles comportent plus de charges positives que négatives à leur surface, les anions qui viennent s'adsorber à la surface de la particule créent une deuxième couche de surface, chargée négativement cette fois. Cet agencement de deux surfaces chargées, interne et externe, désigné la *double couche électrique*, est celui qu'on tente de caractériser en intensité et en dimension en mesurant le *potentiel zêta* d'une particule.

La présence de charges négatives sur la surface externe des colloïdes et particules crée des forces de répulsion entre eux, ce qui les empêche de s'approcher les uns des autres. Plus le potentiel zêta est négatif, plus la dispersion des particules est stable. Le potentiel zêta est dépendant du pH et de la force ionique de la solution : plus le pH est acide et plus la solution est concentrée en ions, moins le potentiel zêta est négatif.

Lorsqu'un sel de fer ou d'aluminium est ajouté à une eau contenant des matières colloïdales et particulaires dispersées, les charges négatives à la surface de ces dernières sont neutralisées par les ions positifs Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} ou par des complexes chargés positivement tels que $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}_{(\text{aq})}$ ou $\text{AlOH}^{2+}_{(\text{aq})}$. Puisque les forces répulsives électriques sont ainsi diminuées, les particules peuvent s'approcher suffisamment pour que les forces d'attraction de van der Waals puissent engendrer leur agrégation, ce qui permet la formation de plus grosses particules qui peuvent par la suite être séparées de l'eau traitée. Ce phénomène peut commencer à se manifester à des potentiels zêta de l'ordre de -15 à -20 mV. Or, à moins de faire augmenter le potentiel zêta jusqu'à -5 mV au moins, les fractions de particules plus fines ($< 1\mu\text{m}$) seront moins bien enlevées que celles des particules plus grossières ($> 1\mu\text{m}$) puisque les forces d'attraction van der Waals entre les premières sont moins fortes qu'entre les dernières (Zeta-Meter, année inconnue).

La coagulation-floculation par neutralisation des charges permet donc, avec le piégeage des matières (prochain paragraphe) d'enlever les matières colloïdales et particulaires.

Piégeage des matières colloïdales et particulaires (*sweep flocculation*)

Il s'agit ici d'un processus physique où les produits d'hydrolyse métallique précipités piègent les matières colloïdales et particulaires au sein des floccs d'hydroxydes métalliques, qui peuvent ensuite être séparés de l'eau. Ce mécanisme se produit davantage lorsque les concentrations de sels métalliques ou le pH sont élevés puisque ces conditions favorisent les processus de polymérisation et d'hydrolyse incontrôlés des ions métalliques (Jiang et Graham, 1998).

Différences entre Fe^{II} , Fe^{III} et Al^{III}

Les quatre mécanismes de coagulation-floculation de l'eau décrits ci-dessus se produisent avec plus ou moins d'importance selon les conditions du traitement, en particulier la concentration de sels métalliques et le pH, puisque ces deux paramètres affectent la forme des coagulants dans l'eau : ionique, complexe soluble, précipité, mono- ou polymère. Par conséquent, les différences notables dans la vitesse d'hydrolyse et de polymérisation des sels ferreux par rapport aux sels ferriques et aluminiques, ainsi que la présence prolongée des ions Fe^{2+} en solution, font en sorte que les mécanismes de précipitation et de neutralisation des charges seraient plus importants lorsque Fe^{II} est utilisé. Dans le cas de Fe^{III} et Al^{III} , on s'attend à ce que les mécanismes d'adsorption et de piégeage des matières soient favorisés par l'apparition rapide d'hydroxydes métalliques.

De plus, la lenteur des réactions de précipitation de Fe^{II} , ou par extension celles de Fe^{III} formé *in situ* par oxydation de Fe^{II} , affecte la taille et la dispersion des solides formés puisque ces réactions peuvent se dérouler sur une échelle de minutes ou d'heures, selon le pH. Ainsi, les floccs formés par injection de sels ferreux apparaîtraient sur une période prolongée et seraient plus fins et dispersés que ceux obtenus avec des sels

ferriques et aluminiques (Deppe et Benndorf, 2002; Onstott et al., 1973; Ghassemi et Recht, 1971)

Effet de certains types de matière organique

Certains types de matière organique dans l'eau à traiter posent une interférence à la coagulation par le fer et engendrent ainsi une augmentation du dosage nécessaire pour le traitement (Wild et al., 1997). Cela serait dû à la formation de complexes stables de chélation qui freinent l'aboutissement des mécanismes décrits plus haut. En particulier, la matière organique présente dans des effluents biologiques secondaires frais, contenant des polysaccharides et des acides aminés, aurait un potentiel de chélation du fer élevé (Westerhoff et al., 2001; Brown et Lester, 1979, cités par De Haas et al., 2001).

Effet de l'alcalinité et des anions

En traitement de l'eau potable, l'interférence posée par l'alcalinité dans l'enlèvement de la matière organique est bien connue. Le *U.S. Environmental Protection Agency* (US-EPA) a établi des normes pour l'enlèvement du carbone organique total qui sont liées à la teneur en alcalinité de l'eau à traiter. Ainsi, plus une eau est alcaline, moins on s'attend à pouvoir coaguler la matière organique (US-EPA, 1999).

De la même façon, certains autres anions sont reconnus pour leur action complexant des sels métalliques. Dans les stations d'épuration d'eaux usées, la complexation de Fe^{II} et Fe^{III} par des anions du soufre, S^{2-} et R-S^- où R est un substituant organique, est bien connue (Wild et al., 1997). Dans la mesure où l'enlèvement de ces anions est également considéré bénéfique, il n'y a pas lieu de parler d'entrave à la coagulation-floculation. Toutefois, il faut noter que la présence d'alcalinité et d'anions complexants, tout comme celle de la matière organique dissoute, a comme effet d'augmenter le nombre de sites de réaction pour le coagulant et, ainsi, son dosage nécessaire pour une coagulation-floculation efficace.

Troisième étape : l'agrégation des particules (floculation)

L'étape de floculation consiste généralement en une phase de brassage lent où les solides formés par réaction avec les sels métalliques au cours des deux premières étapes entrent en collision entre eux et s'agglomèrent pour former de plus grandes particules, ou *flocs*. Cette étape est parfois assistée par l'injection de polymères organiques qui comportent plusieurs sites réactifs leur permettant de se lier simultanément à plusieurs particules et ainsi permettre un pontage entre elles, ce qui facilite leur agglomération. Les paramètres physicochimiques et hydrauliques de cette dernière étape de la coagulation-floculation déterminent l'efficacité d'adhésion des particules ainsi que la taille et la densité des agrégats formés, ce qui affectera l'efficacité de la séparation des particules lors des étapes de décantation, flottation ou filtration subséquentes (Desjardins, 1997).

Électrocoagulation-floculation des eaux potables et usées

En électrocoagulation, les mécanismes de coagulation-floculation discutés ci-dessus sont affectés par les différences de nature et de dispersion des ions métalliques et de leurs produits d'hydrolyse. Mais en plus, la neutralisation des charges directement à l'anode et les mouvements de particules par électrophorèse induits par le champ électrique permettraient une meilleure efficacité de coagulation, y compris la récolte de particules de plus petite taille (Pouet et al., 1992). Finalement, différentes formes de courant – direct, pulsé ou alternatif – affecteraient l'importance et la direction de ces mécanismes dans le temps et peuvent être utilisées pour bonifier le procédé (Bozin et Mikhailov, 1990; Khalturina et al., 1985).

Plusieurs modèles et études cinétiques ont été produits afin de prédire l'importance et l'effet du champ électrique sur ces mécanismes (Matteson et al., 1995; Shishatskii et al., 1992; Nazaryan et Esaulov, 1985; Voitylov et al., 1989; Dukhin et Ovcharenko, 1989). Dans certains cas, on observe une meilleure coagulation des particules en présence du champ électrique; dans d'autres, le champ stabilise les suspensions. Puisque la coagulation est intimement liée à la force ionique de la solution ainsi qu'à la

nature des particules, leur charge et les interactions entre elles, l'influence bénéfique du champ électrique dépend donc de la situation de traitement.

2.2.3.3.3. Cas spécifique de l'enlèvement du phosphore par coagulation-floculation

Formes du phosphore

Le phosphore peut être présent sous plusieurs formes dans les eaux naturelles et usées. Le Tableau 2.7 présente ces diverses fractions.

Tableau 2.7 Formes de phosphore retrouvées dans les eaux naturelles et usées

Fraction	Soluble	Colloïdale*	Particulaire
Espèces inorganiques	• Orthophosphates : PO_4 • Pyrophosphates : P_2O_7 • Triphosphates : P_3O_{10}	• divisées : $\text{P}_x\text{O}_{3x+1}$ • Sels d'orthophosphates : FePO_4, AlPO_4, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4, etc. • divisées provenant de détergents	• Sels d'orthophosphates : FePO_4, AlPO_4, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4, etc. • divisées intracellulaires associés à des enzymes ajoutés à l'alimentation d'animaux d'élevage
Espèces organiques		• Acides nucléiques, phospholipides et protéines extracellulaires	• Acides nucléiques, phospholipides et protéines intracellulaires ou piégés au sein de particules

Légende : * La fraction colloïdale contient des macromolécules partiellement dissoutes ou des précipités solides trop fins pour être retenus par une membrane filtrante ayant un diamètre de pores de $0.45 \mu\text{m}$.

Le phosphore soluble, qui comprend les orthophosphates ainsi que les polyphosphates à courte chaîne (solubles), est fréquemment qualifié d'*orthophosphates* puisqu'il comprend en majeure partie cette forme de phosphore. Néanmoins si des polyphosphates solubles sont présents en solution, ils sont détectés par la méthode d'analyse des orthophosphates puisque celle-ci se déroule en milieu acide et engendre

l'hydrolyse (la décomposition) des polyphosphates solubles en orthophosphates. Certains textes utilisent alors les termes *phosphore réactif soluble* ou *phosphore hydrolysable soluble* au lieu d'*orthophosphates*. D'autre part, le comportement réactif des polyphosphates serait semblable à celui des orthophosphates en raison de leur structures chimiques semblables; on note toutefois une moins grande efficacité d'enlèvement pour ces derniers en raison de leur mobilité réduite (Ghassemi et Recht, 1971; Dobolyi, 1973b). Étant donné cette similarité, ainsi que la proportion importante que représente les orthophosphates dans la fraction de phosphore soluble, la discussion qui suit se concentrera sur les orthophosphates. La notation PO_4 désignera donc le total du phosphore soluble hydrolysable composé en majorité d'orthophosphates.

Pour ce qui est du phosphore particulaire, on peut le quantifier en faisant la différence entre les concentrations de phosphore total et filtrable puisque ce dernier comprend les fractions solubles et colloïdales. Dans ce mémoire, la notation *P total* désigne le phosphore total comprenant les fractions de phosphore particulaire, colloïdal et soluble.

Les mécanismes d'enlèvement des différentes fractions de phosphore dans les eaux usées sont résumés au Tableau 2.8. Dans les paragraphes qui suivent, les mécanismes d'enlèvement du phosphore soluble et ensuite du phosphore colloïdal et particulaire seront discutés dans cet ordre.

Tableau 2.8 Synthèse des mécanismes d'enlèvement des fractions de phosphore dans les eaux usées

Mécanisme d'enlèvement	Fractions de phosphore enlevées	Facteurs influençant l'enlèvement
Précipitation	Soluble	• Nature du phosphore soluble (o-PO₄ vs p-PO₄) • pH • Nature, concentration, vitesse d'hydrolyse et mode d'injection du sel métallique • Présence de matière organique et d'anions complexants
Adsorption	Soluble	• Vitesse de précipitation des produits de réaction du sel métallique : pH; nature, concentration et mode d'injection du sel; présence de matière organique et d'anions complexants • Disponibilité de sites d'adsorption : pH et nature des produits précipités • Dispersion (répartition) des hydroxydes métalliques précipités à travers le volume d'eau à traiter
Neutralisation des charges	Colloïdale; Particulaire	• Potentiel zêta des colloïdes et particules • Vitesse de précipitation des produits de réaction du sel métallique : pH; nature, concentration et mode d'injection du sel; présence de matière organique et d'anions complexants • Force ionique de l'eau à traiter
Piégeage	Colloïdale; Particulaire	• Taille et forme des colloïdes et particules • Vitesse de précipitation des produits de réaction du sel métallique : pH; nature, concentration et mode d'injection du sel; présence de matière organique et d'anions complexants • Dispersion (répartition) des hydroxydes métalliques précipités et des colloïdes et particules à travers le volume d'eau à traiter

Enlèvement du phosphore soluble

L'acide phosphorique et ses produits de dissociation

Par ions orthophosphates, on désigne les différentes espèces aqueuses de l'acide phosphorique H₃PO₄. Étant un acide faible, l'acide phosphorique se dissocie en fonction du pH, donnant lieu aux trois anions H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ et PO₄³⁻. Dans ce mémoire, l'utilisation du terme [PO₄] désignera la concentration totale de toutes les formes de l'acide phosphorique.

Les constantes de dissociation de l'acide phosphorique sont rapportées au Tableau 2.9 et la présence relative des formes dissociées en fonction du pH est présentée à la Figure 2.7. Aux pH des eaux naturelles, 6 à 8, les formes prédominantes d'ions orthophosphates sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} ; du pH 8 à 11.5 environ, la forme HPO_4^{2-} est dominante.

Tableau 2.9 Constantes de dissociation de l'acide phosphorique

Réaction	- log K_a (25 °C)
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	2.16
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7.21
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	12.32

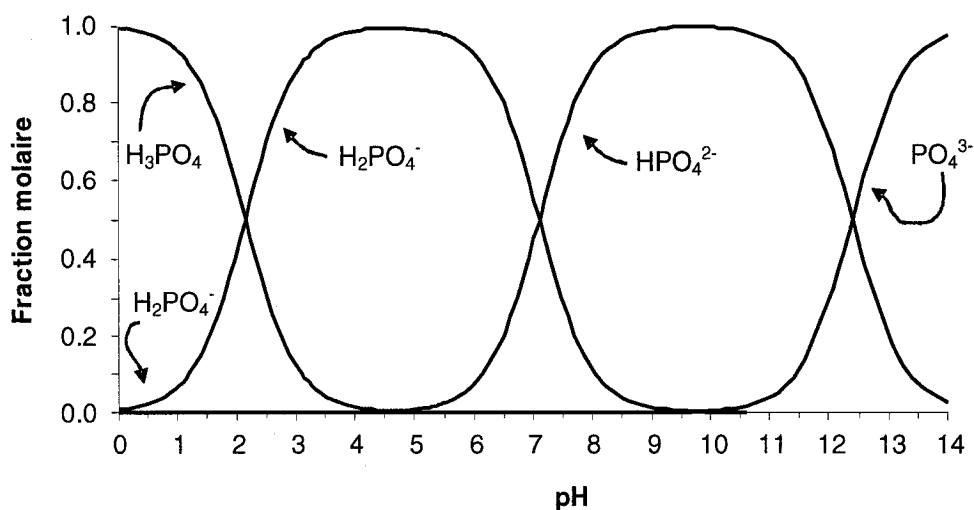


Figure 2.7 Présence relative des formes dissociées de l'acide phosphorique en fonction du pH
(Adapté de Anonyme, 2003)

Précipitation de sels d'orthophosphates

Pour justifier l'enlèvement des ions orthophosphates par des sels métalliques, la littérature invoque fréquemment la formation de sels d'orthophosphates purs, dont les structures et constantes de solubilité sont présentées au Tableau 2.10.

Tableau 2.10 Structures et équilibres de solubilité de sels métalliques d'orthophosphates
(Références entre parenthèses)

Réaction	- log K _s (25 °C)
Vivianite : $\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + 8 \text{H}_2\text{O}$ (1)	36
Strengite : $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2)	26
Variscite : $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2)	21

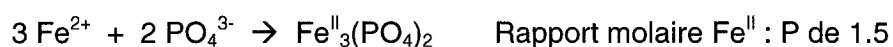
Légende : (1) Mucci et al., 2000
(2) Ghassemi et Recht, 1971

Or, il est de plus en plus reconnu que cette conception du phénomène d'enlèvement du phosphore est réductrice et ne décrit ainsi pas toute l'envergure et la complexité des réactions possibles. Comme dans le cas des hydroxydes et des oxyhydroxydes métalliques, les interactions des ions métalliques avec les orthophosphates dans des solutions aqueuses n'ont pas toutes été comprises et répertoriées (Luedecke et al., 1989; Jiang et Graham, 1998). On sait que les orthophosphates peuvent réagir avec différents cations et produits d'hydrolyse métalliques pour former des chélates, des complexes ou des sels insolubles, ce qui complique les efforts de détermination de la composition des précipités (De Haas et al., 2001).

Le paragraphe qui suit abordera la formation de sels d'orthophosphates, en particulier $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. La formation de complexes, de précipités d'hydroxydes et de produits d'adsorption sera traitée dans le paragraphe suivant.

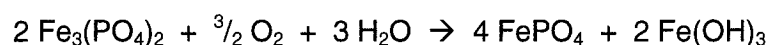
La précipitation d'orthophosphates par le fer(II) sous forme de vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a été observée (Ghassemi et Recht, 1971; Frossard et al., 1992, cités par Wild et al., 1997). La réaction d'enlèvement des orthophosphates par des sels ferreux, toutes

espèces confondues, est toutefois plus lente que pour les sels de fer(III) et d'aluminium. Ceci pourrait être dû d'une part à l'implication de cinq ions dans la réaction de précipitation de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et, d'autre part, aux mécanismes d'enlèvement probablement différents des deux cations trivalents. En effet, puisque l'hydrolyse des ions Fe^{3+} et Al^{3+} à des pH moyens est quasi-instantanée (Jiang et Graham, 1998; Deppe et Benndorf, 2002; Ghassemi et Recht, 1971), il est probable que la forte compétition de cette réaction restreint la formation de FePO_4 et AlPO_4 et que les enlèvements rapides de phosphore par Fe^{III} et Al^{III} relèvent plutôt de mécanismes d'adsorption sur les espèces hydrolysées plutôt que de précipitation directe (Jiang et Graham, 1998). Cette différence mécanistique permettrait également d'expliquer pourquoi des rendements d'enlèvement de phosphore équivalents sont obtenus à l'aide de sels ferreux, ferriques et aluminiques, malgré des ratios stoechiométriques de précipitation métal : phosphore différents :



Le pH a une influence importante sur l'équilibre et la cinétique de la précipitation de PO_4^{3-} par Fe^{II} (Holt et al., 2002; Ghassemi et Recht, 1971). L'équilibre acide-base des orthophosphates et l'interaction compétitive des hydroxydes et des carbonates est probablement en cause. Le pH influence également la vitesse de la réaction de précipitation de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Le taux de réaction augmente rapidement avec le pH, et ce, possiblement en raison de la proportion grandissante de l'espèce HPO_4^{2-} par rapport aux autres formes d'orthophosphates. Ainsi, cela aurait pris 2 heures à pH 8.0 et 5 minutes à pH 9.0 pour que la réaction de précipitation de sels ferreux avec des orthophosphates soit complète (Ghassemi et Recht, 1971).

Par ailleurs, l'oxydation du fer(II) se produit même lorsque Fe^{II} est précipité sous forme de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, quoiqu'à un rythme plus lent (Ghassemi et Recht, 1971). La réaction serait possiblement :



On note que la formation *in situ* de Fe^{III} , par oxydation de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ou de Fe^{2+} , permettrait une meilleure précipitation des orthophosphates par Fe^{III} que si on l'avait injecté de façon ponctuelle (Deppe et Benndorf, 2002; Singer et Stumm, 1969, cités par Ghassemi et Recht, 1971).

Complexation, précipitation et adsorption d'orthophosphates et d'hydroxyphosphates

En général, trois mécanismes principaux sont évoqués pour expliquer l'enlèvement des phosphates par des sels métalliques lorsque ceux-ci sont parallèlement ou préalablement hydrolysés (Jiang et Graham, 1998; De Haas et al., 2001) :

- 1) la formation de précipités d'hydroxyphosphates ;
- 2) la formation de complexes d'hydroxyphosphates. Ces complexes peuvent soit s'adsorber sur des précipités d'hydroxydes ou d'hydroxyphosphates, soit agir comme noyaux de précipitation ;
- 3) l'adsorption d'ions orthophosphates sur ces mêmes précipités d'hydroxydes ou d'hydroxyphosphates.

Plusieurs ont observé la formation de précipités d'hydroxyphosphates métalliques avec le fer(III) et l'aluminium. Lorsque la concentration de PO_4 n'est pas limitante, i.e. $> 5 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$, ils se formeraient préférentiellement par rapport aux hydroxydes métalliques (Luedecke et al., 1989).

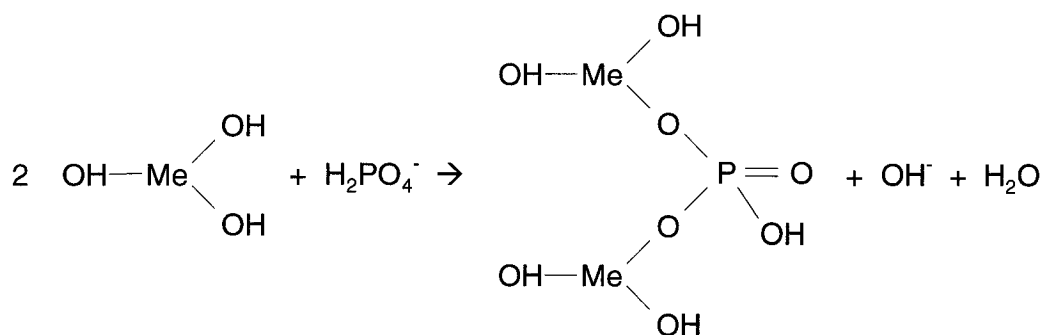
La formation de certains complexes d'hydroxyphosphates ferriques (Fe^{III}) a été étudiée en relation avec les réactions d'hydrolyse métallique (De Haas et al., 2001; Lente et al., 2000; Jiang et Graham, 1998). Entre autres, on relève qu'en conditions acides, les complexes $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Fe}_2\text{HPO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ et $\text{Fe}_4\text{PO}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}^{7+}$ seraient impliqués avec FeOH^{2+} et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ dans des réactions menant, après maturation, à la formation du sel $\text{FePO}_{4(s)}$. Ainsi, la formation de complexes d'hydroxyphosphates métalliques pourrait expliquer un enlèvement initial rapide et réversible d'orthophosphates. Ces complexes pourraient ensuite, selon les conditions de l'essai,

mener à un enlèvement durable par précipitation de sels métalliques d'orthophosphates ou d'hydroxyphosphates.

Pour ce qui est de l'adsorption des orthophosphates et des complexes d'orthophosphates, ce mécanisme est pris pour acquis dans plusieurs modèles mathématiques d'enlèvement du phosphore dans les stations d'épuration afin de justifier la différence entre les résultats d'enlèvement réels et ceux prédits à l'aide de seules réactions de précipitation (De Haas et al., 2001). La constatation que l'activité d'enlèvement du phosphore persiste pendant plusieurs jours après l'arrêt d'injection de sels métalliques dans des systèmes d'épuration par boues activées a été expliquée de cette façon (Briggs, 1996, cité par De Haas et al., 2001).

Par ailleurs, en géologie, le phénomène d'adsorption des phosphates dans les sols aurait été bien caractérisé. Une revue de la littérature, particulièrement concernant l'adsorption des phosphates sur la goethite (FeOOH) et la gibbsite (Al(OH)₃), permettrait de tirer les conclusions suivantes (adapté de Briggs, 1996, cité par De Haas et al., 2001) :

- *L'adsorption du phosphore implique le remplacement de groupements OH par des ions orthophosphates, et les groupements phosphates forment généralement des liens qui lient deux molécules d'hydroxyde métallique adjacents. Le mécanisme général peut être représenté de la façon suivante :*



- *La capacité d'adsorption d'orthophosphates sur des hydroxydes métalliques semble diminuer en fonction du temps. Par exemple, pour l'hydroxyde ferrique,*

une étude a démontré une diminution de 1.5 mol P_{ads} / mol Fe à 0.2 mol P_{ads} / mol Fe suite au vieillissement du précipité pendant 1 jour.

- *Certains résultats indiquent que la cinétique d'adsorption sur des hydroxydes métalliques subit une période initiale d'adsorption rapide (e.g. pendant le premier jour) et est suivie d'une période d'adsorption lente. Certaines études ont tenté de décrire la cinétique comme deux réactions de premier ordre. D'autres ont recommandé l'emploi d'une équation de type Elovich.*

En effet, selon le modèle, différentes équations mathématiques ont été employées pour décrire l'adsorption, mais la concordance des résultats d'enlèvement réels et des résultats modélisés est souvent approximative, donnant lieu à des constantes d'adsorption calculées variant de plusieurs ordres de grandeur (De Haas et al., 2001). Cela appuie le concept que la précipitation, la complexation et l'adsorption de PO_4 sont interreliés et difficilement distinguables (He et al., 1996, cités par De Haas et al., 2001; Jiang et Graham, 1998). En effet, les réactions « d'adsorption » telles que celle rapportée ci-dessus par Briggs est en effet une réaction chimique qui implique la formation de liens covalents entre l'ion phosphate et les hydroxydes métalliques. De plus, le phénomène observé de vieillissement par cristallisation des floccs d'hydroxydes (Makarov et al., 1987; Savitskaya et al., 1984), appuierait cette conception de l'adsorption puisque la cristallisation aurait comme effet de diminuer le nombre de sites disponibles pour former des liens covalents avec les phosphates.

Synthèse des mécanismes d'enlèvement des orthophosphates

L'enlèvement des orthophosphates par des sels métalliques est un processus complexe et qui, selon le sel utilisé et les conditions de l'essai (pH, mode d'injection des sels, rapport des concentrations d'ions métalliques et d'orthophosphates), peut engendrer des réactions de précipitation directe de sels de phosphate, de formation de complexes et de précipités d'hydroxydes phosphatés et d'adsorption sur les précipités présents – hydroxydes simples ou hydroxydes phosphatés. Il est également probable que ces mécanismes ainsi que leurs produits tendent avec le temps vers des formes

plus cristallines et des structures chimiques incorporant plus ou moins d'orthophosphates, d'oxydes ou d'hydroxydes selon les conditions.

De toutes ces influences, le pH serait le paramètre le plus important sur la forme des complexes et précipités (Makarov et al., 1987) et sur l'efficacité d'enlèvement des phosphates pour un dosage donné (Ghassemi et Recht, 1971). La Figure 2.8 indique des pH d'équilibre optimaux pour l'enlèvement des orthophosphates d'environ 8.0, 3.5 et 5.0 pour Fe^{II} , Fe^{III} et Al^{III} respectivement. D'autres rapportent des pH optimaux légèrement différents pour Fe^{III} et Al^{III} , en l'occurrence 5.0 et 6.0 respectivement (Stumm et Morgan, 1996), mais une concordance raisonnable des plages de pH optimales est constatée.

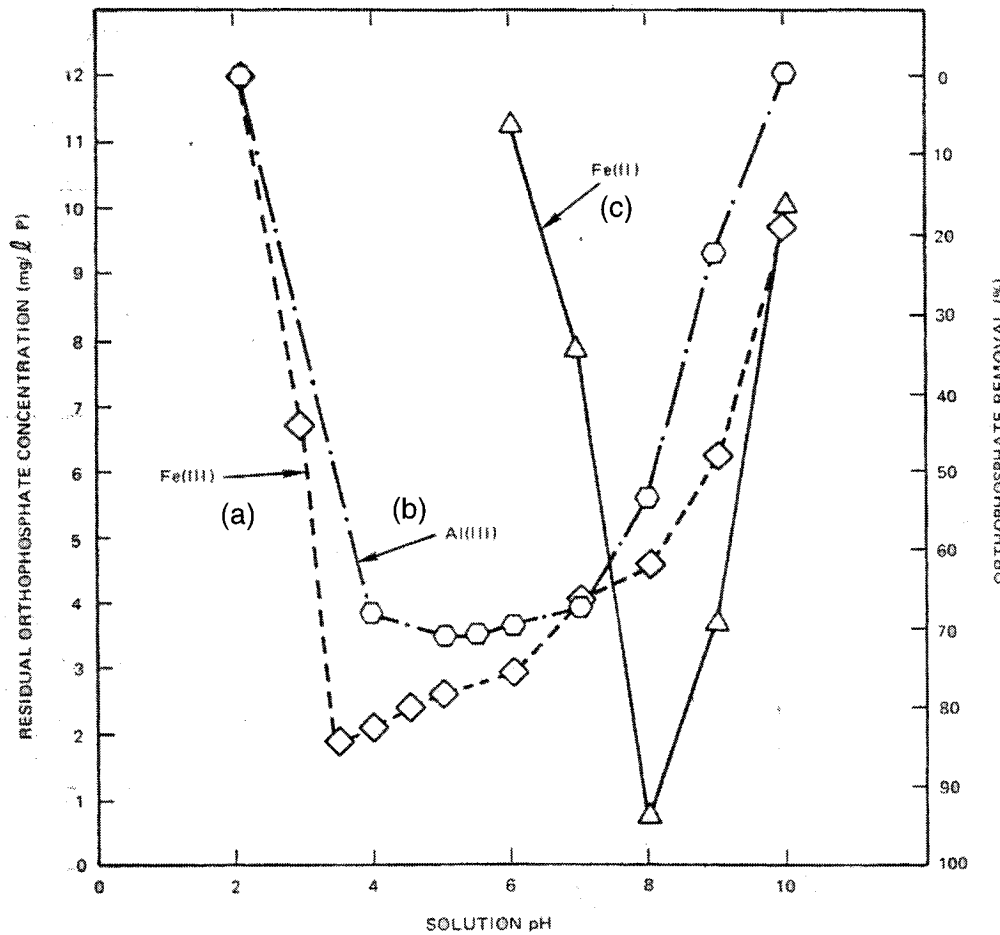


Figure 2.8 Résiduel d'orthophosphates en fonction du pH suite à la coagulation par des sels de fer et d'aluminium
 (a) Fe^{III} ; (b) Al^{III} ; (c) Fe^{II} . (Adapté de Ghassemi et Recht, 1971)

À la lumière de l'ensemble des informations présentées jusqu'ici, on comprend que l'enlèvement des phosphates ne peut être prédit par un seul rapport molaire métal:phosphore s'appliquant à toutes les situations, ce rapport étant dépendant des nombreux facteurs énumérés ainsi que de l'interférence posée par les autres espèces anioniques en présence (CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) et de la matière organique qui, tel que discuté précédemment, tend également à former des précipités, complexes et chélates avec les ions de fer et d'aluminium. Le rapport métal:phosphore doit alors être

déterminé empiriquement dans des conditions réelles d'opération. Il serait toutefois lié systématiquement à la concentration de PO_4 . Lorsque cette concentration est non-limitante – supérieure à environ $3 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ – la précipitation d'hydroxyphosphates se produit préférentiellement ou en parallèle à la précipitation d'hydroxydes métalliques et suit une relation linéaire avec le dosage de sel métallique qui est fonction des paramètres du traitement mais qui se rapproche du rapport stoechiométrique de précipitation du sel métal-phosphate. D'autre part, lorsque la concentration de PO_4 n'est pas limitante, la précipitation d'hydroxydes métalliques prendrait plus d'importance en raison de la moindre disponibilité des phosphates. Le rapport molaire métal:phosphore grimperait selon une relation exponentielle (Campbell et Horton, 1972; Fytianos et al., 1998; Luedecke et al., 1989; Briggs, 1996, cité par De Haas et al., 2001).

Enlèvement du phosphore colloïdal et particulaire

Puisqu'il s'agit ici de macromolécules et de particules dont le comportement n'est pas régi par leurs constituants phosphorés, l'enlèvement du phosphore colloïdal et particulaire opère par les mêmes mécanismes que ceux décrits à la section 2.2.3.3.2, c'est-à-dire, par neutralisation des charges et par piégeage.

Synthèse des mécanismes d'enlèvement du phosphore

Les différents mécanismes d'enlèvement du phosphore discutés jusqu'à présent sont présentés schématiquement à la Figure 2.9.

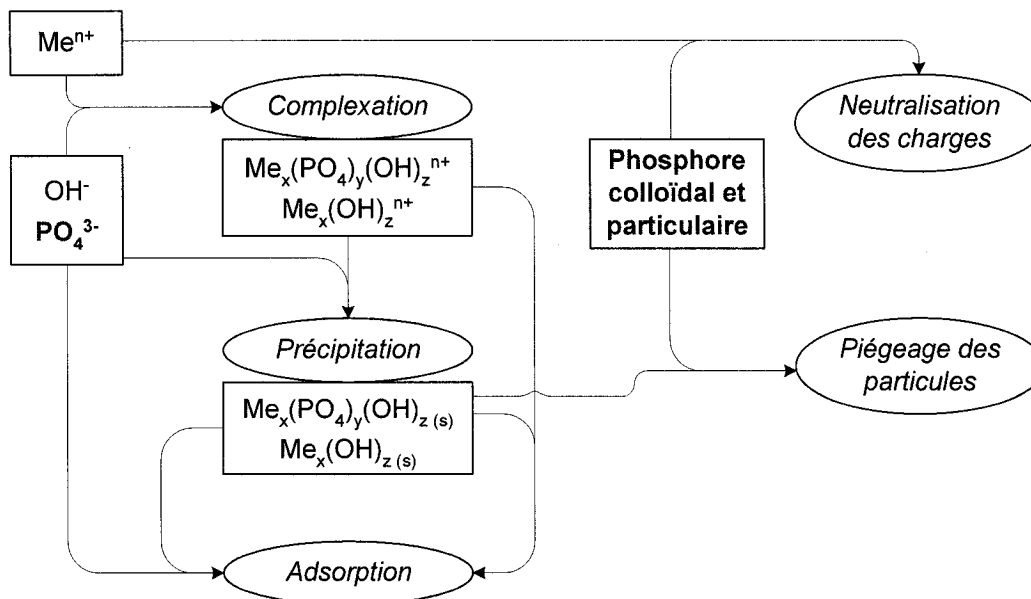


Figure 2.9 Mécanismes d'enlèvement du phosphore par coagulation-floculation

(Les indices x, y, z et n représentent des variables.)

Différences entre Fe^{II} , Fe^{III} et Al^{III}

Comme discuté précédemment, les quatre mécanismes d'enlèvement du phosphore par coagulation-floculation sont affectés par les conditions du traitement, en particulier le pH et la concentration de sels métalliques, puisque ces deux paramètres affectent la forme des coagulants dans l'eau : ionique, complexe soluble, précipité, mono- ou polymère.

Ainsi, l'enlèvement du phosphore soluble par le mécanisme de précipitation serait plus important avec les ions ferreux (Fe^{II}) puisque ces derniers sont plus lents à former des hydroxydes précipités sur lesquels pourraient s'adsorber des phosphates que Fe^{III} et Al^{III} . De la même manière, ce comportement de Fe^{II} fait en sorte que le mécanisme de neutralisation des charges serait plus important pour l'enlèvement du phosphore

colloïdal et particulaire qu'avec Fe^{III} et Al^{III} puisque ces derniers mènent plutôt au piégeage des colloïdes par la formation rapide d'hydroxydes métalliques précipités.

Cas spécifique de l'enlèvement du phosphore par électrocoagulation-floculation

L'efficacité d'enlèvement des orthophosphates dans des réacteurs d'électrocoagulation avec électrodes de fer serait de l'ordre de 80 à 99%, selon la nature des essais, et serait fonction de la quantité de métal dissous (Grøterud et Smoczyński, 1986; Onstott et al., 1973; Dobolyi 1973).

Les particularités de l'électrocoagulation pour l'enlèvement du phosphore seraient :

- le dosage d'ions métalliques se fait *in situ*, ce qui fait qu'un équilibre dynamique d'enlèvement s'installe. Certains ont observé que plus la densité de courant est faible, plus l'électrocoagulation ressemble à la coagulation chimique, car le temps de réaction permet d'atteindre un état de semi-équilibre (Holt et al., 2002);
- dans le cas de l'électrocoagulation avec électrodes de fer, c'est le fer(II) qui est injecté. Puisqu'il subsiste en forme ionique pendant un certain temps et s'oxyde lentement *in situ* au fer(III), cela permet aux complexes et aux précipités fer-phosphore de se former avant la précipitation d'hydroxydes de Fe^{III} . Ainsi, le mécanisme de précipitation directe serait favorisé aux dépens de l'adsorption;
- l'enlèvement du phosphore particulaire étant lié à la décantation des solides, son efficacité serait affectée par le processus de floculation qui est influencé par la présence du champ électrique.

2.2.3.4. Mécanismes physiques – Flottation et décantation

Après la formation des floes décrite à la section précédente, ceux-ci doivent être séparés de la solution purifiée. Diverses méthodes peuvent être employées – la filtration sur média, la filtration membranaire, la décantation, la centrifugation, la

flottation, le séchage. Dans cette section il sera question des deux méthodes utilisées pour le projet, la flottation et la décantation.

2.2.3.4.1. Flottation

La flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide dans lequel les particules à séparer sont concentrées à la surface du liquide et ensuite enlevées par écumage. La flottation peut se produire naturellement s'il existe une différence de densité suffisante entre les deux phases, ou bien lorsque les particules ont une surface suffisamment hydrophobe pour qu'elles se séparent. Lorsque la séparation des phases est réalisée grâce à des moyens extérieurs, on parle de flottation assistée ou provoquée.

La flottation assistée consiste à former un complexe particule-gaz plus léger que l'eau. L'introduction de bulles de gaz dans l'eau à traiter peut se faire par dispersion mécanique d'air dans l'eau (à l'aide de diffuseurs), par dégazage de l'eau sous vide, par pressurisation de l'eau suivie d'une détente (flottation par air dissous), par réaction chimique ou par formation électrochimique de bulles (électroflottation) (Camilleri, 1977, cité par Cansado, 1997).

Le processus de flottation comporte quatre étapes : 1) la formation de bulles de gaz; 2) la collision des bulles avec les particules; 3) l'adsorption des bulles sur les particules et 4) la remontée des complexes à la surface du liquide. La taille et la quantité de bulles seront affectées surtout par la température, le pH et la tension superficielle de l'eau. Ensuite, l'efficacité du phénomène de flottation par ces bulles est liée à plusieurs paramètres – la tension superficielle entre l'eau, les particules et les bulles, le potentiel zêta des particules et des bulles, la taille des bulles, la taille et la forme des particules ainsi que leur distribution, l'hydraulique et le temps de séjour dans le bassin de traitement, la température et le pH – puisque ces divers éléments affecteront la probabilité de rencontre entre les bulles et les particules, d'adhésion de celles-ci et de remontée des complexes à la surface du liquide (Koren et Syversen, 1995). Généralement, plus le rapport surface / volume et l'hydrophobicité des particules sont

grands, meilleur sera le traitement par flottation (Pouet et Grasmick, 1995; Persin et Rumeau, 1989).

La taille, la dispersion et le nombre de bulles d'air sont généralement les paramètres optimisés pour un traitement par flottation, les autres paramètres étant plus difficiles et coûteux à modifier (Koren et Syversen, 1995). De petites bulles sont à favoriser, puisqu'elles ont un rapport surface / volume plus grand qui améliore la probabilité de rencontres et d'adhésion avec les particules et puisqu'elles ont également une vitesse ascensionnelle faible qui augmente leur temps de séjour dans le liquide et, ainsi, la probabilité de rencontres avec des particules (Koren et Syversen, 1995; Persin et Rumeau, 1989). Néanmoins, si les bulles sont trop petites, l'efficacité du procédé est diminuée par une trop faible vitesse ascensionnelle des complexes et leur emportement dans l'effluent traité du procédé. Des diamètres de l'ordre de 50 μm seraient alors souhaitables (Koren et Syversen, 1995; Siem, 1983 cité par Cansado, 1997). Les techniques permettant d'obtenir des diamètres de bulles de 40 à 70 μm sont la flottation par air dissous et l'électroflottation.

Quant à la dispersion et le nombre de bulles produites dans le volume à traiter, ils améliorent l'efficacité du procédé en augmentant la probabilité de contact entre les bulles et les particules.

Électroflottation

Il faut préciser ici que le terme électroflottation est parfois utilisé pour désigner le procédé d'électroépuration avec électrodes inertes – où des bulles d'hydrogène et d'oxygène sont produites dans le but de séparer les impuretés – et également pour nommer le phénomène de flottation des boues se produisant dans tout réacteur d'électrocoagulation grâce aux bulles d'hydrogène formées à la cathode. Dans ce deuxième cas, les bulles d'hydrogène peuvent être bénéfiques dans la mesure où on choisit de réaliser la séparation des floccs par flottation. Si par contre la voie de séparation des matières est par décantation, ces bulles peuvent entraver le processus (Holt et al., 2002; Pouet et Grasmick, 1995).

Les bulles obtenues dans un procédé optimisé d'électroflottation seraient les plus fines qu'on puisse obtenir : des tailles allant jusqu'à 20 μm ont été rapportées (Koren et Syversen, 1995; Hosny, 1991, cité par Cansado, 1997). En plus des paramètres de la flottation conventionnelle (pH, température et tension superficielle), les paramètres électrochimiques qui influencent la taille et le nombre de bulles sont la densité de courant ainsi que le matériau, la morphologie, l'angle et la polarisation des électrodes. En conséquence, la conception et l'opération du procédé, en particulier la densité de courant, permettent d'optimiser la proportion de boues flottables ou décantables (Holt et al., 2002).

Afin de mettre à profit cette production de bulles ultra-fines, particulièrement lorsque les polluants sont hydrophobes ou faiblement denses, certains privilégient la combinaison de l'électrocoagulation avec une procédé d'électroflottation proprement dit pour la séparation des boues (Zolotukhin, 1989; Koren et Syversen, 1995).

2.2.3.4.2. Décantation

La décantation est un processus par lequel on favorise la sédimentation des solides plus denses que l'eau dans le but d'obtenir une eau clarifiée en surnageant. Quatre catégories mécanistiques sont répertoriées : 1) la décantation de particules discrètes, où les particules conservent leur forme, dimension et densité initiales; 2) la décantation de particules floculantes, où les particules s'agglomèrent au cours de leur chute, modifiant ainsi leur vitesse de chute en cours de route; 3) la décantation freinée, où une concentration élevée de particules entraîne la formation d'une couche qui se démarque nettement du liquide surnageant; et 4) la décantation en compression de boues, où les particules se rencontrent et reposent dans les couches inférieures du décanteur (Desjardins, 1997). Les processus de types 1 et 2 sont celles principalement rencontrées en électrocoagulation.

Les paramètres qui affectent l'efficacité de décantation des boues sont la température, la viscosité et les gradients de vitesse du liquide, la taille, la densité et la charge superficielle des particules, la distance qu'elles doivent parcourir et leur concentration. Étant donné la complexité des variations de vitesse que peuvent subir des particules

floculantes au cours de leur chute, les modélisations mathématiques ne permettent pas de prédire avec certitude l'efficacité de décantation d'un procédé. Des essais de décantation en laboratoire sont ainsi nécessaires pour chaque situation (Desjardins, 1997).

La décantation est un procédé de séparation intéressant lorsque les polluants sont plus denses, par exemple les argiles, les sables, et les polluants ayant subi un prétraitement par coagulation-floculation avec floculant organique. Dans le cas d'un traitement avec sels ferreux, le taux de précipitation des produits de réaction de Fe^{II} peut être plus lent que ceux de Fe^{III} et Al^{III} lorsque le pH est inférieur à 8 et que des agents complexants sont présents. Les floccs formés avec Fe^{II} peuvent dans certains cas être fins, dispersés et moins rapides à sédimenter (Ghassemi et Recht, 1971; Dobolyi, 1973b).

Décantation suite à l'électrocoagulation

Suite à un traitement d'électrocoagulation, certains ont observé une amélioration de l'efficacité de décantation par rapport à la coagulation chimique; les floccs formés étaient alors plus denses et contenaient moins d'eau d'hydratation que ceux obtenus par moyens chimiques (Dobolyi 1973a). Par contre, d'autres chercheurs ont observé une diminution de l'efficacité de décantation suite à la stabilisation électrostatique des particules qui empêchait leur agglomération floculante (Voitylov et al., 1989). De plus, les bulles d'hydrogène formées à la cathode peuvent interférer avec la décantation en adhérant aux particules, ce qui diminue leur densité apparente (Pouet et Grasmick, 1995). L'efficacité de la décantation suite à un traitement d'électrocoagulation est donc à évaluer et à optimiser au cas par cas.

Dans le cas de l'électrocoagulation avec électrodes de fer, il est à noter que la formation de floccs ferreux fins et difficilement décantables est peu évoquée puisque les plages d'opération du pH y sont plus élevées qu'en coagulation chimique, ce qui mène à une précipitation plus rapide et la formation de plus gros floccs.

2.2.4. Conception et paramètres d'optimisation d'unités d'électrocoagulation

Les éléments de conception de réacteurs électrochimiques ayant été discutés précédemment, l'objectif de cette section est de préciser les éléments de conception et d'opération généralement optimisés en électrocoagulation.

D'abord, le régime d'écoulement et de séparation des boues sera conçu en fonction du mode de séparation des floccs, c'est-à-dire par décantation, par électroflottation ou par les deux. Ensuite, bien qu'il soit possible de fonctionner avec un courant alternatif, celui-ci n'offre pas la même efficacité de courant pour la dissolution de métal (Bozin et Mikhailov, 1990; Grøterud et Smoczynski, 1986). Par conséquent, le courant continu avec alternance périodique de polarité pour prévenir l'entartrage des électrodes est généralement employé.

Les principaux paramètres d'optimisation en électrocoagulation sont les suivants :

- la densité de courant : on l'optimise afin d'obtenir la meilleure efficacité de courant pour minimiser les réactions parasites (principalement la production d'oxygène) et l'entartrage des électrodes;
- le dosage de coagulant : la quantité de charge injectée par volume de liquide déterminera le dosage d'ions métalliques et sera à optimiser selon la nature et la charge du liquide à traiter;
- la surface volumique des électrodes : en tandem avec l'optimisation du courant, ce paramètre affectera le transport de masse et le temps de séjour dans le réacteur;
- le régime hydraulique dans le réacteur et dans le décanteur (ou flottateur) : on optimisera ces éléments afin de maximiser l'enlèvement des particules et des floccs formés.

En ce qui a trait au matériau d'électrodes, le fer et l'aluminium sont les choix communs pour l'électrocoagulation simple (sans objectif particulier d'électrolyse). Quoiqu'un procédé avec électrodes de fer serait plus énergivore qu'avec l'aluminium (Grøterud et

Smoczynski, 1986), les résidus de ce dernier posent des problématiques en termes de compatibilité environnementale. Enfin, puisque le pH final est plus élevé avec des électrodes de fer – pH 8 et plus pour le fer, pH 6 à 8.5 pour l'aluminium (Onstott et al., 1973; Mameri et al., 1998) – ceci est à considérer lors de la sélection du matériau.

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

Ce chapitre contient 6 sections. La première donne un aperçu du programme expérimental en présentant les séries d'essais d'électrocoagulation et de tests complémentaires en laboratoire qui ont été réalisés. Les sections 2 et 3 décrivent respectivement les eaux usées – synthétiques et réelles – et le montage expérimental qui ont été employés au cours du projet. Ensuite, les sections 4 et 5 présentent les méthodes expérimentales des essais d'électrocoagulation et des tests complémentaires. Enfin, les méthodes analytiques employées pour la caractérisation des eaux sont décrites à la section 6.

3.1. Programme expérimental

Le programme expérimental s'est déroulé parallèlement sur deux fronts : les essais d'électrocoagulation et les tests complémentaires; des aperçus des séries expérimentales correspondantes sont présentés au Tableau 3.1 et au Tableau 3.2, respectivement. Par la suite, les principales conditions d'essais sont résumées au Tableau 3.3 et au Tableau 3.4. Ces conditions, y compris les types d'eaux usées, seront décrites en plus de détail dans les sections qui suivent. Enfin, un sommaire détaillé de chaque essai peut être trouvé en annexe.

Tableau 3.1 Résumé du programme expérimental d'essais d'électroépuration

Catégorie de séries ¹	Nom de série	Effet étudié	Phénomène affecté	Paramètres d'observation	Nature du liquide ²	Essais							
						S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S22
Essais en cuvette avec effluents synthétiques ➤ Annexe A	Synth-A	Distance inter-électrodes	Adsorption des orthophosphates	PO ₄	Syn	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S7
	Synth-B	Densité de courant				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
	Synth-C	pH				S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
	Synth-D	[O-PO ₄] initial				S19	S21	S22	S23				
	Synth-E	Présence de sels dissous				R1	R2	R3					
	Synth-F	État d'oxydation du fer				R1	R4	R5	R6				
Essais en cuvette réels ➤ Annexe B	Réel-A	Distance inter-électrodes	Adsorption des orthophosphates	PO ₄	FLR	R8	R9	R10					
	Réel-B	Densité de courant				R9	R11						
	Réel-C	Rapport $A_{\text{électrodes}} / V_{\text{réacteur}}$				R2	R7						
	Réel-D	Cisaillement des flocs											
	Réel-E	État d'oxydation du fer											
	Réel-F	Performance selon l'effluent				R12	R13	R14	R15	R16			
Essais pilotes en cuvette sur site ➤ Annexe C	Pilote-A	Cisaillement dû au débit	Enlèvement du phosphore particulaire et dissout	P _{total} PO ₄ DCO	SFD TP FLR	P1	P2	P3					
	-	État d'oxydation du fer				P1	P5	P3	P6				
	-	Contrôle du pH				P1	P4	P7	P8	P9			
Essais en continu avec électroflotation ➤ Annexe D	Cont-A	Cisaillement dû au débit	Performance générale du procédé	P _{total} PO ₄ DCO MES	TP	C1	C2						
	Cont-B	Dosage de fer				C3	C4	C5					
	-	Dosage de fer				C6	C7	C8					
	Cont-C	Performance selon l'effluent				C6	C9	C10	C11	C12			

Notes :
1) La description complète de chaque essai peut être trouvée dans l'annexe indiquée avec la catégorie de séries.
2) Les liquides traités sont décrits à la section suivante.

Tableau 3.2 Résumé du programme expérimental des tests complémentaires

Catégorie de séries ¹	Nom de série	Effet étudié	Phénomène affecté	Paramètres d'observation	Nature du liquide ²	Essais				
Jar tests ➤ Annexe E	Jar-A	Taux de réaction	Adsorption des orthophosphates	PO ₄	Syn, FLR	J1	J2			
	Jar-B	Dosages de fer pour effluents réels et synthétiques			Syn, FLR, TP	J3	J4	J5	J6	J7
	Jar-C	pH			Syn, FLR	J3	J4	J5	J6	
	Jar-D	Cisaillement			TP	J7				
	Jar-E	Température			Syn	J3				
	-	Dosage de floculant				J8				
	-	Dosage de fer				J8				
	Jar-G	pH				J8				
	Zêta-A	pH, sans coagulant	Potentiel de coagulation des particules en suspension	Potentiel zêta	FLR, SF	Z1	Z2			
		pH, avec coagulant								
Mesures du potentiel zêta ➤ Annexe F	Zêta-B	Dosage de Fe ²⁺ et Fe ³⁺				Z1	Z2			
		Dosage de floculant								

Notes : 1) La description complète de chaque essai peut être trouvée dans l'annexe indiquée avec la catégorie de séries.
2) Les liquides traités sont décrits à la section suivante.

Tableau 3.3 Paramètres d'opération des essais d'électrocoagulation (page 1 de 2)

Numéro	Désignation	Nature du liquide	Type d'électrode	Nombre d'électrodes	Connexions d'électrodes	Densité de courant (A/m ²)	Volume traité (L)	Mode de recirculation	Pompe	Débit de pompage (L/min)	Dispositif d'aération	Endroit d'aération	Débit d'aération (L/min)	Rendement faradique (%)
Effluents synthétiques														
S1	2000-06-21	Rob	Inox	4	Mono	65	90	Cuvée	Centr-A	40	Boyau	Entrée	10	n/d
S2	2000-06-30	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S3	2000-07-04	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S4	2000-07-17	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S5	2000-07-19	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S6	2000-07-20	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S7	2000-07-21	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S8	2000-07-23	Rob	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S9	2000-07-26	Dist	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S10	2000-08-09	Dist	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S11	2000-08-11	Dist	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S12	2000-08-13	Dist	Inox	4	Mono	65	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S13	2000-08-14	Dist	Inox	4	Mono	65	52	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S14	2001-02-07	Rob	Acier	2	Mono	100	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S15	2001-02-08b	Rob	Acier	2	Mono	100	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S16	2001-02-09	Rob	Acier	2	Mono	100	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S17	2001-02-09b	Rob	Acier	2	Mono	100	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S18	2001-02-12	Rob	Acier	2	Mono	200	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S19	2001-02-12b	Rob	Acier	2	Mono	300	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S20	2001-02-12c	Rob	Acier	2	Mono	250	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S21	2001-02-21	Rob	Acier	2	Mono	300	50	Cuvée	Centr-A	40	Boyau	Entrée	10	n/d
S22	2001-03-02	Rob	Acier	2	Mono	600	50	Cuvée	Centr-A	40	-	-	-	n/d
S23	2001-03-05	Rob	Acier	2	Mono	600	50	Cuvée	Centr-A	40	Boyau	Entrée	10	n/d
Effluents réels														
R1	2001-09-24b	FLR	Acier	2	Mono	250	26	Cuvée	Périst	13	-	-	-	106
R2	2001-09-25	FLR	Acier	2	Mono	250	26	Cuvée	Périst	13	-	-	-	106
R3	2001-09-25b	FLR	Acier	2	Mono	250	18	Cuvée	Périst	13	-	-	-	n/d
R4	2001-09-21	FLR	Acier	2	Mono	495	30	Cuvée	Périst	13	-	-	-	109
R5	2001-09-23	FLR	Acier	2	Mono	495	30	Cuvée	Périst	13	-	-	-	104
R6	2001-09-24	FLR	Acier	2	Mono	370	26	Cuvée	Périst	13	-	-	-	108
R7	2001-09-28	FLR	Acier	2	Mono	250	30	Cuvée	Périst	13	Diffus	Entrée	7	111
R8	2001-10-10	Brut	Acier	2	Mono	600	30	Cuvée	Périst	5	Diffus	Entr + BR	7	120
R9	2001-10-10b	Brut	Acier	3	Bi	300	30	Cuvée	Périst	5	Diffus	Entr + BR	7	101
R10	2001-10-10c	Brut	Acier	5	Bi	150	30	Cuvée	Périst	5	Diffus	Entr + BR	7	110
R11	2001-10-10d	Brut	Acier	3	Bi	300	30	Cuvée	Périst	13	Diffus	Entr + BR	7	n/d
R12	2001-03-13	FLR*	Acier	4	Mono	200	50	Cuvée	Centr-B	40	-	-	-	n/d
R13	2001-02-15	SF 1/6	Acier	4	Mono	200	60	Cuvée	Centr-B	80	-	-	-	n/d
R14	2001-03-07	SF 1/6	Acier	4	Mono	165	60	Cuvée	Centr-B	40	-	-	-	n/d
R15	2001-03-28	TPD*	Acier	4	Mono	200	40	Cuvée	Centr-B	80	-	-	-	n/d
R16	2001-03-20	TP*	Acier	4	Mono	200	50	Cuvée	Centr-B	40	-	-	-	n/d

La légende est présentée au bas de la suite du tableau à la page suivante.

Tableau 3.3 Paramètres d'opération des essais d'électrocoagulation (page 2 de 2)

Numéro	Désignation	Nature du liquide	Type d'électrode	Nombre d'électrodes	Connexions d'électrodes	Densité de courant (A/m ²)	Volume traité (L)	Mode de recirculation	Pompe	Débit de pompage (L/min)	Dispositif d'aération	Endroit d'aération	Débit d'aération (L/min)	Rendement faradique (%)
Essais pilotes sur site														
P1	2001-05-02	FLR*	Acier	4	Mono	165	50	Cuvée	Centr-B	80	Boyau	Entrée	1,0	n/d
P2	2001-05-03	FLR*	Acier	4	Mono	165	50	Cuvée	Centr-B	60	-	-	-	n/d
P3	2001-05-17	FLR*	Acier	3	Bi	420	50	Cuvée	Périst	10	Boyau	Entrée	1,5	n/d
P4	2001-05-09	FLR*	Acier	4	Mono	165	50	Cuvée	Centr-B	80	Boyau	Entrée	1,0	n/d
P5	2001-05-01	FLR*	Acier	4	Mono	165	50	Cuvée	Centr-B	80	-	-	-	n/d
P6	2001-05-18	FLR*	Acier	3	Bi	420	50	Cuvée	Périst	10	Diffus	Entrée	3,0	n/d
P7	2001-05-10	FLR*	Acier	4	Mono	200	50	Cuvée	Centr-B	80	Boyau	Entrée	1,0	n/d
P8	2001-05-11	FLR*	Acier	4	Mono	200	50	Cuvée	Centr-B	80	Boyau	Entrée	1,6	n/d
P9	2001-05-15	FLR*	Acier	4	Mono	200	50	Cuvée	Centr-B	80	Boyau	Entrée	1,5	n/d
Essais en continu avec électroflottation														
C1	2002-02-11	TPD	Acier	7	Bi	250	n/a	Continu	Périst	2,0	-	-	-	n/d
C2	2002-02-12	TPD	Acier	7	Bi	125	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C3	2002-01-30	TPD	Acier	7	Bi	125	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C4	2002-02-01	TPD	Acier	7	Bi	185	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C5	2002-02-04	TPD	Acier	7	Bi	250	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C6	2002-02-20	SF	Acier	7	Bi	250	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C7	2002-03-06	SF	Acier	7	Bi	310	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C8	2002-03-08	SF	Acier	7	Bi	370	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C9	2002-02-22	FLR*	Acier	7	Bi	185	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C10	2002-03-01	FLR	Acier	7	Bi	175	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C11	2002-02-14	TP*	Acier	7	Bi	250	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d
C12	2002-03-04	TP-Pou	Acier	7	Bi	250	n/a	Continu	Périst	1,0	-	-	-	n/d

Légende :

- * Effluent frais prélevé moins de 5 jours avant l'essai
- Bi Agencement bipolaire
- Brut Lisier brut
- Centr-A Pompe centrifugeuse à débit maximum 40 L·min⁻¹
- Centr-B Pompe centrifugeuse à débit maximum 80 L·min⁻¹
- Diffus Diffuseur d'aquarium
- Dist Eau distillée
- Entr + BR À l'entrée du réacteur et dans le bassin de recirculation
- FLR Effluent du traitement biologique, unité FLAIR
- Mono Agencement monopolaire
- n/a Non applicable
- n/d Non disponible
- Périst Pompe péristaltique à débit maximum 13 L·min⁻¹
- Rob Eau du robinet
- SF Surnageant de fosse
- SF 1/6 Surnageant de fosse dilué 1 part avec 5 parts d'eau du robinet
- TP Lisier tamisé, effluent du tamis-pressé
- TPD Lisier tamisé ayant décanté plus d'un jour
- TP-Pou Lisier tamisé provenant de la pouponnière

Tableau 3.4 Conditions expérimentales des tests complémentaires

Numéro	Désignation	Nature du liquide	Suffixe d'essai	Sels métalliques	Dosage de fer (mg Fe/L)	Dosage de Percol 757 (mg/L)	pH final	Vitesse d'agitation (rpm)	Température (°C)	Dilution
Jar tests										
J1	Cinét-FLR	FLR	-	FeCl ₃	275	-	Variable	50	TA	n/a
J2	Cinét-Synth	Rob	-	FeCl ₃	150	-	Variable	50	TA	n/a
J3	Syn-Fe3+	Rob	a	FeCl ₃	Variable	-	8.5	50	TA	n/a
			b		150	-	Variable	50	TA	n/a
			c		150	-	8.5	Variable	TA	n/a
			d		150	-	8.5	50	Variable	n/a
J4	Syn-Fe2+	Rob	a	FeCl ₂	Variable	-	8.5	50	TA	n/a
			b		150	-	Variable	50	TA	n/a
			c		150	-	8.5	Variable	TA	n/a
			d		150	-	8.5	50	Variable	n/a
J5	FLR-Fe3+	FLR	a	FeCl ₃	Variable	-	8.5	50	TA	n/a
			b		150	-	Variable	50	TA	n/a
			c		150	-	8.5	Variable	TA	n/a
			d		150	-	8.5	50	Variable	n/a
			e		275	-	Variable	50	TA	n/a
J6	FLR-Fe2+	FLR	a	FeCl ₂	Variable	-	8.5	50	TA	n/a
			b		150	-	Variable	50	TA	n/a
J7	Tamis-Fe3+	TP	a	FeCl ₃	Variable	-	8.5	25	TA	n/a
			b		Variable	-	8,5	100	TA	n/a
J8	FLR-CEPP	FLR*	a	FeCl ₂	Variable	0,37	8,3	Jar test	15	n/a
			b		250	0,37	Variable	Jar test	TA	n/a
Potentiel zêta										
Z1	Zêta-FLR	FLR	a	-	-	-	-	n/a	TA	Variable
			b	-	-	-	Variable	n/a	TA	1/10
			c	FeCl ₂	50	-	Variable	n/a	TA	1/20
			d	FeCl ₂	Variable	-	4.0	n/a	TA	1/20
			e	FeCl ₃	Variable	-	4.0	n/a	TA	1/20
			f	-	-	Variable	8.0	n/a	TA	1/20
Z2	Zêta-SFD	SFD	a	-	-	-	Variable	n/a	TA	1/10
			b	FeCl ₃	50	-	Variable	n/a	TA	1/20
			c	FeCl ₂	Variable	-	4.0	n/a	TA	1/20
			d	FeCl ₃	Variable	-	5.0	n/a	TA	1/20
			e	-	-	Variable	8.0	n/a	TA	1/20

Légende :

- * Effluent frais prélevé moins de 5 jours avant l'essai
- FLR Effluent du traitement biologique
- Jar test Séquence de mélange standard de *jar test* (voir la section 3.5.1)
- Rob Eau du robinet
- SFD Surnageant de fosse dilué 1 part avec 5 parts d'eau du robinet
- TA Température ambiante
- TP Lisier tamisé, effluent du tamis-presse

3.2. Eaux usées

3.2.1. Eaux usées synthétiques

Sauf exception, les solutions servant aux essais synthétiques ont été préparées à partir d'eau du robinet équilibrée à la température ambiante. Les solutions des essais S9 à S13 ont été préparées à partir d'eau distillée. Selon l'essai, différentes quantités de phosphate de sodium dibasique (Na_2HPO_4) et de chlorure de sodium (NaCl) ont été dissoutes dans l'eau avant l'essai en faisant circuler l'eau à travers le système (pompage du bassin de reprise au réacteur et chute par gravité jusqu'au bassin de reprise) pour effectuer un brassage. Le pH de l'eau a été ajusté avant le début de l'essai à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique (NaOH 5 N et HCl 5 N).

3.2.2. Échantillons d'eaux usées réelles

Le Tableau 3.5 présente les points d'échantillonnage des effluents réels traités au cours du projet. Ceux-ci sont représentés graphiquement à la Figure 3.1. Lorsque possible, les effluents étaient agités au cours de l'échantillonnage et étaient acheminés dans des chaudières de 20 litres à l'École Polytechnique, où ils étaient conservés dans une chambre froide à 4 °C. Les chaudières étaient retirées de la chambre froide la nuit précédant l'essai afin de les permettre d'équilibrer à la température ambiante avant le début de l'expérience. Elles étaient ensuite agitées manuellement à l'aide d'une tige avant de verser les volumes nécessaires dans le bassin de reprise.

Tableau 3.5 Points d'échantillonnage des eaux usées réelles

Point d'échantillonnage	Désignation	Correspondance dans la Figure 3.1
Surnameant de fosse d'entreposage	SF (SFD*)	-
Lisier brut	Brut	(a)
Effluent du tamis-pressé	TP	(b)
Effluent du traitement biologique	FLR	(c)

* Lors de certains essais, le surnameant de fosse a été dilué dans une proportion de 1 part pour 5 parts d'eau du robinet (1 / 6) afin de réduire sa charge. Ce mélange est alors désigné par l'acronyme *SFD*.

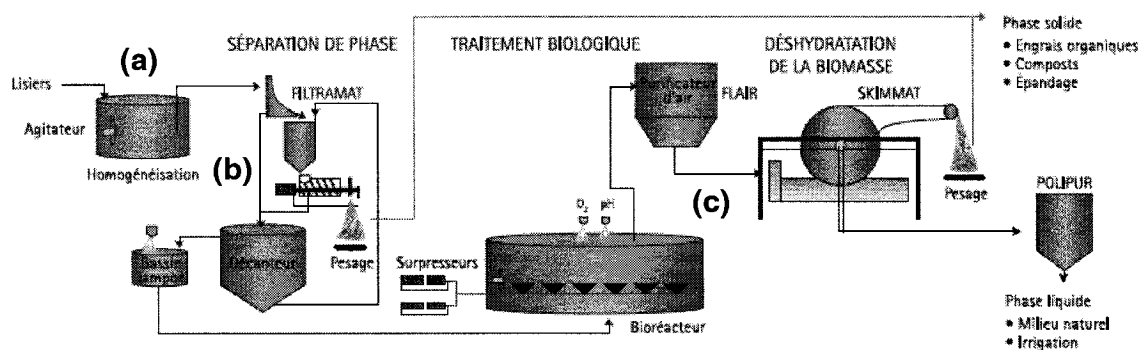


Figure 3.1 Localisation des points d'échantillonnage des eaux usées réelles
(Envirogain, année inconnue)
Voir le Tableau 3.5 pour les descriptions

3.3. Montage d'électrocoagulation

3.3.1. Essais en cuvette

Le montage d'électrocoagulation était tel que schématisé à la Figure 3.2. Une pompe servait à acheminer le liquide à traiter d'un bassin de reprise à la base du réacteur. L'effluent ascendant était réparti sur une plus grande surface par des billes de verre reposant au fond du cône d'entrée et circulait entre les électrodes et, conséquemment, dans le champ électrique créé entre ces électrodes. Le liquide se déversait du haut du réacteur dans un bassin de surverse d'où il coulait par gravité vers le bassin de reprise. Le volume du bassin d'électrocoagulation, où se situaient les électrodes, était de 5.25 litres. Les électrodes avaient une surface de 0.1615 m^2 (deux faces).

Le champ électrique entre les quatre électrodes était généré par un appareil pouvant produire un courant continu de 50 ampères à une tension de 40 Volts. L'appareil était relié aux électrodes, selon l'essai, par des fils de cuivre de calibre 10 ou 6 munis de pinces crocodiles.

À part les électrodes, tous les matériaux venant en contact avec le liquide à traiter étaient de nature isolante : les parois du réacteur en Lexan, le corps de la pompe en polyéthylène, les boyaux d'acheminement en vinyle, les joints en PVC et le bassin de reprise en polyéthylène. Les électrodes étaient composées soit d'acier inoxydable 316, soit d'acier doux 1018.

En laboratoire, l'aération était fournie par un système central d'air comprimé et était contrôlée par une vanne papillon. Sur le site des essais pilotes, l'aération était fournie par une pompe à vide et était contrôlée par une vanne permettant d'évacuer la pression à l'air libre. L'air était injecté immédiatement en amont du réacteur, d'abord par un boyau de $\frac{3}{8}$ de pouce, ensuite par un diffuseur d'aquarium poreux en forme de tige de diamètre $\frac{1}{2}$ pouce placé en travers du courant ascendant du lisier. Dans certains essais, un té installé dans la ligne d'aération a permis l'injection simultanée d'air à travers deux autres diffuseurs d'aquariums situés dans le fond du bassin de reprise.

Enfin, à partir de décembre 2000, un serpentin de refroidissement en acier inoxydable a été installé dans le bassin de reprise pour mitiger la hausse de température observée.

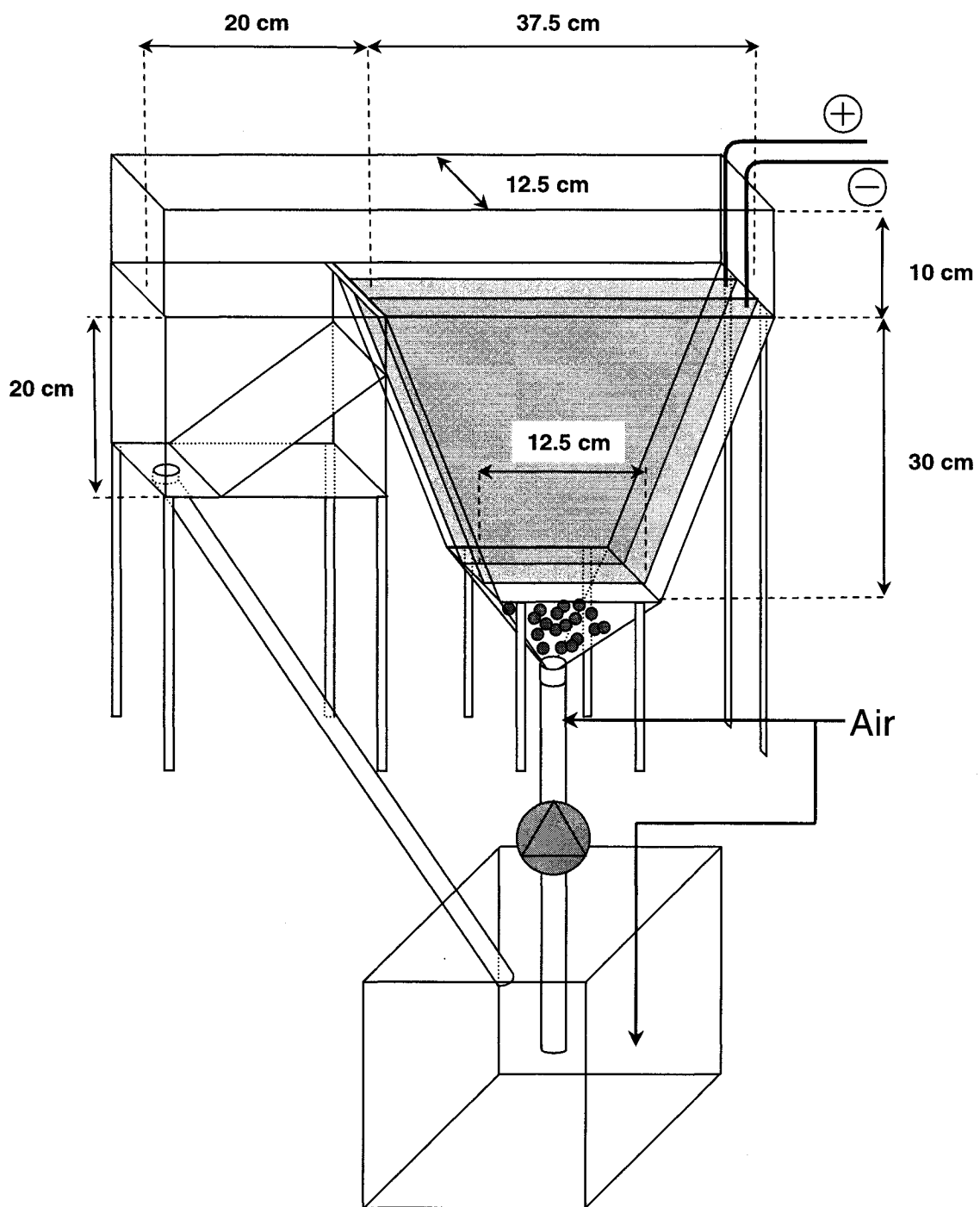


Figure 3.2 Montage expérimental pour les essais d'électrocoagulation

3.3.2. Essais en continu avec montage d'électroflottation

Au cours des essais en continu, un dispositif d'électroflottation a été employé afin d'intercepter le courant d'eau électrocoagulée au cours de son passage dans le bassin de surverse et ainsi permettre la flottation d'une portion des solides. Le dispositif était composé de deux grillages de taille 17 cm x 12.4 cm en acier inoxydable 304 et à 10 mailles par pouce (*Mesh 10*) placés à l'horizontale dans le bassin de surverse et séparés par 1 centimètre. Les fils électriques en cuivre de calibre 16, un pour chaque grillage, étaient connectés par soudage à une des extrémités et étaient reliés à un deuxième générateur de courant capable de produire 10 ampères à 24 Volts. Les écumes produites étaient manuellement poussées vers un déversoir à l'extrémité du montage. Ce montage peut être visualisé à la Figure 3.3.

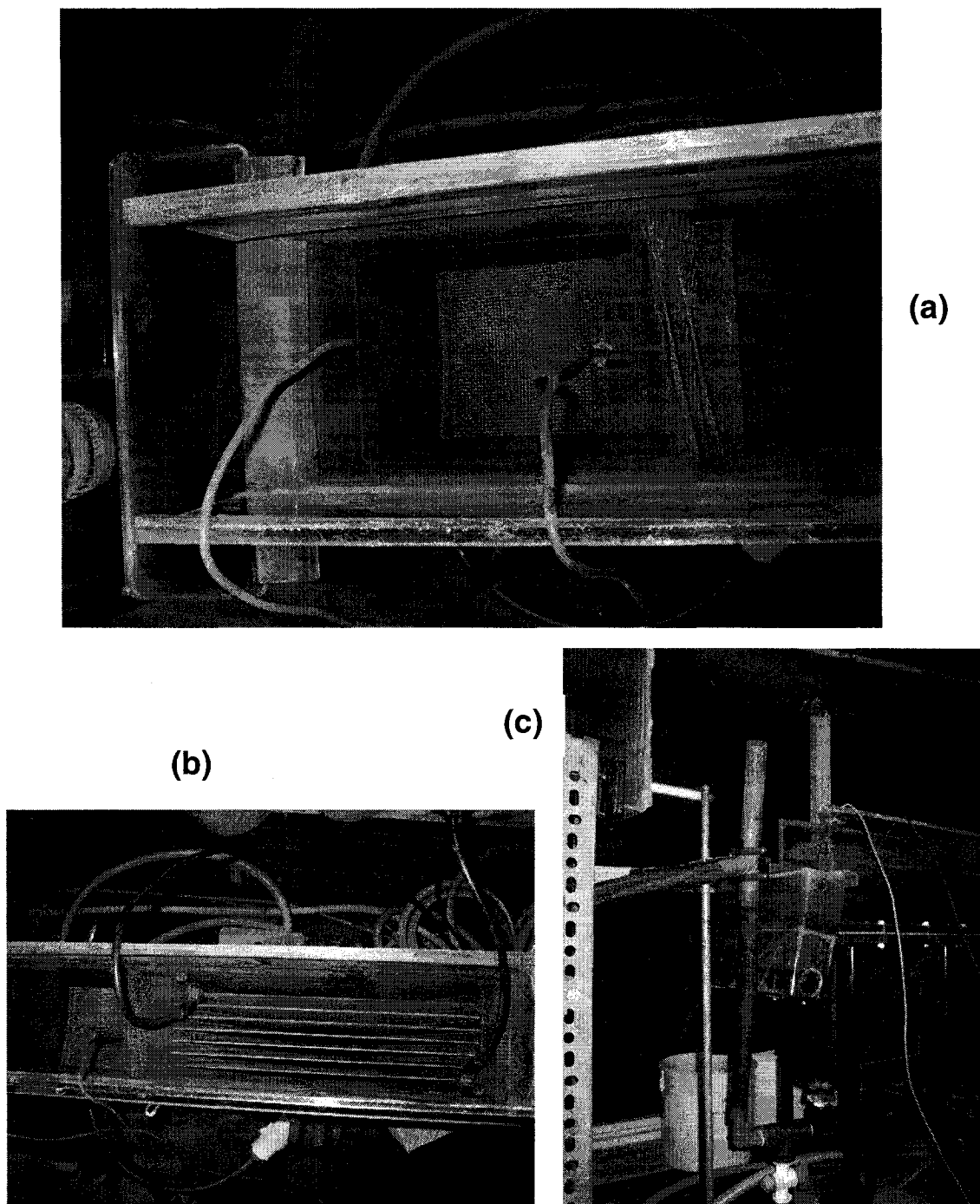


Figure 3.3 Montage expérimental comprenant le dispositif d'électroflotation
 (a) Vue en plan rapprochée démontrant les grilles d'électroflotation horizontales dans le bassin de surverse et le déversoir d'écumes à gauche; (b) vue en plan démontrant les électrodes d'électrocoagulation à droite en plus du montage d'électroflotation à gauche; (c) déversoir des écumes à l'extrémité gauche du montage.

3.4. Essais d'électrocoagulation

3.4.1. Essais en cuvette

Lors des essais en cuvette, l'eau à traiter recirculait continuellement à débit fixe du bassin de reprise au réacteur d'électrocoagulation, où les électrodes étaient alimentées par un courant continu. Lors des essais avec effluents réels, la polarité des électrodes était inversée manuellement de façon périodique (2 à 5 minutes d'intervalle) afin de prévenir leur encrassement. Lors du traitement d'effluent réels, l'accumulation de mousses dans le haut du réacteur et dans le bassin de reprise était traitée au besoin pour éviter des débordements, soit en écumant manuellement les mousses, soit en les faisant rabattre avec un jet d'eau diffus. La quantité d'eau injectée pour ces rabattements était négligeable (quelques centaines de millilitres à la fois) par rapport au volume total du liquide (30 à 60 litres généralement).

Le temps de réaction était chronométré au cours de l'essai et les observations visuelles étaient notées. Des échantillons d'eau étaient prélevés périodiquement dans le bassin de reprise pour l'analyse. Une portion des échantillons était filtrée immédiatement pour l'analyse des espèces solubles; l'autre portion décantait au repos dans un bécher de 200 mL pendant 45 minutes avant que soit prélevée une portion du surnageant pour les analyses.

3.4.2. Essais en continu

Lors de ces essais, un faible débit de liquide circulait en mode piston d'un bassin de rétention à travers le réacteur jusqu'à un bassin de collecte. Le dispositif d'électroflottation était employé pour effectuer un enlèvement partiel des solides.

Le temps de réaction était chronométré au cours de l'essai et les observations visuelles étaient notées. Des échantillons d'eau étaient prélevés périodiquement dans le bassin

de reprise pour l'analyse afin de pouvoir confirmer l'atteinte de conditions de traitement stables par l'analyse graphique des données. Comme pour les essais en cuvée, une portion des échantillons était immédiatement filtrée pour l'analyse des espèces solubles; l'autre portion reposait dans un bécher de 200 mL pendant 45 minutes afin que soit prélevée une portion du surnageant.

3.4.3. Calculs de la densité de courant et de l'efficacité de courant

3.4.3.1. Densité de courant

Puisque la densité de courant consiste en le courant traversant un plan entre surfaces de polarité opposées, elle était calculée en faisant le rapport entre le courant total et la surface totale des faces d'électrodes ayant une polarité positive. La Figure 3.4 présente des exemples de calcul pour les arrangements monopolaire et bipolaire. On y voit qu'avec le même courant externe mais une plus grande tension, le mode bipolaire permet une plus grande densité de courant totale.

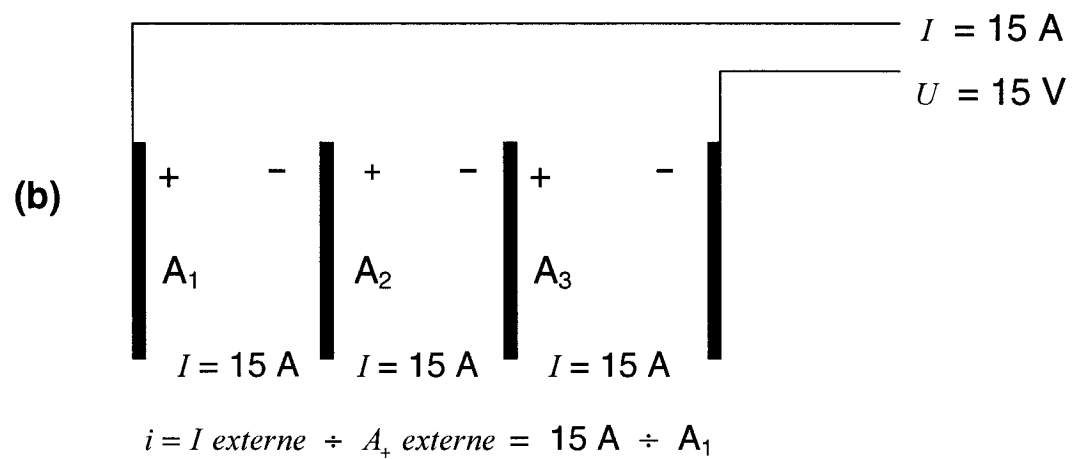
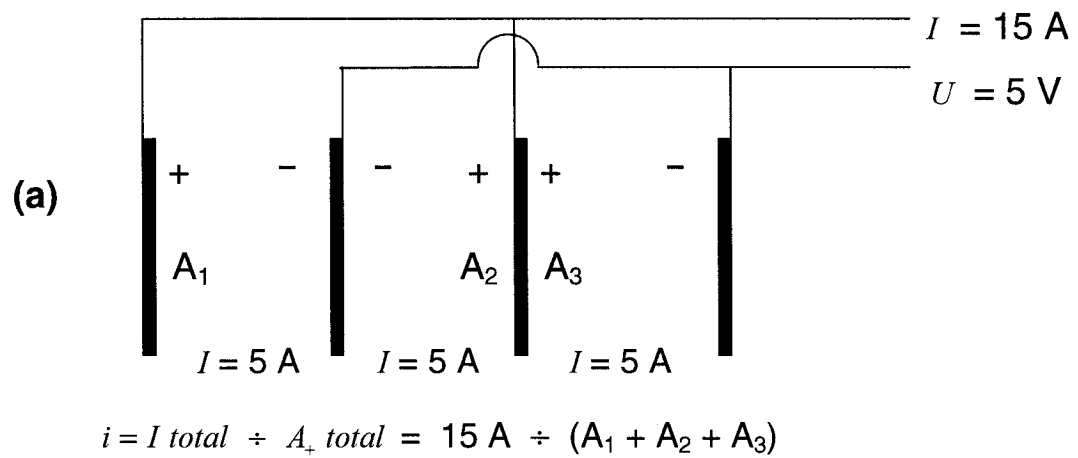


Figure 3.4 Exemples de calculs de la densité de courant
 (a) Arrangement monopolaire; (b) arrangement bipolaire

3.4.3.2. Efficacité de courant

L'efficacité de courant des essais d'électrocoagulation a été évaluée en faisant la différence de masse des électrodes d'acier avant et après les essais et en employant le calcul décrit à la section 2.2.1.2. Les électrodes étaient préparées pour la mesure en les frottant sous l'eau à l'aide d'une brosse de laboratoire et en les faisant sécher à 103 °C pendant 1 heure avant de les peser.

3.5. Tests complémentaires

3.5.1. Essais de coagulation en *jar tests*

3.5.1.1. Tests d'adsorption des orthophosphates

L'étude du phénomène d'adsorption des orthophosphates par des sels métalliques a été réalisée à l'aide d'un appareil de *jar tests*. Des portions de 300 mL d'effluent contenus dans des béchers de 600 mL ont été reçus des dosages variables de solutions de FeCl_2 et de FeCl_3 préparées en diluant les sels hydratés respectifs dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1% pour obtenir une concentration de $100 \text{ g Fe} \cdot \text{L}^{-1}$. Les effluents ont par la suite été agités pendant 10 minutes au cours desquelles le pH a été ajusté, le cas échéant, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 5 N. Des portions ont ensuite été prélevées et filtrées immédiatement pour l'analyse de la teneur résiduelle en orthophosphates.

Lors des essais où la température a été variée, les béchers ont été traités séparément sur une plaque chauffante avec agitateur magnétique. La vitesse d'agitation a été ajustée visuellement une première fois afin d'obtenir un régime de mélange semblable à celui des essais précédents; par la suite, ce niveau d'agitation a été appliqué pour les essais suivants. Le contrôle de température a été assuré en submergeant le bécher dans un bain d'eau à la température voulue pendant 20 minutes et en confirmant sa stabilité avant le début de l'essai.

3.5.1.2. Tests de décantation

Les *jar tests* de décantation ont été réalisés sur le site du CEPP avec de l'effluent biologique frais. Des portions de 950 mL d'effluent contenus dans des béchers de 1000 mL ont reçu des dosages variables d'une solution de FeCl_2 (préparée tel que

décrit précédemment) et de Percol 727 (un flocculant polymérique anionique) préparée en agitant 0.1 g de poudre dans 1 litre d'eau distillée pendant 2 heures.

Séquence de mélange des *jar test* de décantation :

- 1) Ajustement du pH des béciers d'effluent;
- 2) Agitation à 90 rpm pendant 2 minutes suivant les ajouts simultanés de FeCl_2 et du NaOH nécessaire pour compenser la consommation d'alcalinité;
- 3) Agitation à 90 rpm pendant 1 1/2 minutes suivant l'ajout du flocculant;
- 4) Agitation à 20 rpm pendant 5 minutes;
- 5) Repos pendant 30 minutes;
- 6) Prélèvement des échantillons de surnageant.

3.5.2. Détermination du potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta ont été réalisées à l'aide d'un appareil *Zeta-Meter*. Chaque mesure a été réalisée au minimum en duplicata sur des effluents dilués pas plus d'une demi-heure avant les mesures avec de l'eau Millipore à température ambiante. Lorsque des ajustements de pH ou des injections de coagulant étaient nécessaires, ceux-ci étaient réalisés immédiatement avant les prises de mesures.

Le potentiel zêta était calculé à partir de la mobilité électrophorétique selon la relation suivante :

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \cdot \mu \quad (20a)$$

où μ est la mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$), η est la viscosité de la solution (Poises) et ε est la constante diélectrique de la solution. Dans l'eau à 25 °C, cette équation devient :

$$\xi = 12.85 \cdot \mu \quad (20b)$$

$$\xi = 12.85 \cdot \frac{v}{U/l} \quad (20c)$$

où la vitesse des particules v (cm s^{-1}) engendrée par le potentiel électrique U (V) entre des électrodes séparées par la distance l (cm) est mesurée par chronométrage pendant l'observation des particules à travers un microscope. Dans ces expériences, la tension appliquée était de 250 V sur une distance de 10 centimètres et le grossissement du microscope était de 6 ordres.

3.6. Méthodes analytiques

3.6.1. Analyses en continu

Selon l'essai, les paramètres suivants étaient mesurés dans le bassin de reprise au cours des essais : pH, température, conductivité, oxygène dissous et potentiel d'oxydoréduction. Les mesures étaient réalisées respectivement par un pH-mètre Accumet 910 de Fisher Scientific, une sonde de température Performer HC de Thermo-Kinetics, un conductimètre de terrain S-C-T 33 de YSI inc., une sonde à oxygène de terrain 54A de YSI inc. et une sonde rédox Redox Combination 476080 de Corning reliée à un pH-mètre Accumet 805 MP de Fisher Scientific. Les valeurs étaient notées au moment des prélèvements d'échantillons d'eau.

3.6.2. Analyses de laboratoire

Au laboratoire de l'École Polytechnique

Orthophosphates

Pour la mesure des orthophosphates, les échantillons étaient filtrés immédiatement après leur prélèvement sur une membrane cellulosique à porosité de 0.45 micromètres avant de procéder à la dilution, si nécessaire, et à la préparation des échantillons pour l'analyse.

Les mesures manuelles de la concentration d'orthophosphates étaient faites à l'aide de deux méthodes colorimétriques. La méthode de l'acide vanadomolybdophosphorique (#4500-P C de Standard Methods) était employée pour les concentrations supérieures

à $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle de l'acide ascorbique (#4500-P E de Standard Methods) pour les concentrations inférieures à $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$. Un spectrophotomètre Spectronic 20D de Milton Roy a servi à la mesure de l'absorbance des échantillons. Selon la concentration présumée, l'absorbance des solutions ayant reçu le réactif vanadomolybdophosphorique a été mesurée à 470, 420 ou 400 nm alors que l'absorbance des solutions du complexe d'acide ascorbique a été mesurée à 880 nm.

À partir du 8 août 2001, les analyses d'orthophosphates ont été réalisées par un analyseur automatique FIA Quickchem AE de Lachat Instruments à 880 nm de longueur d'onde à l'aide d'une méthode d'acide ascorbique, Quickchem #10-115-01-1-C adaptée de Standard Methods et du US-EPA.

Phosphore total

Pour la mesure du phosphore total, les échantillons non filtrés subissaient d'abord une digestion à chaud dans de l'acide sulfurique concentré contenant du sulfate de potassium et du sulfate de mercure comme catalyseur. Le résidu était ensuite dilué et neutralisé à l'aide de NaOH 5N avant de procéder à des analyses d'orthophosphates telles que décrites au paragraphe précédent.

DCO et MES

Les mesures de DCO ont été réalisées par une méthode colorimétrique employant des sels de chrome (#5220 D de Standard Methods) suite à une oxydation par reflux en vaisseau fermé. L'absorbance des solutions à 620 nm était ensuite mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Spectronic 20D de Milton Roy.

Pour les MES, un filtre de verre à porosité de $0.7 \mu\text{m}$ préalablement séché et pesé servait à filtrer une portion d'échantillon de volume connu. La différence de masse après séchage pendant 8 heures à 103°C servait au calcul de la concentration.

Au CEPP

Le phosphore soluble (filtré sur 0.45 μm) et le phosphore total ont été mesurés par la méthode 8190 d'un spectrophotomètre DR2000 de Hach suite à une digestion préalable (PhosVer 3 Test 'n' Tube). Les analyses de l'absorbance à 500 nm ont été réalisées à l'aide du même appareil.

Chapitre 4 - Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux et la discussion de ceux-ci, selon l'ordre des objectifs du projet. À titre de rappel, ces objectifs étaient de deux natures : 1) évaluer l'importance de divers paramètres de conception et d'opération sur l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates et sur l'efficacité de la décantation des solides permettant l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES; 2) évaluer la performance de l'électrocoagulation avec l'électroflottation en continu pour l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES d'effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement. Ainsi, ce chapitre débute avec deux sections liées au premier objectif, c'est-à-dire, l'effet des paramètres de l'électrocoagulation sur l'efficacité du procédé et l'étude des phénomènes d'adsorption des orthophosphates et de décantation des solides. Par la suite, les essais d'électrocoagulation en continu avec électroflottation seront décrits. Enfin, une synthèse des trois sections de résultats accompagnée d'une discussion du potentiel de l'électrocoagulation pour le traitement de différents effluents est présentée à la fin de ce chapitre.

Afin de situer le lecteur dans les séries d'essais présentées au Tableau 3.1 et au Tableau 3.2, chaque section de ce chapitre débute avec une liste des essais discutés.

4.1. Paramètres de conception et d'opération de l'électrocoagulation

Cette section décrit les essais d'électrocoagulation en cuvette et comprend trois parties. D'abord, l'enlèvement des orthophosphates en fonction de divers paramètres – chimiques, électrochimiques et hydrauliques – sera présenté. L'enlèvement du phosphore particulaire et des matières en suspension en fonction de l'effluent et de certains paramètres d'opération sera ensuite discuté. Enfin, une synthèse des phénomènes observés complètera la section.

4.1.1. Enlèvement des orthophosphates

4.1.1.1. Distance inter-électrodes

- Série *Synth-A* – Essais S14, S15, S16 et S17
- Série *Réel-A* – Essais R1, R2 et R3

L'effet de la distance inter-électrodes sur l'enlèvement des orthophosphates a été évalué en répétant un essai d'électrocoagulation en mode cuvette avec différentes distances inter-électrodes. La concentration résiduelle d'orthophosphates dans les filtrats d'échantillons d'eau traitée prélevés à intervalles réguliers est présentée en fonction du temps à la Figure 4.1 pour des essais réalisés sur une eau synthétique.

La similitude des résultats a permis de conclure que ce paramètre n'avait pas d'influence sur l'adsorption des orthophosphates en eau synthétique.

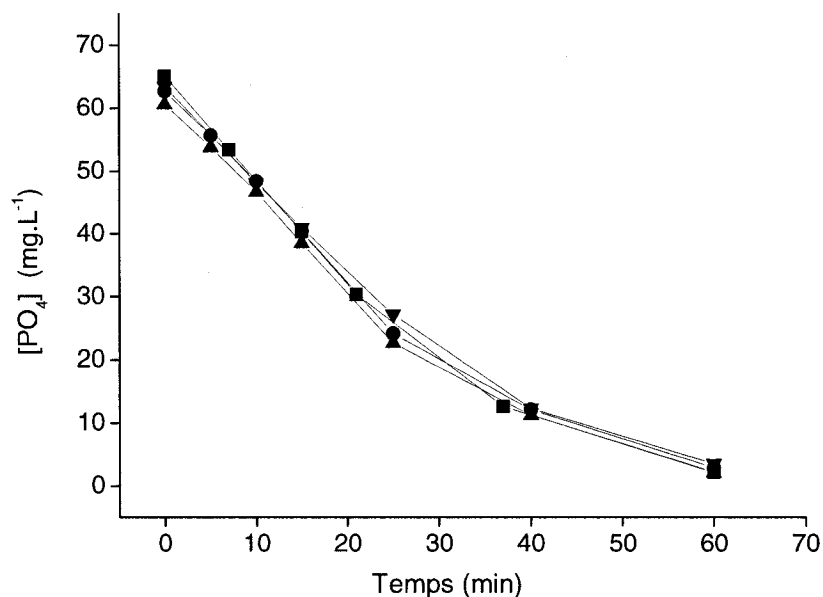


Figure 4.1 Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction de la distance inter-électrodes dans un effluent synthétique
 d (cm) = 1.1 (■); 2.6 (●); 4.1 (▲); 5.6 (▼).
 Essais S14, S15, S16, S17; effluent = eau du robinet + 330 mg·L⁻¹ Na₂HPO₄ + 1000 mg·L⁻¹ NaCl; pH initial = 7.0; i = 100 A·m²; n = 2 (acier, monopolaire); Q = 40 L·min⁻¹ (centrifuge, cuvette).

Cette expérience a par la suite été répétée avec l'effluent issu du traitement biologique *FLAIR*. Les résultats sont présentés à la Figure 4.3. Ici encore, la distance inter-électrodes n'a pas eu d'impact sur l'adsorption des orthophosphates.

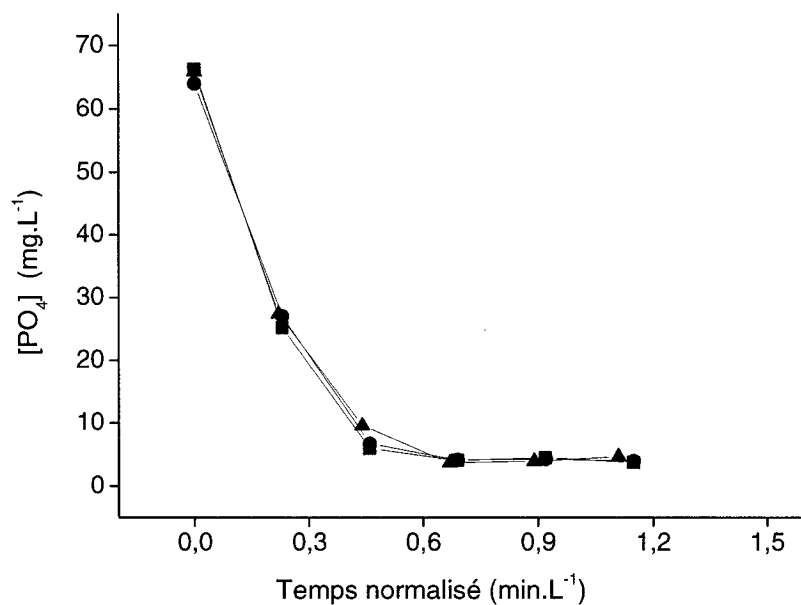


Figure 4.2 Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction de la distance inter-électrodes dans l'effluent du *FLAIR*

d (cm) = 1.1 (■); 2.6 (●); 4.1 (▲).

Essais R1, R2, R3; effluent = *FLAIR* (âgé); pH initial (non ajusté) = 7.9; $i = 250 \text{ A}\cdot\text{m}^2$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 13 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (péristaltique, cuvette).

Il semblerait donc que la densité du champ électrique entre les électrodes, aux valeurs testées, n'affecte pas les espèces chimiques et les phénomènes impliqués dans l'enlèvement des orthophosphates.

4.1.1.2. Densité de courant

4.1.1.2.1. Effluent synthétique

- Série *Synth-B* – Essais S15, S18, S20 et S22

L'effet de la densité de courant sur l'enlèvement des orthophosphates a été évalué en répétant le même essai d'électrocoagulation avec différentes densités de courant. La concentration résiduelle d'orthophosphates dans les filtrats de l'eau synthétique traitée est présentée en fonction du temps et de la charge injectée à la Figure 4.3.

Puisque la densité de courant affecte la quantité de charge injectée par unité de temps, il est normal que l'enlèvement de PO_4 en fonction du temps soient plus rapide à plus forte densité. Par conséquent, afin de découpler la variable du temps et d'évaluer l'effet du taux d'injection de la charge sur l'enlèvement des orthophosphates, la représentation graphique en fonction de la charge injectée (= courant x temps / volume) est présentée en parallèle.

À la lecture de cette deuxième figure, il apparaît pertinent de séparer l'analyse de ces résultats selon deux conditions : $[\text{PO}_4] > 15 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{PO}_4] < 15 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans la première situation, l'enlèvement est identique pour toutes les densités de courant testées malgré un taux de réaction passant du simple au sextuple. Cela indique qu'aux densités de courant et tensions testées (de 14 à 37 V), l'enlèvement est directement affecté par la charge injectée et, par conséquent, par le dosage de fer. Il n'y aurait donc pas de limitation liée au transport de masse, à des réaction électrochimiques parasites ou à la cinétique de réaction. Ceci est confirmé par la relation linéaire constatée en opposant le taux initial d'enlèvement de PO_4 à la densité de courant tel qu'à la Figure 4.4. Cette figure permet par ailleurs de constater que la réaction d'enlèvement se produisait sur une échelle de secondes, ce qui a été confirmé plus tard par des tests d'adsorption complémentaires (section 4.2.1.1).

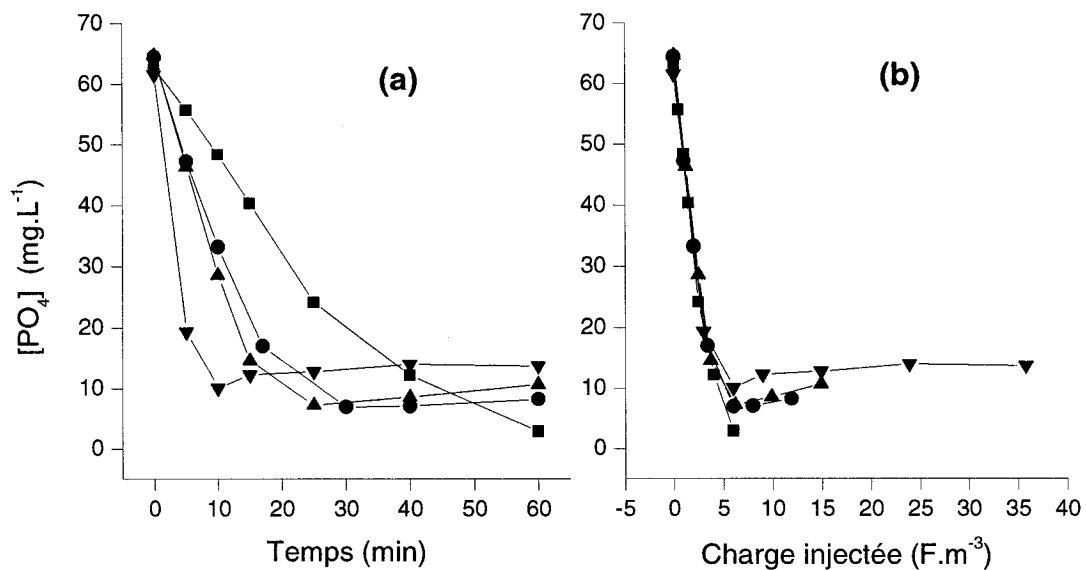


Figure 4.3 Essais en cuvée – Enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique

i ($A \cdot m^2$) = 100 (■); 200 (●); 250 (▲); 600 (▼).

Essais S15, S18, S20, S22; effluent = eau du robinet + $330 \text{ mg} \cdot L^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1} \text{ NaCl}$; pH initial = 7.0; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

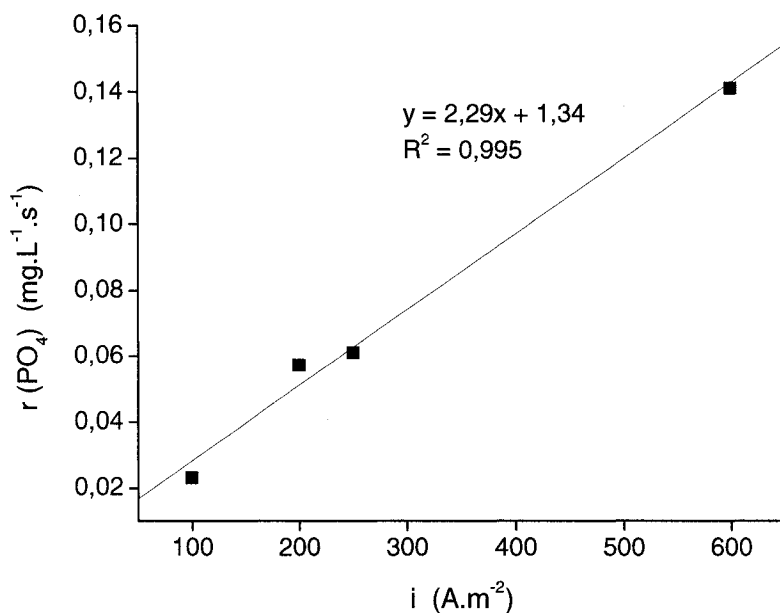


Figure 4.4 Essais en cuvette – Taux d'enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique

$$r_{\text{PO}_4} = ([\text{PO}_4]_0 - [\text{PO}_4]_{t_1}) / t_1$$

Essais S15, S18, S20, S22; effluent = eau du robinet + $330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$; pH initial = 7,0; $d = 2,6 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

Pour ce qui est de la situation où $[\text{PO}_4] < 15 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$, l'efficacité d'enlèvement paraît diminuer avec l'accroissement de la densité de courant. Qui plus est, un relargage d'orthophosphates qui s'accroît avec i est constaté à partir de $6 \text{ F}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui permet d'exclure le scénario où des réactions électrochimiques parasites (c'est-à-dire des réactions anodiques autres que la dissolution de Fe^{2+}) seraient responsables, à faible $[\text{PO}_4]$, de la diminution du taux d'enlèvement, car celles-ci n'engendreraient pas un tel relargage. Plutôt, la compétition provenant de réactions chimiques autres que celles d'adsorption ou de précipitation de PO_4 serait l'explication la plus plausible ici. Il est probable que le relargage observé est lié à l'équilibre des réactions chimiques du fer et des orthophosphates en fonction du pH et de leurs concentrations respectives. L'influence du pH sera discutée à la section suivante (4.1.1.3).

Bref, sur la base du courant injecté, la meilleure efficacité d'enlèvement de PO_4 dans des solutions synthétiques est constatée à la plus faible densité de courant testée, $100 \text{ A}\cdot\text{m}^2$. D'autres chercheurs avaient également observé une meilleure efficacité d'enlèvement de la turbidité par charge injectée à plus faibles densités de courant (Holt et al., 2002).

4.1.1.2.2. Effluent réel

➤ Série *Réel-B* – Essais R1, R5 et R6

Des essais semblables pour évaluer l'impact de la densité de courant sur l'enlèvement des orthophosphates a par la suite été réalisée avec l'effluent du *FLAIR*. Les résultats sont présentés à la Figure 4.5. Ici encore, l'enlèvement serait directement lié à la charge injectée et non à la densité de courant. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le taux d'enlèvement des orthophosphates lorsque $[\text{PO}_4]$ est inférieure à $15 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ ne diminue pas comme ce observé avec les effluents synthétiques. Le pH étant plus stable dans cette effluent en raison de l'effet tampon des matières dissoutes présentes, cela corrobore l'hypothèse selon laquelle le pH serait à l'origine de la diminution d'efficacité d'enlèvement et du relargage observés dans l'eau synthétique.

Ainsi, l'enlèvement des orthophosphates dans un effluent réel apparaît directement lié à la quantité de fer injectée dans le système et ne serait pas affecté par le taux d'injection de charge aux densités de courant testées.

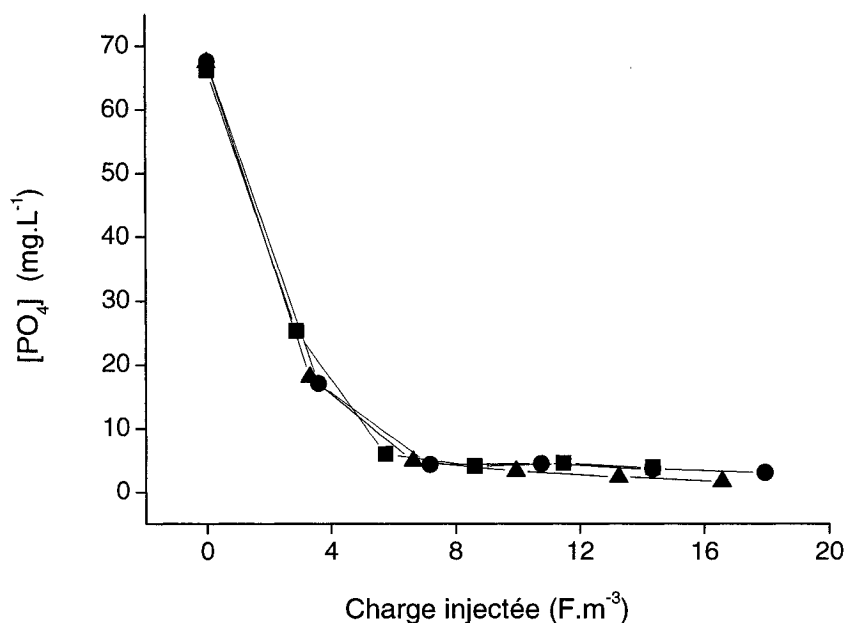


Figure 4.5 Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction de la densité de courant dans l’effluent du *FLAIR*

i (A.m²) = 250 (■); 370 (●); 495 (▲).

Essais R1, R6, R5; effluent = *FLAIR* (âgé); pH initial (non ajusté) = 7.7–7.9; $d = 1.1$ cm; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 13$ L.min⁻¹ (péristaltique, cuvette).

4.1.1.2.3. Efficacité de courant

- Essais R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 et R10

L’efficacité de courant pour la dissolution du fer a été évaluée au cours de certains essais. La masse des électrodes de fer a été mesurée avant et après les essais et calculée selon l’équation présentée à la section 2.2.1.2. Les résultats sont présentés au Tableau 4.1.

Les efficacités calculées sont toutes supérieures à 100 %, ce qui veut dire que la différence de masse des électrodes entre le début et la fin d'un essai est supérieure à la masse prédite à l'aide des paramètres d'opération (temps et courant). Ceci a été observé ailleurs lors d'essais avec électrodes d'aluminium (Mameri et al., 1998; Dobolyi, 1978; Chen, 2000; Bozin et Mikhailov, 1990); la corrosion chimique est alors évoquée pour expliquer le phénomène. Dans le cas du fer toutefois, ce phénomène n'est pas mentionné et les efficacités de courant rapportées se situent entre 84 et 91 % (Onstott et al., 1973; Miller et Knipe, 1965, cités par Onstott et al., 1973). Par conséquent, il est probable que les efficacités calculées dans ce projet ont été faussées par le développement de rouille observé sur les plaques suite au séchage et à l'entreposage. En effet, ces dépôts se seraient probablement détachés au cours de l'électrolyse ou au cours du nettoyage physique suivant les essais et auraient ainsi contribué à augmenter la différence de masse utilisée dans le calcul.

Il n'est ainsi pas possible de conclure quelle était l'efficacité de courant sur la base des résultats expérimentaux. Il est toutefois plausible d'avancer, étant donné les efficacités de courant indiquées ci-dessus, qu'elle était de l'ordre de 90 % ou plus.

De plus, étant donné la similitude observée, pour les densités de courant testées, des efficacités d'enlèvement des orthophosphates en fonction de la charge injectée, il est apparent que la dissolution anodique du fer – qui engendre indirectement cet enlèvement – se produit avec la même efficacité à toutes ces densités de courant. Ces dernières se situeraient donc dans la région de Tafel où l'augmentation de i est proportionnelle à l'augmentation de la tension. Il s'ensuit donc que les réactions électrochimiques compétitrices (électrolyse de l'eau et des matières dissoutes) sont minimales puisque dans le cas contraire, la modification de leurs taux de réaction engendrée par les changements de densité de courant (donc de surtension) serait observée par une variation de l'efficacité de dissolution du fer.

Dans les sections qui suivent, les dosages de fer qui sont proposés sont donc les valeurs théoriques calculées en supposant une efficacité de courant de 100 %.

Tableau 4.1 Essais en cuvette - Efficacité de courant pour la dissolution anodique du fer au cours d'essais d'électrocoagulation avec des effluents réels

Essai	Efficacité de courant (%)
R1	106
R2	106
R4	109
R5	104
R6	108
R7	111
R8	120
R9	101
R10	110

4.1.1.3. pH

4.1.1.3.1. Effluent synthétique

- Série *Synth-B* – Essais S15, S18, S20 et S22
- Série *Synth-C* – Essais S2, S3, S4, S5, S6 et S7
- Série *Synth-D* – Essais S1, S7, S8

Afin de comprendre le phénomène de relargage d'orthophosphates décrit à la section précédente, l'analyse de l'évolution du pH au cours de ces essais a été entreprise. Dans l'effluent synthétique, la Figure 4.13 laisse entrevoir que la relation entre le pH et la charge injectée a un comportement semblable à celui de la concentration résiduelle de PO_4 . En effet, l'évolution du pH est identique pour toutes les densités de courant jusqu'au pH 9.5; par la suite, plus i est grande, plus le pH augmente rapidement.

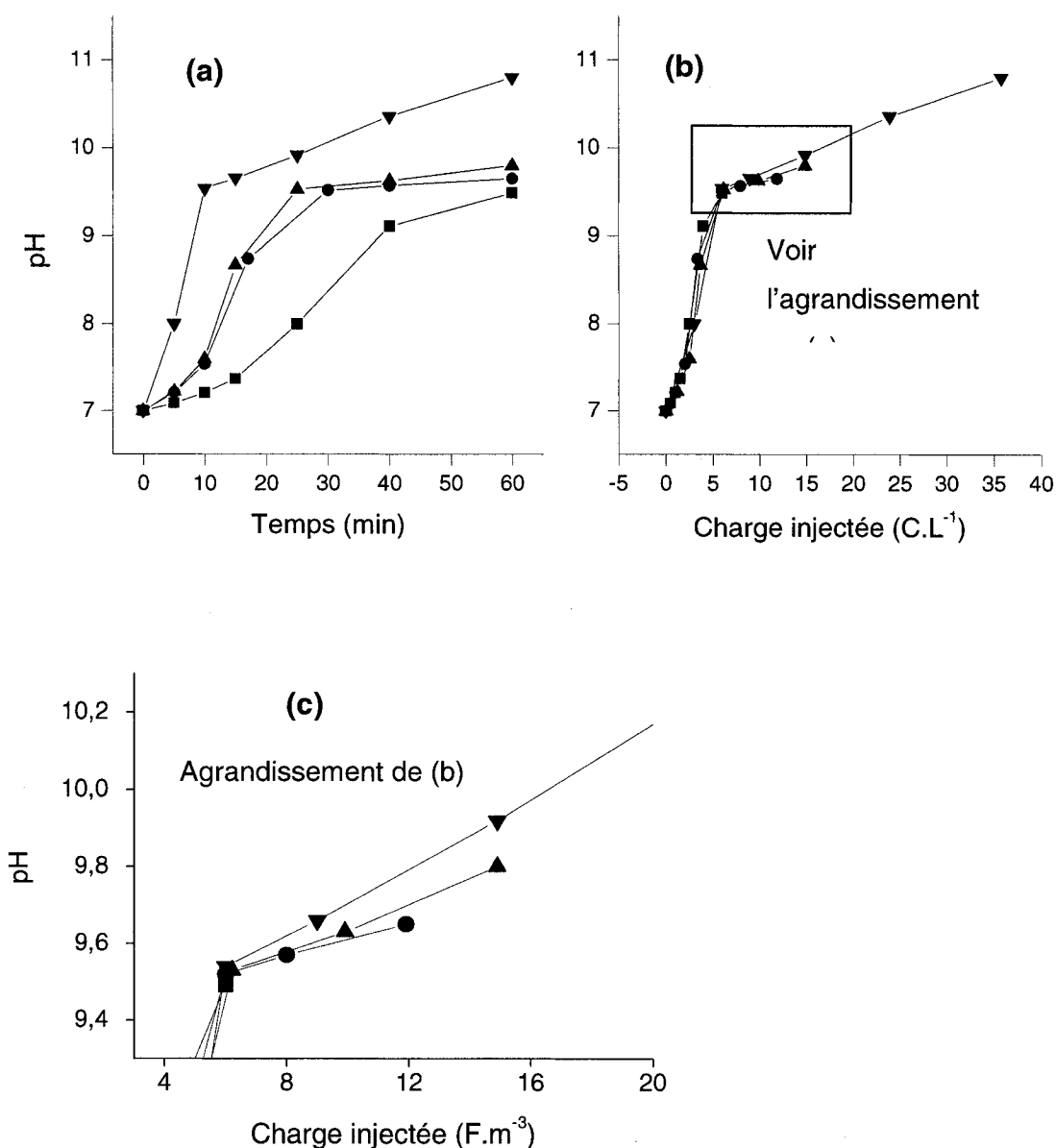


Figure 4.6 Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la densité de courant dans un effluent synthétique

(a) par rapport à la durée d'essai; (b) par rapport à la charge injectée; (c) agrandissement de (b)

i (A.m⁻²) = 100 (■); 200 (●); 250 (▲); 600 (▼).

Essais S15, S18, S20, S22; effluent = eau du robinet + 330 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 1000 mg.L⁻¹ NaCl; pH initial = 7.0; d = 2.6 cm; n = 2 (acier, monopolaire); Q = 40 L.min⁻¹ (centrifuge, cuvette).

D'autre part, le pH final d'un essai d'électrocoagulation est également affecté par le pH initial, tel qu'observé qu'ailleurs (Vik et al., 1984). À cet effet, la Figure 4.7 présente une série d'essais réalisés avec la même solution d'orthophosphates ajustée à différents pH initiaux. Tous les autres paramètres étant identiques, le pH final serait par conséquent affecté par l'équilibre dynamique des réactions de dissolution anodique, de complexation et de précipitation de Fe^{2+} (consommation de OH^-) et de production cathodique de H_2 (production de OH^-). La différence entre les pH final et initial tend par ailleurs à diminuer en fonction du pH initial, ce qui indique que les réactions de consommation de OH^- jouent un rôle plus important dans cet équilibre lorsque le pH initial est plus élevé.

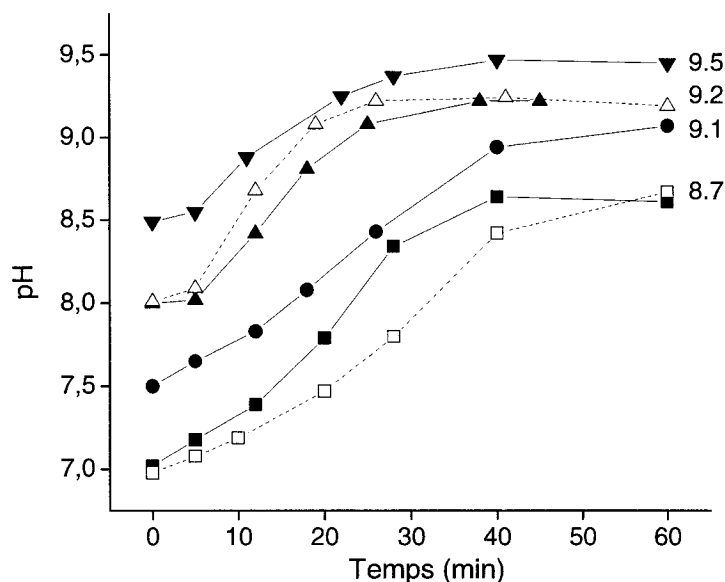


Figure 4.7 Essais en cuvée – Évolution du pH d'effluents synthétiques en fonction du pH initial

$\text{pH}_0 = 7.0$ (■); 7.0 (□); 7.5 (●); 8.0 (▲); 8.0 (△); 8.5 (▼).

Essais S6, S7, S4, S2, S3, S5; effluent = eau du robinet + $138 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ + $68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$; $i = 65 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

De plus, l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates est également affectée par le pH initial de la solution. La Figure 4.8 semble indiquer que l'enlèvement initial est meilleur lorsque l'essai débute au pH 8.0. Pour ce qui est du résiduel final d'orthophosphates, présenté à la Figure 4.9, il semblerait meilleur lorsque le pH initial était de 7.0. Or puisque le pH final de cet essai se situait autour de 8.65, cela semble indiquer qu'un taux d'enlèvement optimal se situerait dans les alentours des pH 8.0 à 8.7, ce qui concorde raisonnablement avec les résultats de Ghassemi (1971) qui avait observé un pH optimal d'enlèvement de 8.0 avec des sels ferreux.

Qui plus est, en supposant que le pH optimal d'enlèvement se situe dans la fourchette 8.0 – 8.7, l'enlèvement des orthophosphates devrait logiquement diminuer en efficacité lorsque le pH des effluents synthétiques dépasse ce seuil au cours des essais d'électrocoagulation. À ce niveau, la Figure 4.10, qui oppose le résiduel de PO_4 au pH de la solution, semble confirmer cette supposition. On y remarque que la concentration finale augmente de 0.1 à 1.0 mg $\text{P}\cdot\text{L}^{-1}$ lorsque le pH final passe de 8.7 à 9.5. Enfin, l'application de cette même analyse aux résultats de la série d'essais sur la densité de courant (Figure 4.11) permet également de voir que le relargage de PO_4 qui avait été observé est lié à l'augmentation du pH de la solution.

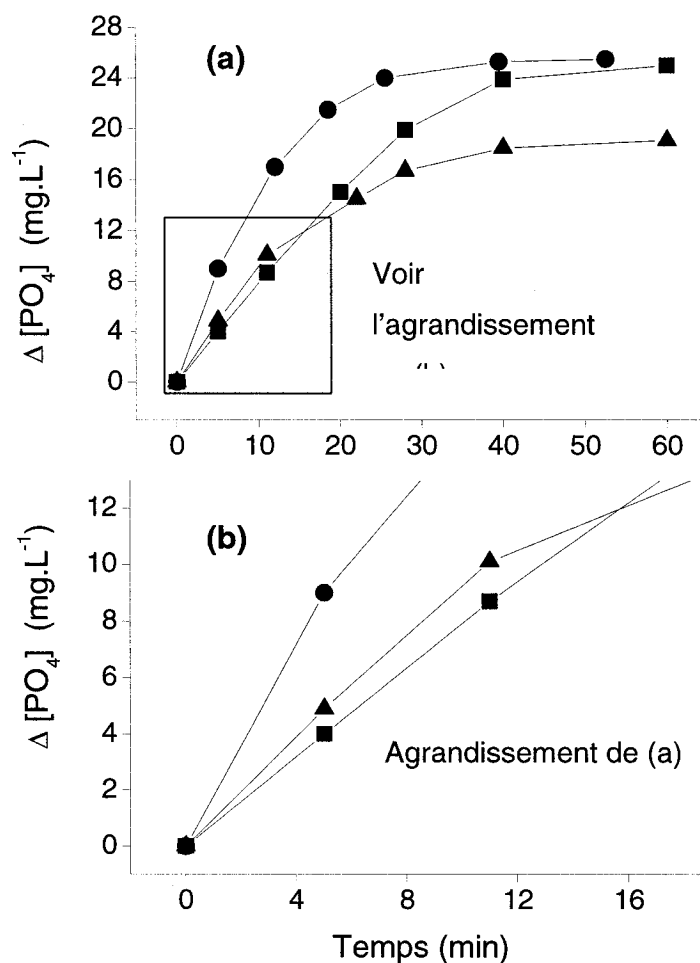


Figure 4.8 Essais en cuvette – Enlèvement d'orthophosphates en fonction du pH initial dans des effluents synthétiques

pH initial = 7.0* (■); 8.0* (●); 8.5 (▲).

* Moyennes d'essais en duplicata

$$\Delta[\text{PO}_4] = [\text{PO}_4]_0 - [\text{PO}_4]_t$$

Essais S6 et S7 (moyenne), S2 et S3 (moyenne), S5; effluent = eau du robinet + 138 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 68 mg.L⁻¹ NaCl; $i = 65 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

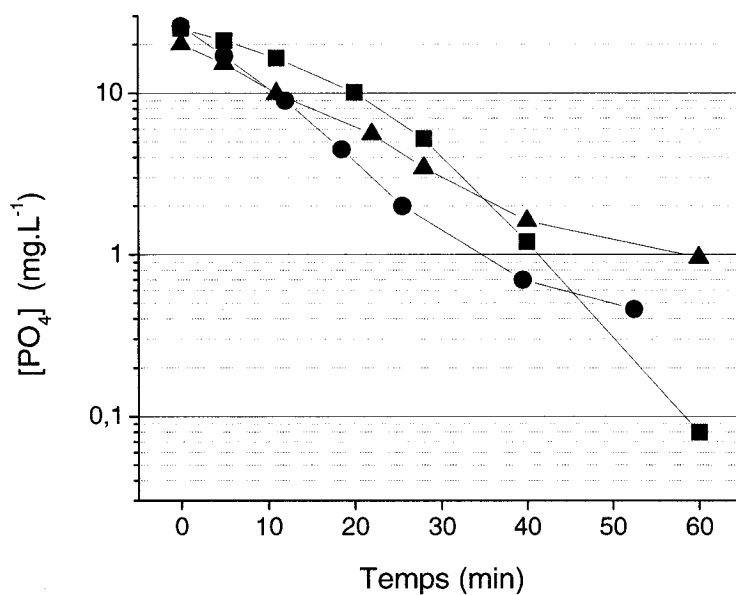


Figure 4.9 Essais en cuvette – Concentration résiduelle d'orthophosphates en fonction du pH initial des effluents synthétiques

pH initial = 7.0* (■); 8.0* (●); 8.5 (▲).

* Moyennes d'essais en duplicata

Essais S6 et S7 (moyenne), S2 et S3 (moyenne), S5; effluent = eau du robinet + 138 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 68 mg.L⁻¹ NaCl; $i = 65 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

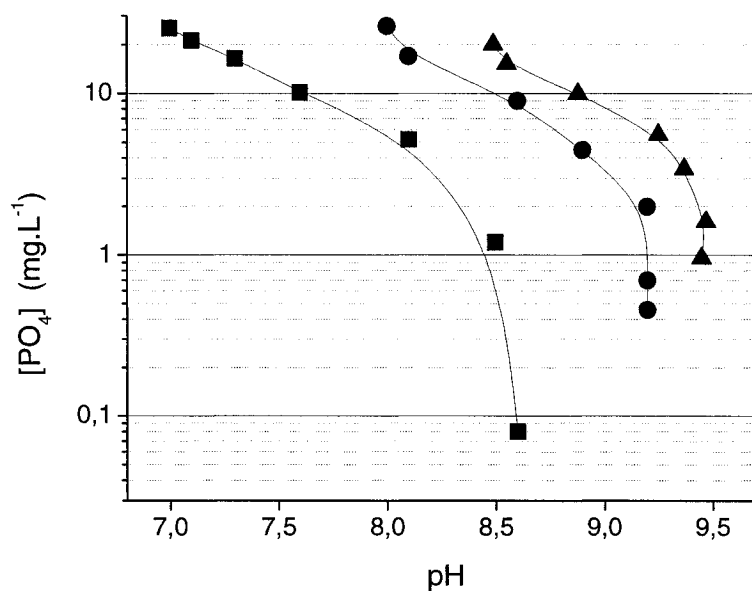


Figure 4.10 Essais en cuvette – Résiduel d’orthophosphates par rapport au pH final des effluents synthétiques

pH initial = 7.0* (■); 8.0* (●); 8.5 (▲).

* Moyennes d’essais en duplicata

Essais S6 et S7 (moyenne), S2 et S3 (moyenne), S5; effluent = eau du robinet + 138 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 68 mg.L⁻¹ NaCl; $i = 65 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

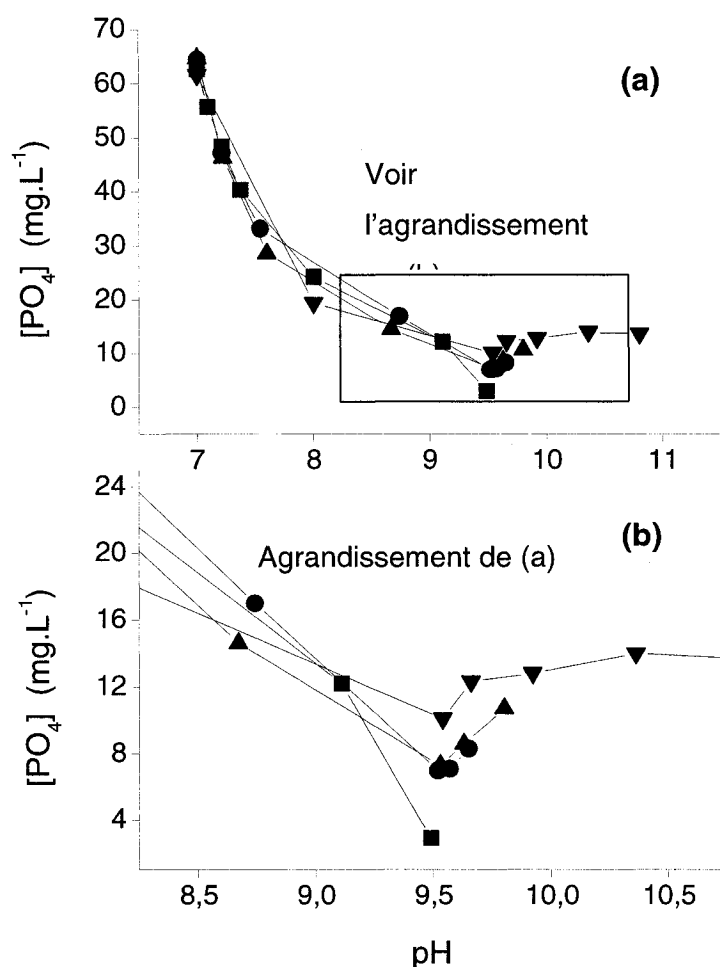


Figure 4.11 Essais en cuvette – Enlèvement et relargage d'orthophosphates en fonction du pH dans des effluents synthétiques

i ($A \cdot m^{-2}$) = 100 (■); 200 (●); 250 (▲); 600 (▼).

Essais S15, S18, S20, S22; effluent = eau du robinet + $330 \text{ mg} \cdot L^{-1} Na_2HPO_4$ + $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1} NaCl$; pH initial = 7.0; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

En complément des précédentes observations, la concentration initiale d'orthophosphates a également été considérée pour son rôle dans l'évolution du pH au cours de l'électrocoagulation. Les résultats d'es essais comparatifs réalisés avec des effluents synthétiques comportant différentes concentrations initiales de PO_4 sont

présentés à la Figure 4.12. Ils démontrent que plus la concentration initiale est grande, plus la montée initiale du pH est lente, ce qui est aisément justifiable étant donné la nature d'acide faible de H_3PO_4 .

Toutefois, à mesure que la concentration de PO_4 diminue au cours d'un traitement d'électrocoagulation, cette espèce aurait moins d'impact sur l'évolution du pH. Ainsi, le pH serait davantage affecté par l'équilibre dynamique des réactions impliquant Fe^{II} . Par conséquent, la situation finale en termes de pH et, par extension, de la concentration résiduelle de PO_4 , pourrait varier en fonction du point où se trouve le pH au moment où le pouvoir tampon de PO_4 cesse de jouer un rôle prépondérant. Ceci n'a néanmoins pas pu être observé au cours des essais réalisés en raison de leur courte durée. L'évaluation plus poussée de ce phénomène en prolongeant les essais jusqu'à l'atteinte d'un pH stable pourrait être une avenue à considérer.

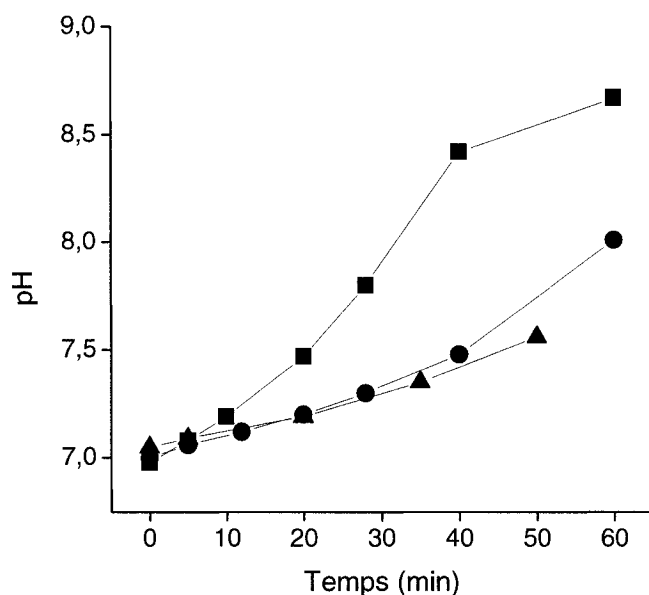


Figure 4.12 Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la concentration initiale d’orthophosphates dans des effluents synthétiques

$[PO_4]$ initiale (mg P·L⁻¹) = 25 (■); 83 (●); 310 (▲).

Essais S7, S8, S1; effluent S7 = eau du robinet + 138 mg·L⁻¹ Na₂HPO₄ + 66 mg·L⁻¹ NaCl, effluent S8 = eau du robinet + 458 mg·L⁻¹ Na₂HPO₄ + 217 mg·L⁻¹ NaCl; effluent S1 = eau du robinet + 478 mg·L⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O + 944 mg·L⁻¹ Na₂HPO₄ + 656 mg·L⁻¹ NaCl; pH initial = 7.0; $i = 65$ A·m⁻²; $d = 2.6$ cm; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40$ L·min⁻¹ (centrifuge, cuvette).

Finalement, tel qu’il a été expliqué au chapitre 3, l’augmentation du pH engendre également une accélération de la réaction d’oxydation de Fe^{II} en Fe^{III}, ce qui mène à la consommation d’ions OH⁻ par l’hydrolyse quasi-instantanée de Fe³⁺. Puisque ce phénomène pourrait jouer un rôle dans la dynamique des réactions d’enlèvement d’orthophosphates, il a été examiné par une série d’essais qui seront décrits à la section 4.1.1.4.

4.1.1.3.2. Évolution du pH dans un effluent réel

➤ Série Réel-B – Essais R1, R5 et R6

À la lumière des constatations décrites au paragraphe précédent, le comportement du pH et de l'enlèvement de PO_4 dans l'effluent du *FLAIR* au cours des essais étudiant la densité de courant ont été reconsidérés. Comme on pourrait s'y attendre étant donné la nature de l'effluent, la Figure 4.13 montre que l'augmentation du pH est plus graduelle en raison de l'effet tampon des matières en présence. De plus, les données ne permettent pas d'entrevoir une augmentation plus rapide du pH en fonction de la densité de courant. Ceci pourrait expliquer pourquoi, à l'opposé des essais avec effluents synthétiques, aucune différence dans les résiduels de PO_4 obtenus n'a pu être observée en fonction des différentes densités de courant appliquées. Il s'ensuit donc que le pH et l'enlèvement des orthophosphates dans l'effluent du *FLAIR*, aux densités de courant testées, étaient déterminés par le dosage de fer injecté et non par son taux d'injection.

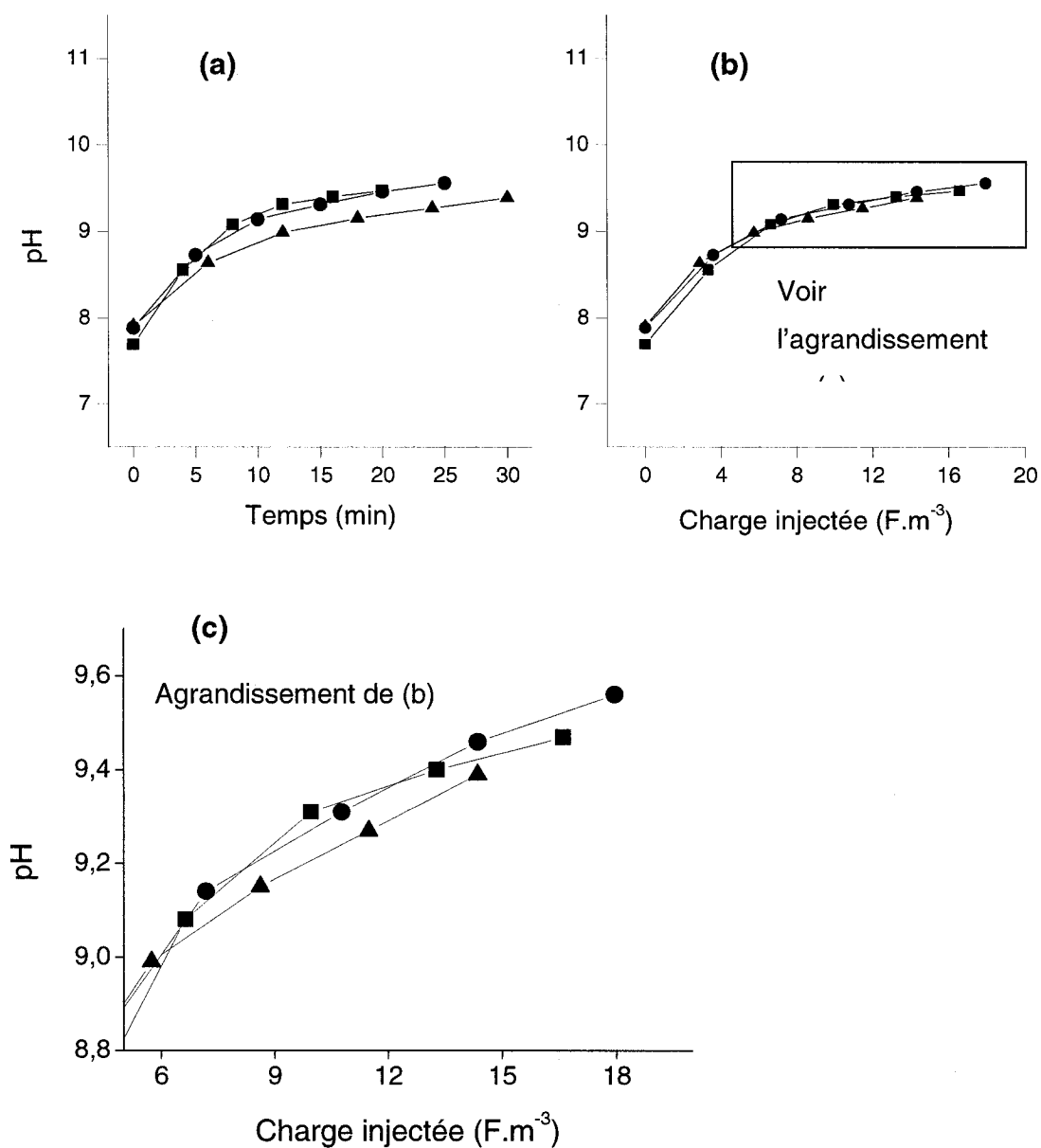


Figure 4.13 Essais en cuvette – Évolution du pH en fonction de la densité de courant pour l'effluent du FLAIR

(a) par rapport à la durée d'essai; (b) par rapport à la charge injectée; (c) grossissement de (b)

$i \text{ (A.m}^{-2}\text{)} = 250 \text{ (■)}; 370 \text{ (●)}; 495 \text{ (▲)}.$

Essais R1, R6, R5; effluent = FLAIR (âgé); pH initial (non ajusté) = 7.7–7.9; $d = 1.1 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 13 \text{ L.min}^{-1}$ (péristaltique, cuvette).

4.1.1.4. État d'oxydation du fer

4.1.1.4.1. Effluent synthétique

- Série Synt-F – Essais S19, S21, S22 et S23

Des essais comparatifs avec et sans aération de l'effluent ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de l'état d'oxydation du fer sur l'enlèvement des orthophosphates. Les résultats sont présentés à la Figure 4.14. Il est à noter qu'au lieu des précipités vert forêt habituellement observés au cours des essais, avec l'aération la couleur des précipités prenait une teinte brunâtre, ce qui est signe de la présence de Fe^{III} .

Tel que relevé sur la figure, aucun effet sur l'enlèvement initial d'orthophosphates n'est constaté avec l'aération de la solution. Toutefois, à faibles concentrations de PO_4 , l'aération promeut l'enlèvement tout en favorisant le maintien d'un pH plus faible. L'impact sur le pH est probablement dû à la plus grande consommation d'ions OH^- par Fe^{3+} lorsque ce dernier s'hydrolyse. Quant à l'enlèvement plus efficace de PO_4 , il pourrait être dû à une réaction de précipitation ou d'adsorption plus rapide par Fe^{III} ou par ses hydroxydes, et pourrait également être favorisé par le maintien d'un pH plus faible qui permettrait de diminuer la compétition des réactions d'hydrolyse ou de complexation de Fe^{II} à mesure qu'il est injecté en solution.

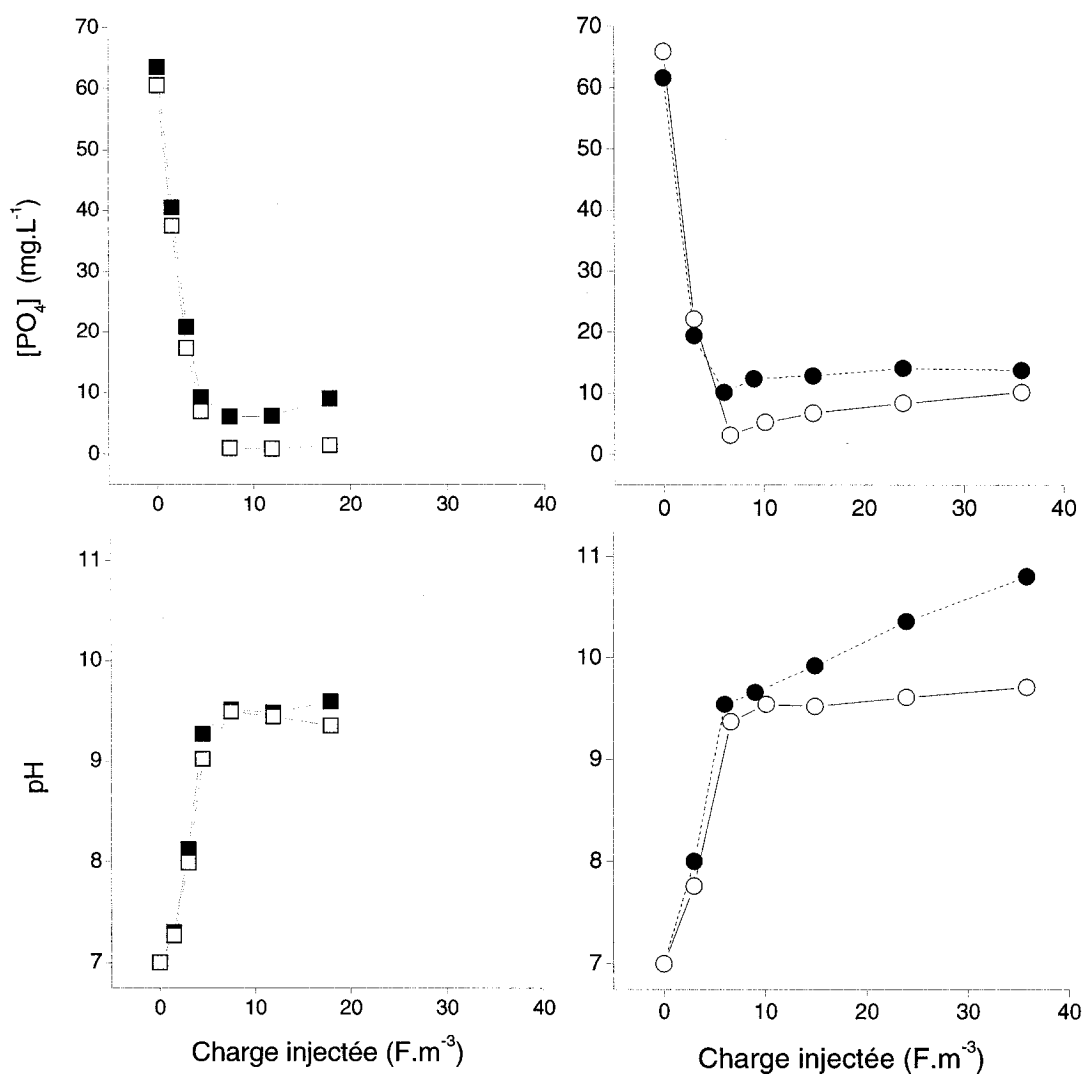


Figure 4.14 Essais en cuvée – Résiduel d'orthophosphates en fonction de l'état d'oxydation du fer dans un effluent synthétique

i (A.m⁻²) = 300 (■) sans aération et (□) avec aération; 600 (●) sans aération et (○) avec aération.

Essais S19, S21, S22, S23; effluent = eau du robinet + 330 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 1000 mg.L⁻¹ NaCl; pH initial = 7.0; $d = 2.6$ cm; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 40$ L.min⁻¹ (centrifuge, cuvée).

4.1.1.4.2. Effluent réel

➤ Série *Réel-E* – Essais R2 et R7

L'influence de l'aération sur l'enlèvement des orthophosphates dans l'effluent du *FLAIR* a également été étudiée. La Figure 4.15 présente les résultats de ces essais. L'enlèvement est apparu légèrement meilleur en présence d'aération, quoique la différence n'est pas aussi significative qu'avec les effluents synthétiques. Quant à l'évolution du pH, elle semble également ralentie par l'aération, mais de façon moins significative également en raison du pouvoir tampon des matières présentes. Ce comportement du pH pourrait expliquer pourquoi l'amélioration de l'enlèvement de PO_4 a été moins important dans cet effluent que dans les effluents synthétiques.

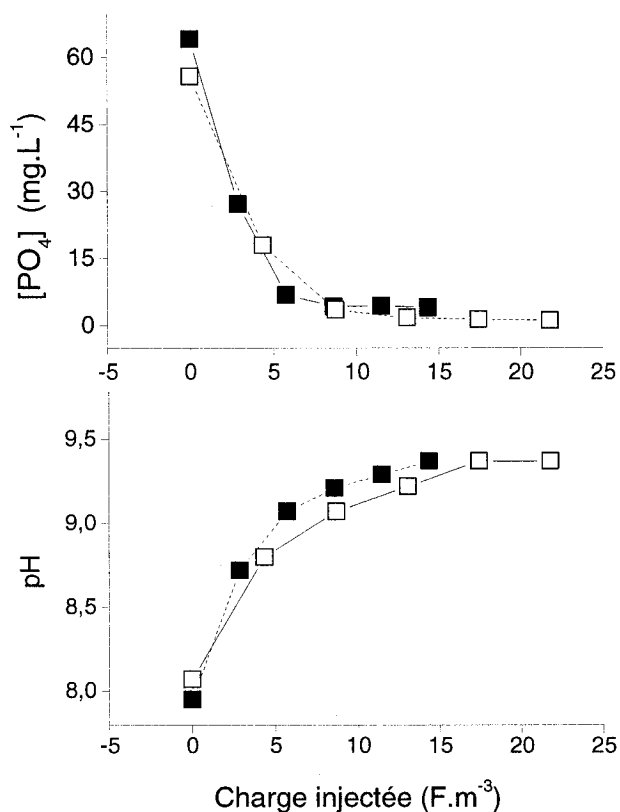


Figure 4.15 Essais en cuvette – Résiduel d’orthophosphates en fonction de l’état d’oxydation du fer dans l’effluent du *FLAIR*

i (A.m⁻²) = 250 (■) sans aération et (□) avec aération.

Essais R2, R7; effluent = *FLAIR* (âgé); pH initial (non ajusté) = 7.95–8.07; d = 2.6 cm;

n = 2 (acier, monopolaire); Q = 13 L.min⁻¹ (péristaltique, cuvette).

En résumé, il apparaît que l’aération pour la conversion de Fe^{II} en Fe^{III} peut être bénéfique, dans les effluents synthétiques et dans l’effluent du *FLAIR*, pour l’enlèvement de PO₄ à faibles concentrations et la prévention du relargage. Ceci pourrait être dû possiblement à des réactions d’enlèvement plus rapides par Fe^{III} ou au maintien d’un pH plus propice pour les réactions d’enlèvement à la fois par Fe^{II} et par Fe^{III}.

4.1.1.5. Effet de la composition de la solution

➤ Série *Synt-E* – Essais S10, S12 et S13

Dans le but d'évaluer le rôle joué par différents sels en électrocoagulation, une série d'essais ont été réalisés en variant la composition des effluents synthétiques. Il est pertinent de mentionner ici qu'à l'instar des autres séries où les électrodes étaient composées d'acier doux (fer), pendant ces essais des électrodes d'acier inoxydable ont plutôt été employées, ce qui pourrait avoir une incidence sur les phénomènes observés.

4.1.1.5.1. Présence de Ca^{2+}

Les résultats d'essais visant à étudier l'impact de la présence d'ions calcium sur l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques sont présentés à la Figure 4.16. Il a d'abord été remarqué que la concentration initiale d'orthophosphates dissous était moins grande (55 vs. 60 mg P·L⁻¹) dans la solution ayant reçu un ajout de CaCl_2 . De plus, au cours de l'essai, l'enlèvement d'orthophosphates a été légèrement meilleur en présence de Ca^{2+} . Ces deux phénomènes sont probablement dus à la précipitation de sels de phosphate de calcium qui croît en ampleur avec l'augmentation du pH (Metcalf & Eddy, 2003). Ainsi, puisque le lisier de porc contient du calcium à des concentrations de l'ordre de 1400 mg Ca·L⁻¹, il se pourrait qu'une partie de l'enlèvement d'orthophosphates observé en électrocoagulation avec effluents réels est simplement due à l'augmentation de pH qui favorise la précipitation de ces sels.

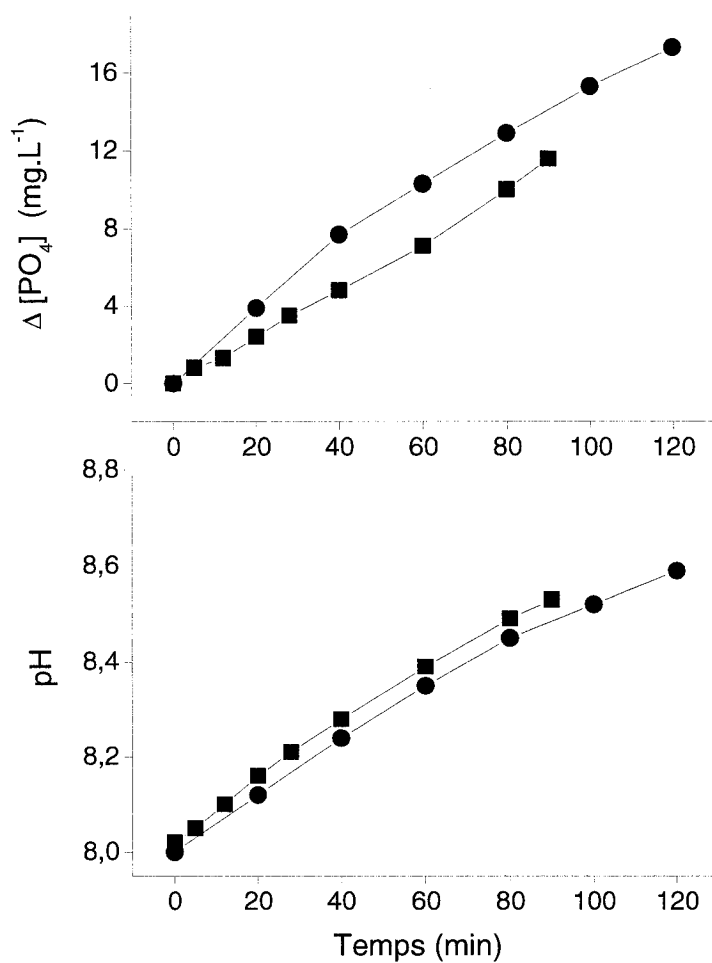


Figure 4.16 Essais en cuvée – Enlèvement des orthophosphates en présence d'ions Ca^{2+} dans des effluents synthétiques

$$\Delta [\text{PO}_4] = [\text{PO}_4]_0 - [\text{PO}_4]_t$$

(■) Sans ajout de CaCl_2 ; (●) $[\text{CaCl}_2] = 50 \text{ mg Ca.L}^{-1}$.

Essais S10, S12; effluent S10 = eau distillée + $3.8 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ + $325 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaCl}$, effluent S12 = eau distillée + $3.8 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ + $325 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NaCl}$ + 200 CaCl_2 ; pH initial = 8.0; $i = 65 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

4.1.1.5.2. Présence de HCO_3^- et de Cl^-

Par la suite, des essais visant à étudier l'influence de l'alcalinité carbonique et des chlorures ont été réalisés. La Figure 4.17 présente ces résultats. Il faut noter que deux paramètres de composition de la solution ont été simultanément variés, en l'occurrence les concentrations de NaCl et de NaHCO_3 . Par conséquent, l'analyse des résultats doit tenir compte de la possibilité de phénomènes concurrents.

Une différence marquée dans l'enlèvement d'orthophosphates et dans l'évolution du pH peuvent d'abord être perçues à la lecture de la Figure 4.17. La présence d'une plus forte alcalinité dans la première des solutions synthétiques peut être invoquée pour expliquer à la fois le pH plus stable ainsi que l'enlèvement moins poussé de PO_4 en raison de la complexation de Fe^{2+} par CO_3^{2-} , tel que reconnu dans le domaine de l'eau potable (US-EPA, 1999).

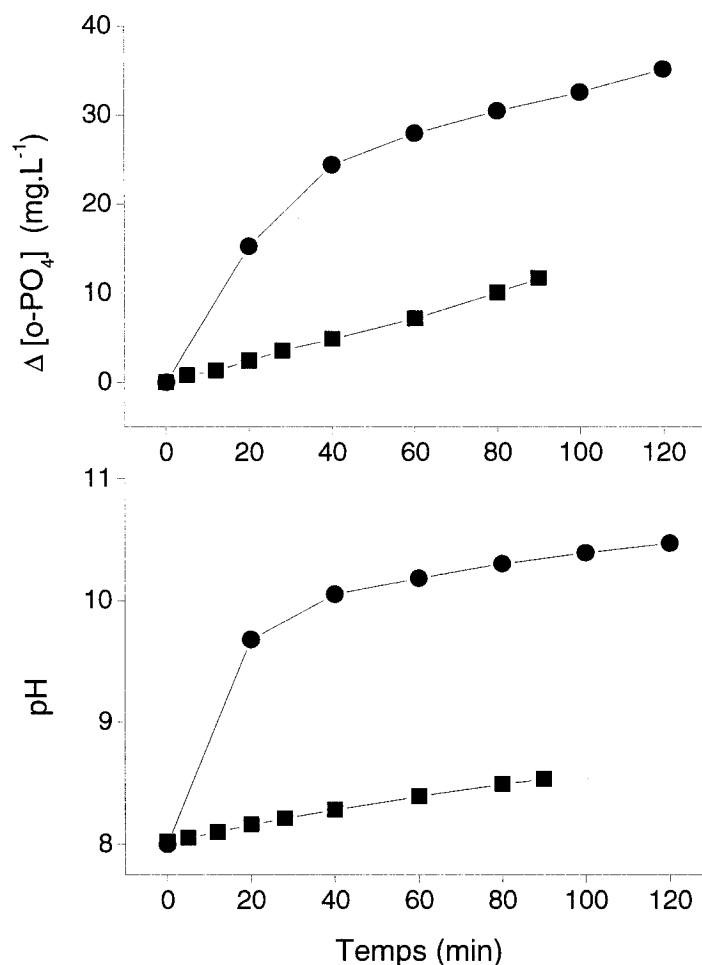


Figure 4.17 Essais en cuvée – Enlèvement des orthophosphates en présence d'ions HCO_3^- et Cl^- dans des effluents synthétiques

$$\Delta [PO_4] = [PO_4]_0 - [PO_4]_t$$

(■) $[NaCl] = 510 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[NaHCO_3] = 1950 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$; (●) $[NaCl] = 1600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[NaHCO_3] = 100 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

Essais S10, S13; effluent S10 = eau distillée + $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} NaHCO_3$ + $325 Na_2HPO_4$ + $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} NaCl$, effluent S13 = eau distillée + $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} NaHCO_3$ + $325 Na_2HPO_4$ + $1600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} NaCl$; pH initial = 8.0; $i = 65 \text{ A}\cdot\text{m}^2$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

Tout en reconnaissant l'aspect plausible de cette explication, l'effet de la concentration d'ions chlorures dans la deuxième solution synthétique doit également être considéré

ici, d'autant plus que l'accélération de la corrosion électrochimique de l'acier inoxydable par ces ions est un phénomène bien connu. Par conséquent, la concentration d'oxygène dissout dans les solutions au cours de ces essais a été examinée afin d'évaluer si une dissolution anodique accrue de fer serait également en cause dans la meilleure performance d'enlèvement de PO_4 au cours du deuxième essai. Ce paramètre a été choisi parce que l'importance des réactions d'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} en présence d'oxygène peut donner une indication de la quantité de fer(II) présent.

La Figure 4.18 présente les mesures d' O_2 dissous au cours des essais en question. L'oxygène a été rapidement consommé dans la solution comportant plus d'ions chlorures, ce qui indique qu'il y a bel et bien eu dissolution plus importante de fer dans ce cas. En conséquence, la meilleure performance d'enlèvement de PO_4 lors de cet essai ne peut pas être attribuée uniquement à la plus faible concentration d'alcalinité, mais également à l'accroissement de la dissolution du fer en présence d'une plus grande concentration de chlorures. Ainsi, des expériences supplémentaires visant à confirmer séparément le rôle de HCO_3^- et de Cl^- pourraient être considérés.

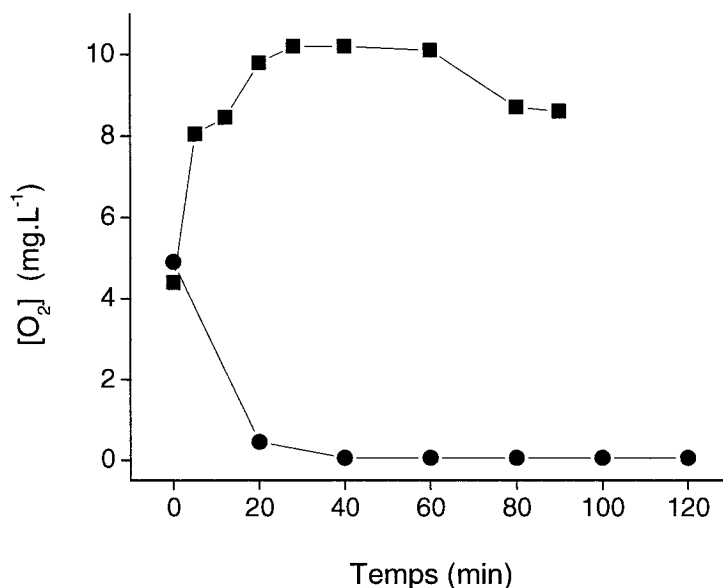


Figure 4.18 Essais en cuvée – Concentration en oxygène dissous d’effluents synthétiques à composition variable en sels

(■) $[\text{NaCl}] = 510 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NaHCO}_3] = 1950 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$; (●) $[\text{NaCl}] = 1600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NaHCO}_3] = 100 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

Essais S10, S13; effluent S10 = eau distillée + $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ + $325 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, effluent S13 = eau distillée + $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ + $325 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ + $1600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$; pH initial = 8.0; $i = 65 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (inox, monopolaire); $Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

4.1.1.6. Surface volumique des électrodes

➤ Série Réel-C – Essais R8, R9 et R10

L’impact de la surface volumique des électrodes sur l’enlèvement des orthophosphates a été évalué au cours d’essais comparatifs avec du lisier tamisé. Afin d’augmenter la surface des électrodes tout en maintenant le même taux d’injection de charge et la même densité de courant, les électrodes ont été connectées en mode bipolaire pour

deux des essais. Les résultats sont présentés à la Figure 4.19. Aucune différence significative dans l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates ne ressort de ces essais. Cela semblerait indiquer que le transport de masse est suffisant, aux surfaces volumiques testées, pour permettre l'enlèvement maximal par les réactions chimiques. Toutefois, étant donné le peu de données recueillies pendant la période initiale d'enlèvement, il n'est pas possible de conclure avec certitude dans ce sens; des essais plus poussés seraient alors nécessaires pour le faire.

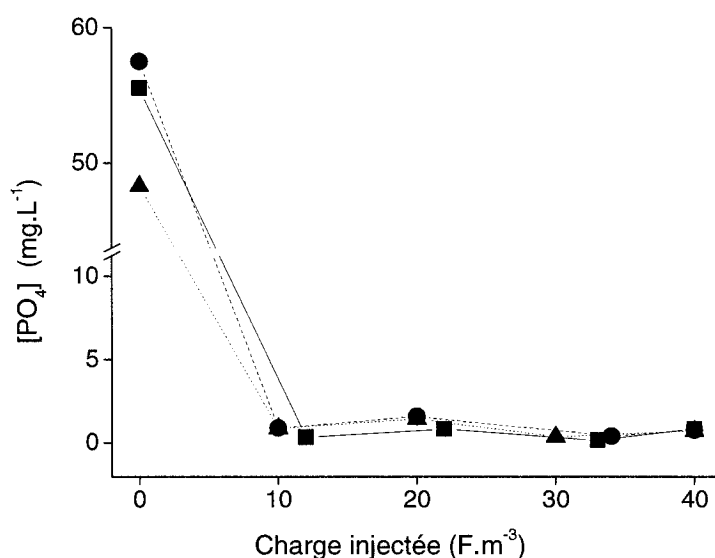


Figure 4.19 Essais en cuvée – Impact de la surface volumique des électrodes sur l'enlèvement des orthophosphates dans du lisier tamisé

$A / V = 10.8$ (■); 16.2 (●); 26.9 (▲).

Essais R8, R9, R10; effluent = lisier brut (âgé); pH initial (non ajusté) = 6.91–7.05; taux d'injection de charge = $0.995 \text{ F.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$; $i = 150\text{--}600 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 1.1 \text{ cm}$; $n = 2\text{--}5$ (acier, bipolaire); $Q = 5 \text{ L.min}^{-1}$ (péristaltique, cuvée).

4.1.1.7. Forces de cisaillement

➤ Série *Réel-D* – Essais R9 et R11

Des essais ont été réalisés pour évaluer la possibilité de relargage ou d'entrave à l'enlèvement des orthophosphates en raison du bris des solides causé par des conditions d'écoulement turbulentes. Les résultats de deux essais réalisés avec le lisier brut à débits différents sont présentés à la Figure 4.20.

Malgré des efficacités d'enlèvement semblables au-delà du seuil de $20 \text{ F}\cdot\text{m}^{-3}$, l'essai à plus faible débit a plus rapidement atteint une concentration de l'ordre de $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ de PO_4 , et ce, malgré une concentration initiale plus importante. Puisque les solides en suspension dans le lisier peuvent abriter du phosphore soluble à l'intérieur des particules, il apparaît plausible que celles-ci pourraient libérer ces ions supplémentaires si la turbulence causait leur bris. De plus, puisque un des mécanismes de la coagulation-floculation fonctionne par piégeage des solides (*sweep flocculation*) afin de les isoler de la phase liquide, la promotion du cisaillement des floccs formés pourrait entraver ce processus d'enlèvement.

Par conséquent, des conditions hydrauliques peu turbulentes seraient à retenir parmi les éléments de conception et d'opération d'un réacteur à pleine échelle.

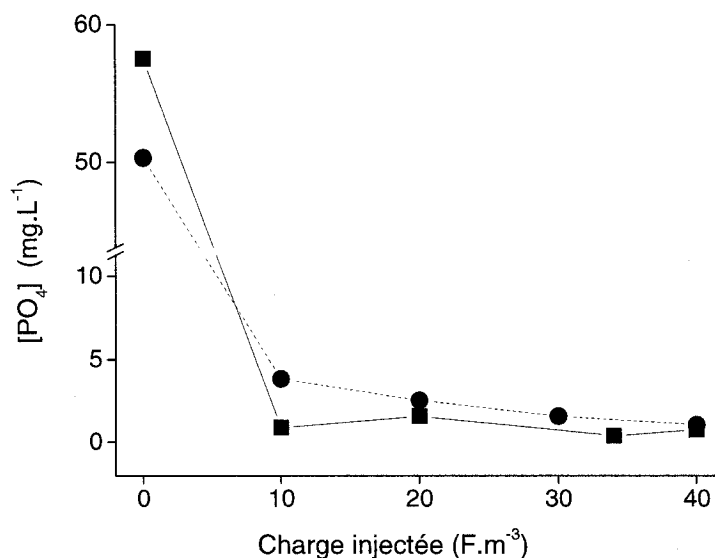


Figure 4.20 Essais en cuvée – Résiduel d’orthophosphates en fonction du débit de recirculation du lisier brut

Q (L.min⁻¹) = 5.0 (■); 13.0 (●).

Essais R9, R11; effluent = lisier brut (âgé); pH initial (non ajusté) = 7.05; $i = 300 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 1.1 \text{ cm}$; $n = 3$ (acier, bipolaire); $Q = 5\text{--}13 \text{ L.min}^{-1}$ (péristaltique, cuvée).

4.1.2. Enlèvement du phosphore particulaire et des matières en suspension

Suite à l’analyse des paramètres pouvant affecter l’enlèvement des orthophosphates, l’enlèvement du phosphore total, comprenant les portions dissoute et particulaire, a été étudié au cours d’électrocoagulation en cuvée avec des effluents réels. Pour ce faire, les analyses chimiques du phosphore total ont été réalisées sur le surnageant d’échantillons d’eau traitée ayant décanté au repos pendant 45 minutes.

Cette section contient trois parties. La première discute la performance et les observations notées au cours d'essais avec des effluents prélevés à différents endroits de la chaîne de traitement. La deuxième passe en revue les essais pilotes qui ont été réalisés avec l'effluent du *FLAIR* sur le site du CEPP de Saint-Anselme. Enfin, la troisième partie propose une synthèse des phénomènes observés.

4.1.2.1. Essais avec différents effluents réels

4.1.2.1.1. Effluent du FLAIR

➤ Série *Réal-F* – Essai R12

Un essai d'électrocoagulation a été réalisé sur un échantillon d'effluent du *FLAIR* qui avait été prélevé la journée précédente. Les concentrations de phosphore total, d'orthophosphates et de DCO au cours de l'essai sont présentées à la Figure 4.21. Il est apparent d'après la figure que l'adsorption des orthophosphates s'est produite rapidement au début de l'essai mais que la décantation des solides, y compris le phosphore particulaire et les orthophosphates adsorbés sur des floccs de fer, a nécessité une injection de charge, donc un dosage de fer, plus important avant d'être amorcée.

L'évolution de la DCO a eu un comportement très semblable à celui du phosphore total, ce qui concorde avec les observations visuelles quant au moment où une décantation significative a débuté. Il faut noter toutefois que la DCO est augmentée par la présence de résidus ferreux dans l'échantillon. Cette présence a été observée visuellement par la formation de précipités verts fins dans le surnageant des échantillons environ une demi-heure après la décantation initiale des solides. La précipitation retardée de Fe^{II} serait due à la relative stabilité des ions Fe^{2+} en solution, qui a été rapportée ailleurs (Deppe et Berndorf, 2002; Dobolyi, 1973b; Ghassemi et Recht, 1971). Ainsi, puisque la présence de Fe^{II} dans les échantillons de surnageant aurait augmenté les valeurs de

DCO mesurées, les mesures de ce paramètre présentées au Tableau 4.2 ne peuvent pas donner une indication juste de l'efficacité d'enlèvement de la matière organique de l'effluent.

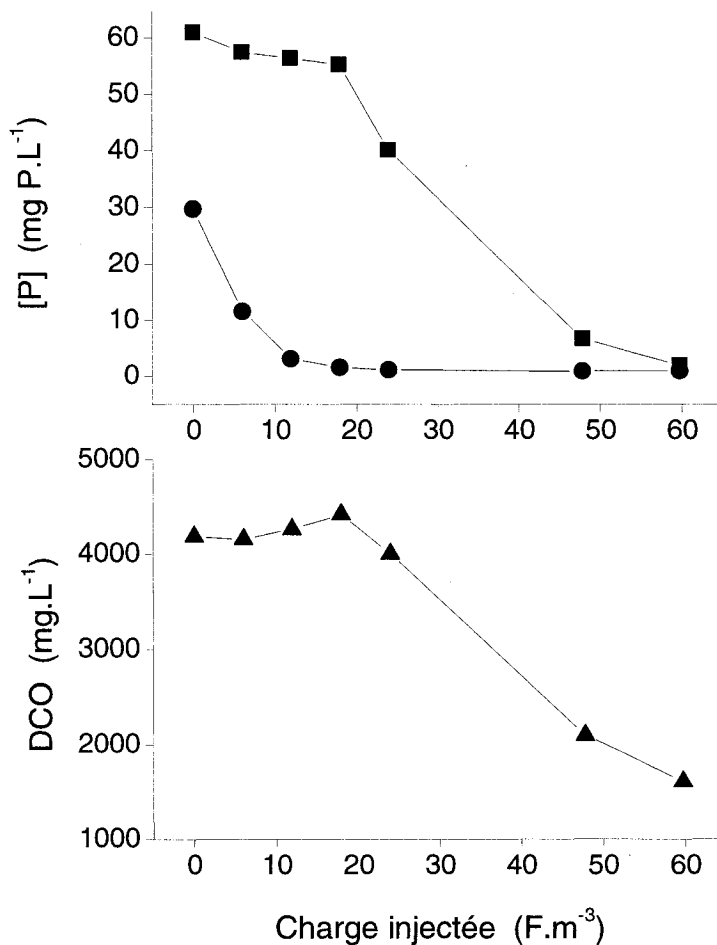


Figure 4.21 Essais en cuvette – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO dans l'effluent du FLAIR

P total (■); PO₄ (●); DCO (▲).

Essai R12; effluent = FLAIR (frais); pH initial (non ajusté) = 8.8; $i = 200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

Enfin, avec $60 \text{ F}\cdot\text{m}^{-3}$ de charge injectée à l'effluent du *FLAIR*, ce qui correspond à un dosage théorique de fer de $1700 \text{ mg Fe}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$, les enlèvements présentés au Tableau 4.2 ont été obtenus au cours de l'essai.

Tableau 4.2 Essais en cuvette – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement de l'effluent du *FLAIR*

Essai R12; effluent = *FLAIR* (frais); pH initial (non ajusté) = 8.8; $i = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Pourcentage d'enlèvement
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$	--	1 700	--
P total	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	61	1.9	96.9
PO_4	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	30	0.9	97.0
DCO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4 200	1 600	62

4.1.2.1.2. Surnageant de fosse dilué

➤ Série *Réel-F* – Essais R13 et R14

Avant d'obtenir des échantillons de l'effluent du *FLAIR*, des essais ont été réalisés avec le surnageant d'une fosse d'entreposage du lisier qui a été dilué (1 part pour 5 parts d'eau du robinet résultant en un facteur de dilution de 1/6) afin de pouvoir évaluer la performance du traitement de façon préliminaire avec un effluent ayant une charge en phosphore semblable à celle présumée pour le *FLAIR*. Le Tableau 4.3 et la Figure 4.22 présentent les résultats de deux essais à différents débits visant à évaluer l'impact de la turbulence sur l'efficacité de décantation des solides dans le liquide traité.

Dans les deux essais, la décantation des solides a débuté presque immédiatement après le début de l'expérience, tel que visualisé à la Figure 4.22. Dans le cas de l'essai à plus faible débit, la performance du traitement a dépassé celle de l'essai à haut débit

après une période initiale où la décantation des solides ne s'était pas encore amorcée. La meilleure performance du procédé à plus faible débit concorde avec la connaissance des mécanismes de floculation selon laquelle les forces de cisaillement peuvent mener au bris des floccs et nuire à la décantation subséquente.

Par ailleurs, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus suite au traitement de l'effluent du *FLAIR* permet de constater qu'un dosage beaucoup moins important de fer (33 %) était nécessaire pour amorcer la sédimentation des solides. La différence entre les résultats serait ainsi liée à la nature du liquide traité.

Tableau 4.3 Essais en cuvée – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement du surnageant de fosse dilué

Essais R13, R14; effluent = surnageant de fosse (dilué 1/6); pH initial (non ajusté) = 7.5; $i = 165\text{--}200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80\text{--}40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Pourcentage d'enlèvement
$Q = 80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, essai R13				
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	555	--
P total	mg P·L ⁻¹	57	8.3	85
DCO	mg·L ⁻¹	5 640	3 080	45
$Q = 40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, essai R14				
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	555	--
P total	mg P·L ⁻¹	57	2.3	96.0
PO ₄	mg P·L ⁻¹	41	0.1	99.8
DCO	mg·L ⁻¹	5 550	2 950	47

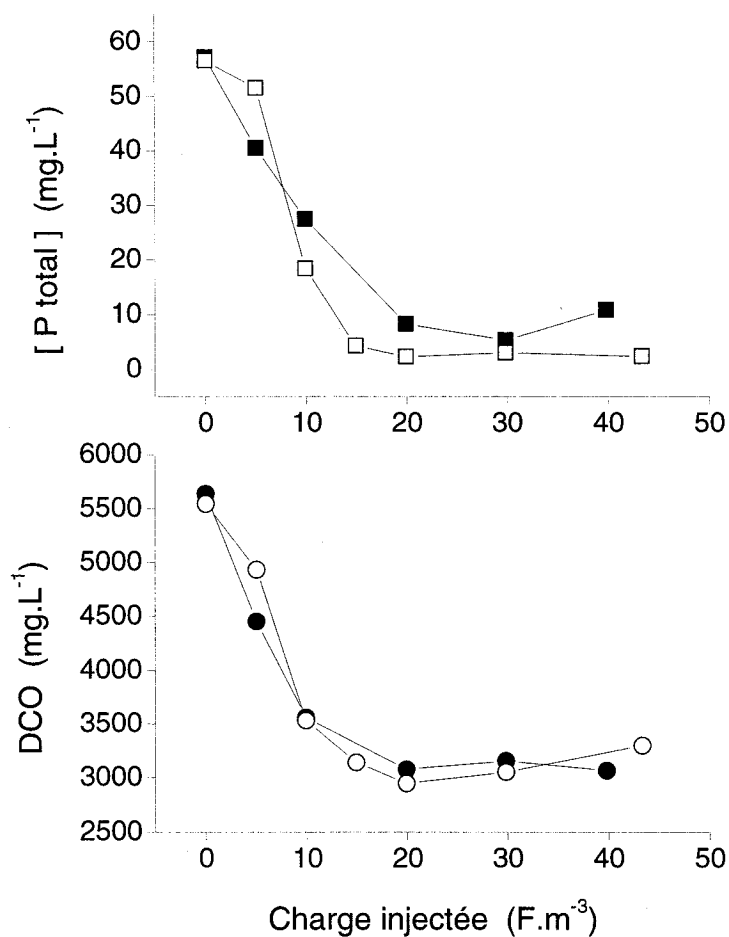


Figure 4.22 Essais en cuvette – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO en fonction du débit dans le surnageant de fosse dilué

(■) et (□) P total, $Q = 80$ et 40 L.min^{-1} ; (●) et (○) DCO, $Q = 80$ et 40 L.min^{-1} .

Essais R13, R14; effluent = surnageant de fosse (dilué 1/6); pH initial (non ajusté) = 7.5; $i = 165\text{--}200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80\text{--}40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette).

4.1.2.1.3. Effluent du tamis-presse

➤ Série Réel-F – Essai R15

Un essai semblable aux précédents a été réalisé avec un échantillon de lisier tamisé qui avait été prélevé la journée précédente. Les concentrations de phosphore total, d'orthophosphates et de DCO au cours de l'essai sont présentées au Tableau 4.4 et à la Figure 4.23. Très peu de sédimentation des solides a été observée visuellement au cours de cet essai, ce qui concorde avec les résultats analytiques obtenus. Il est apparu évident à la suite de l'essai que la forte charge du liquide ferait en sorte que l'obtention d'un traitement efficace sans autre intrant que le dosage de fer serait difficile. Ainsi, la nature du liquide traité a encore engendré des différences significatives dans la performance du traitement d'électrocoagulation.

Il est néanmoins notable que l'adsorption des orthophosphates menant à une concentration résiduelle de l'ordre de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ s'est produit malgré la forte charge du liquide.

Tableau 4.4 Essais en cuvée – Performance de l'électrocoagulation pour le traitement du lisier tamisé

Essai R15; effluent = lisier tamisé (frais); pH initial (non ajusté) = 7.5; $i = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Pourcentage d'enlèvement
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$	--	3 330	--
P total	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	340	166	51
PO_4	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	105	1.7	98.3
DCO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	15 300	11 800	23

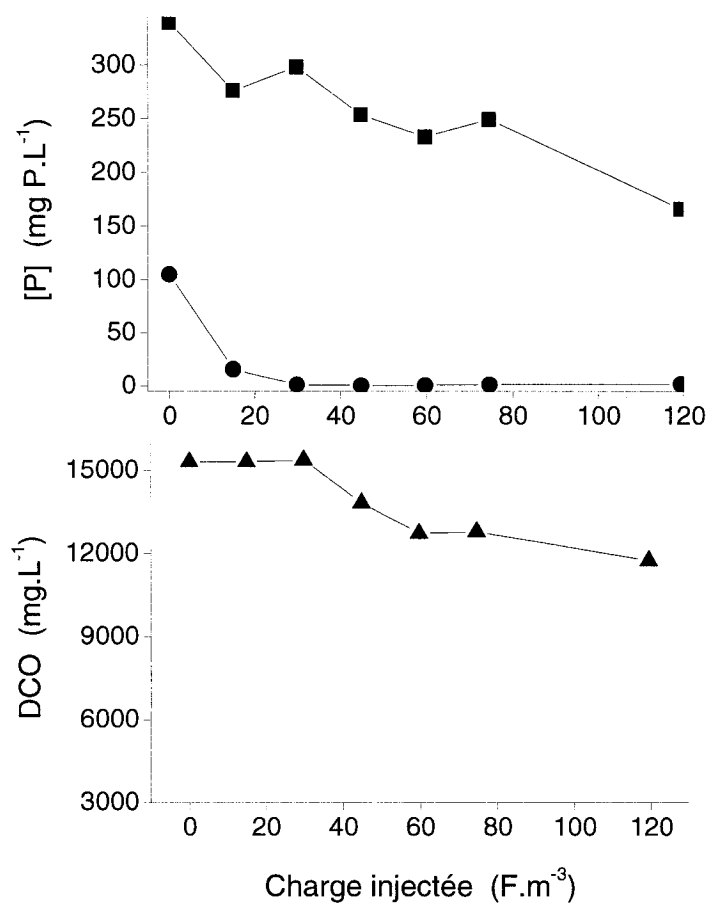


Figure 4.23 Essais en cuvée – Enlèvement du phosphore total, des orthophosphates et de la DCO dans le lisier tamisé

P total (■); PO₄ (●); DCO (▲).

Essai R15; effluent = lisier tamisé (frais); pH initial (non ajusté) = 7.5; $i = 200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

4.1.2.2. Essais pilotes sur site

➤ Série *Pilote-A* – Essais P1, P2 et P3

Étant donné les variations de performance significatives importantes observées selon la nature du liquide traité en électrocoagulation, il a été jugé important d'obtenir plus de données de performance du procédé d'électrocoagulation en répétant les essais avec des échantillons frais du *FLAIR*. Par conséquent, le montage expérimental a été déplacé au site du CEPP de Saint-Anselme pendant quelques semaines.

L'objectif principal des essais a été d'améliorer l'efficacité de la décantation par différentes stratégies : la diminution de la turbulence, l'aération de l'effluent afin de promouvoir l'oxydation du fer et le contrôle du pH pendant et après le traitement. Une brève série de *jar tests* a également été réalisée dans le but de caractériser les conditions optimales de décantation; elle sera discutée à la section 4.2.

Certains des essais comparatifs n'ont pas permis de tirer des conclusions quant à l'impact des conditions d'opération sur l'efficacité de décantation et ne sont par conséquent pas présentés ici. Par ailleurs, les résultats de traitement obtenus au cours de plusieurs essais démontraient un comportement semblable. La Figure 4.24 présente les résultats d'un essai-type. Un enlèvement efficace du phosphore soluble n'était toutefois pas accompagné d'une sédimentation efficace des solides aux dosages de charge (i.e. de fer) employés.

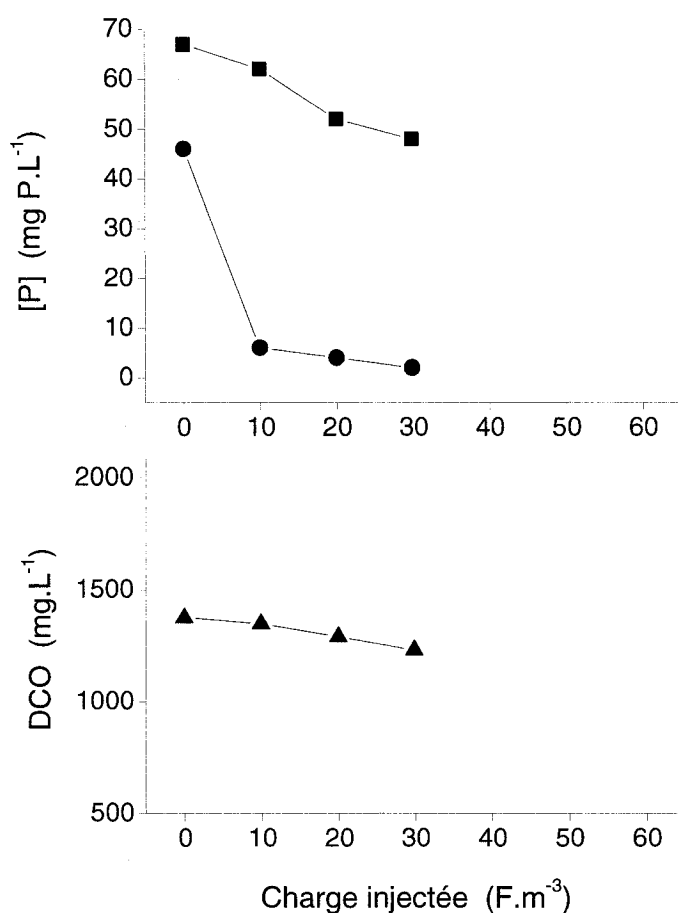


Figure 4.24 Essais pilotes en cuvée – Enlèvement du phosphore total, du phosphore soluble et de la DCO dans l’effluent du *FLAIR* sur le site du CEPP

P total (■); P soluble (●); DCO (▲).

Essai P1; effluent = *FLAIR* (frais sur site); $i = 165 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvée).

Dans le but de diminuer le bris des floccs au cours du traitement, une pompe péristaltique a été employée pour réévaluer l’impact de la turbulence sur la décantation. La comparaison des résultats obtenus avec les pompes centrifuge et péristaltique est présentée au Tableau 4.5 et à la Figure 4.25. Une amélioration marquée de l’enlèvement du phosphore total a été obtenue à l’aide de la pompe péristaltique. Ceci

confirme l'importance du régime hydraulique sur le traitement puisqu'il peut affecter à la fois la décantation des solides et l'enlèvement des orthophosphates.

Tableau 4.5 Essais pilotes en cuvée – Effet du régime de pompage sur l'enlèvement du phosphore total de l'effluent du *FLAIR* sur le site du CEPP

Essais P1, P2, P3; effluent = *FLAIR* (frais sur site); essais P1 et P2 : $i = 165 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); essai P3 : $i = 420 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 1.1$; $n = 3$ (acier, bipolaire).

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Pourcentage d'enlèvement
$Q = 80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe centrifuge, essai P1				
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	830	--
P total	mg P·L ⁻¹	67	48	28
$Q = 60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe centrifuge, essai P2				
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	830	--
P total	mg P·L ⁻¹	64	38	41
$Q = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe péristaltique, essai P3				
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	530	--
P total	mg P·L ⁻¹	80	12	85

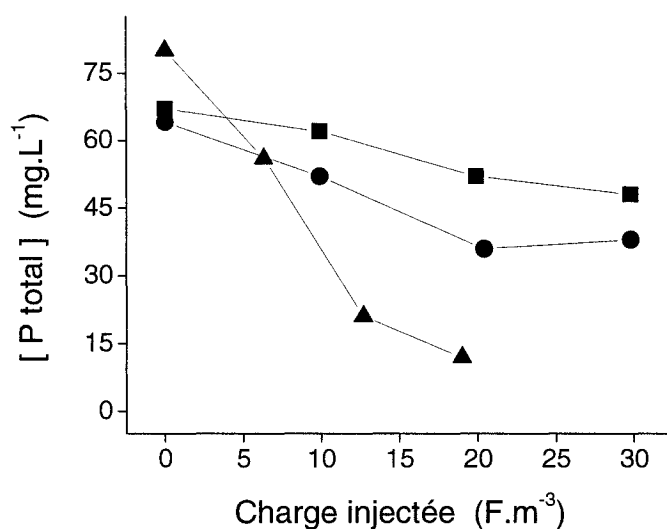


Figure 4.25 Essais pilotes en cuvée – Enlèvement du phosphore total en fonction du régime de pompage de l’effluent du *FLAIR* sur le site du CEPP

(■) $Q = 80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe centrifuge; (●) $Q = 60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe centrifuge; (▲) $Q = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pompe péristaltique.

Essais P1, P2, P3; effluent = *FLAIR* (frais sur site); essais P1 et P2 : $i = 165 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); essai P3 : $i = 420 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; $d = 1.1$; $n = 3$ (acier, bipolaire).

4.1.3. Synthèse des impacts des paramètres de l’électrocoagulation sur la performance du procédé

4.1.3.1. Enlèvement des orthophosphates

Le pH apparaît comme le paramètre ayant le plus d’incidence sur l’enlèvement des orthophosphates. Le pH optimal pour l’enlèvement se situerait dans la fourchette 8.0 à

8.7; au-delà de ceci, la compétition des réactions impliquant OH^- nuirait à l'enlèvement de PO_4 et pourrait même engendrer un relargage. Lors d'essais où le pH initial de la solution était moins élevé, la concentration résiduelle de PO_4 à la fin de l'essai était plus faible en raison du pH final qui se trouvait dans les environs de la fourchette optimale de pH.

La densité de courant, aux valeurs testées, n'aurait pas d'effet sur l'enlèvement initial d'orthophosphates, celui-ci étant lié à la quantité de fer injecté. Les résultats identiques aux différentes surtensions confirment que la dissolution anodique du fer est la réaction électrochimique majoritaire et que des réactions anodiques compétitrices telles que l'oxydation de l'eau ou des matières dissoutes ont peu d'envergure.

Néanmoins, plus la densité de courant était grande, plus l'enlèvement de PO_4 était entravé par la montée du pH vers la fin de l'essai dans les effluents synthétiques. L'effluent du *FLAIR*, quant à lui, n'a pas démontré le même comportement aux densités de courant testées, possiblement parce que le pH, sous l'effet tampon des matières en présence, n'a pas varié en fonction de i .

L'aération menant à l'oxydation d'une partie de Fe^{II} en Fe^{III} a amélioré l'enlèvement des orthophosphates vers la fin des essais, lorsque le pH était plus élevé, dans les effluents synthétiques comme dans l'effluent du *FLAIR*. Cet enlèvement accru pourrait résulter à la fois de l'adsorption de PO_4 sur les hydroxydes de Fe^{III} et de l'effet de stabilisation du pH qui a été observé.

Par ailleurs, la présence prolongée d'ions Fe^{2+} en solution a été constatée lors d'essais non aérés puisque des précipités fins d'hydroxydes ferreux se sont développés dans le surnageant plusieurs minutes après la décantation initiale des solides.

La présence d'ions calcium dans un effluent synthétique a amélioré l'enlèvement de PO_4 , probablement en raison de la précipitation de sels de phosphate de calcium engendrée par la hausse du pH au cours du traitement. Ce phénomène pourrait également être présent dans les effluents réels en raison de leur teneur en ions calcium. Bien que l'impact des ions carbonates n'a pas pu être déterminé avec certitude par les essais réalisés, il est probable qu'ils gênent l'enlèvement des

orthophosphates par leur action complexante du fer. Quant aux ions chlorures, ils ont accéléré la dissolution du fer des électrodes et ont ainsi amélioré l'enlèvement de PO_4 .

La variation de la surface volumique des électrodes n'a pas eu d'impact observable sur le traitement dans l'effluent du *FLAIR*. Cela indiquerait que le transport de masse des ions ferreux dans la solution est suffisamment rapide pour ne pas restreindre les réactions d'enlèvement des orthophosphates.

La promotion de la turbulence dans le traitement de l'effluent du *FLAIR* a nui à la performance d'enlèvement des orthophosphates, possiblement en libérant des ions PO_4 et d'autres matières qui auraient été abrités au sein de particules présentes dans l'effluent.

Comparaison de l'enlèvement des orthophosphates dans différents effluents

Même dans des effluents très chargés, l'adsorption des orthophosphates au cours de l'électrocoagulation avec électrodes d'acier s'est déroulée efficacement. Elle a néanmoins été affectée par la nature de l'effluent traité, tel que démontré à la Figure 4.26. Le dosage proportionnel de fer ($[\text{Fe}] / [\text{PO}_4]_0$) nécessaire pour rabattre la concentration relative d'orthophosphates ($[\text{PO}_4]_t / [\text{PO}_4]_0$) suit l'ordre décroissant suivant : 1) effluent frais du *FLAIR*; 2) lisier tamisé frais; 3) lisier tamisé ayant décanté pendant une nuit; 4) effluent synthétique et effluent du *FLAIR* ayant âgé en conditions anaérobies pendant plusieurs mois (performances semblables).

L'on s'attendrait à que la présence des matières dissoutes et colloïdales dans le lisier tamisé puisse entraver les mécanismes de précipitation et d'adsorption des orthophosphates; le fait qu'un moindre dosage de fer ait été nécessaire après la décantation d'une partie des solides du lisier tamisé semble concorder avec cette explication. Il est toutefois remarquable que le liquide nécessitant le plus grand apport de coagulant a été l'effluent du *FLAIR* bien qu'il contienne moins de solides totaux que le lisier tamisé. L'explication pourrait se trouver du côté du processus biologique aérobie employé pour traiter le lisier. En effet, les polysaccharides et les acides aminés présents dans les effluents biologiques secondaires seraient connus pour leur pouvoir

de complexation du fer, ce qui ferait obstacle aux réactions avec PO_4 (Westerhoff et al., 2001). Le fait que le comportement de l'effluent du *FLAIR* ayant âgé en conditions anaérobies pendant plusieurs mois – où les molécules de ce genre auraient été consommées – s'est rapproché de celui de l'effluent synthétique pourrait corroborer cette explication. Et il est également possible que la présence d'alcalinité carbonique engendrée par la dégradation aérobie de la matière organique ait pu entraver le processus de coagulation (US-EPA, 1999).

Ainsi, il apparaîtrait que la charge ainsi que la nature aérobie ou anaérobie de l'effluent affecterait la quantité de fer nécessaire pour l'adsorption des orthophosphates.

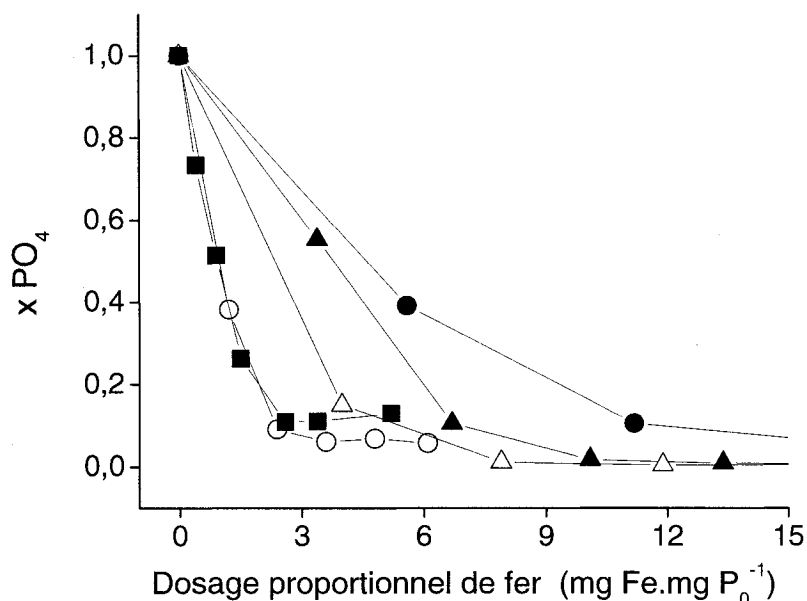


Figure 4.26 Essais en cuvette – Enlèvement des orthophosphates en fonction du dosage proportionnel de fer dans différents effluents

$$x \text{ PO}_4 = [\text{PO}_4]_t / [\text{PO}_4]_0$$

(■) Effluent synthétique; (●) effluent du *FLAIR* frais; (○) effluent du *FLAIR* âgé; (▲) lisier tamisé frais; (△) lisier tamisé frais ayant décanté pendant une nuit.

Essai S18 : effluent = eau du robinet + 330 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄ + 1000 mg.L⁻¹; [PO₄] initial = 65 mg P.L⁻¹; pH initial = 7.0; $i = 200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette). Essai R12 : effluent = *FLAIR* (frais); [PO₄] initial = 30 mg P.L⁻¹; pH initial (non ajusté) = 8.8; $i = 200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette). Essai R1 : effluent = *FLAIR* (âgé); [PO₄] initial = 66 mg P.L⁻¹; pH initial (non ajusté) = 7.9; $i = 250 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 1.1 \text{ cm}$; $n = 2$ (acier, monopolaire); $Q = 13 \text{ L.min}^{-1}$ (péristaltique, cuvette). Essai R16 : effluent = lisier tamisé (frais); [PO₄] initial = 99 mg P.L⁻¹; pH initial (non ajusté) = 7.1; $i = 200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 40 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette). Essai R15 : effluent = lisier tamisé (frais, décanté pendant 1 nuit); [PO₄] initial = 105 mg P.L⁻¹; pH initial (non ajusté) = 7.5; $i = 200 \text{ A.m}^{-2}$; $d = 2.6 \text{ cm}$; $n = 4$ (acier, monopolaire); $Q = 80 \text{ L.min}^{-1}$ (centrifuge, cuvette);

Quant à l'enlèvement du phosphore total, qui comprend le phosphore particulaire ainsi que les orthophosphates adsorbés sur des floes, il implique nécessairement une

décantation efficace des matières et des floccs en suspension. Il faut noter que les mesures de la DCO ne permettraient pas une évaluation juste de l'enlèvement de la matière organique puisque la présence résiduelle d'ions ferreux dans le liquide fausse les résultats. Par conséquent, puisque les mesures de phosphore total et de DCO ont affiché des comportements semblables au cours des essais, notamment en ce qui a trait au moment où s'amorçait la décantation des solides, il a été choisi de considérer dorénavant le phosphore total au lieu de la DCO comme indicateur de l'efficacité de la coagulation-floculation.

Les mesures de la DCO ne permettraient pas l'évaluation juste de l'enlèvement de la matière organique puisque la présence résiduelle d'ions ferreux dans le liquide fausse les résultats. Puisque les mesures de phosphore total et de DCO ont affiché des comportements semblables notamment en ce qui a trait à l'amorce de la décantation des solides, le phosphore total a été choisi comme paramètre indicateur de l'efficacité de la coagulation-floculation.

La nature de l'effluent a affecté significativement le seuil de dosage de fer nécessaire pour amorcer la décantation des matières. Dans le cas de l'effluent du *FLAIR*, des dosages de l'ordre de 600 à 900 mg Fe·L⁻¹ ont été nécessaires. Pour le surnageant de fosse dilué, il s'est agi de 150 à 300 mg Fe·L⁻¹. Enfin, malgré l'injection de doses théoriques de l'ordre de 3 300 mg Fe·L⁻¹ dans l'effluent du tamis-presse, le seuil d'amorce de la décantation n'a pas été atteint.

Finalement, la diminution de la turbulence dans le régime de circulation du liquide a amélioré de façon notable la décantation des matières dans l'effluent du *FLAIR*. Puisque cet élément affecte également l'enlèvement des orthophosphates, il sera à considérer lors du design d'un réacteur à pleine échelle.

4.2. Tests complémentaires

Puisque nombreuses questions au sujet des mécanismes d'adsorption des orthophosphates et d'enlèvement des matières solides par décantation avait été soulevées au cours des essais d'électrocoagulation, une série d'expériences complémentaires ont été entreprises afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes en jeu. Parmi les questions posées étaient les suivantes :

- Quels sont les dosages de FeCl_2 et de FeCl_3 nécessaires pour enlever efficacement les orthophosphates et le phosphore total dans différents effluents?
- L'efficacité de traitement est-elle différente pour Fe^{II} et Fe^{III} ?
- Un régime hydraulique turbulent affecte-t-il l'adsorption des orthophosphates?
- La température du liquide affecte-t-elle l'adsorption des orthophosphates?
- Le phénomène de relargage des orthophosphates observé au cours des essais d'électrocoagulation est-il attribuable à la montée du pH?
- Le pH peut-il également affecter l'efficacité de décantation des solides?
- Peut-on mieux comprendre et prédire l'efficacité de décantation des solides par des mesures du potentiel zêta des particules dans l'effluent?

Pour répondre à ces dernières, trois séries d'essais ont été entreprises et seront décrites dans cet ordre dans la section qui suit. Une synthèse des phénomènes observés complètera la section. D'abord, des *jar tests* visant à étudier le phénomène d'adsorption / précipitation des orthophosphates dans des effluents synthétiques et réels ont été réalisés. Par la suite, la décantation des solides de l'effluent du *FLAIR* a été étudiée avec des échantillons frais sur le site du CEPP. Enfin, le potentiel zêta des particules présentes dans les effluents en fonction de paramètres chimiques a été analysé.

4.2.1. Enlèvement des orthophosphates en *jar tests*

4.2.1.1. Taux de réaction

➤ Série *Jar-A* – Essais J1 et J2

L'échelle de temps sur laquelle se déroulent les réactions d'adsorption et de précipitation des orthophosphates par Fe^{III} a été étudiée. L'expérience consistait en l'ajout de chlorure ferrique à un effluent agité dont le pH avait été préalablement ajusté afin d'obtenir le pH final souhaité après l'ajout du coagulant. Des échantillons de liquide ont été prélevés à des intervalles réguliers après le temps zéro et filtrés sur le champ afin de connaître la concentration d'orthophosphates qui n'avait pas encore été retenue. Les résultats sont présentés à la Figure 4.27 pour l'effluent synthétique et à la Figure 4.28 pour l'effluent du *FLAIR*.

À la fois les résultats des effluents synthétique et réel indiquent que les principales réactions d'enlèvement se produiraient dans la première minute suivant l'injection du coagulant et seraient suivies de légères variations de l'équilibre chimique au cours des prochaines 10 minutes. Ceci concorde avec l'échelle de temps qui avait été observée pour les réactions d'enlèvement dans les essais d'électrocoagulation où la densité a été variée (section 4.1.1.2.1) ainsi qu'avec les résultats rapportés ailleurs (Ghassemi et Recht, 1971).

De plus, un phénomène de relargage est constaté dans les essais dont le pH final était 10.0, ce qui concorde encore avec les observations des essais d'électrocoagulation. Enfin, la concentration finale de PO_4 augmente en passant du pH 7.0 à 10.0, ce qui serait attendu selon les résultats rapportés ailleurs (Stumm et Morgan, 1996; Ghassemi et Recht, 1971). L'effet du pH sur la concentration finale de PO_4 sera discuté à la section 4.2.1.3.

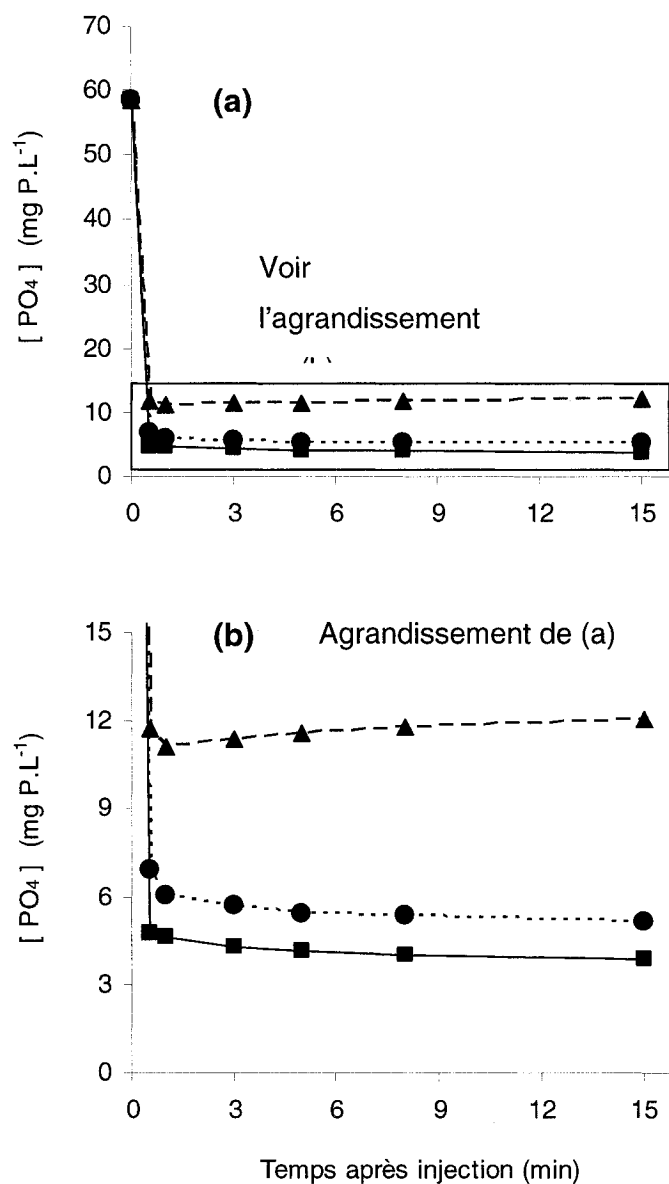


Figure 4.27 Jar tests – Enlèvement des orthophosphates dans un effluent synthétique en fonction du temps à différents pH

pH final = 7.0 (■); 8.5 (●); 10.0 (▲).

Essai J2; effluent = eau distillée + 275 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄; [PO₄] initial = 57–58 mg P.L⁻¹; dosage FeCl₃ = 150 mg Fe.L⁻¹; température ambiante; agitation magnétique #2.

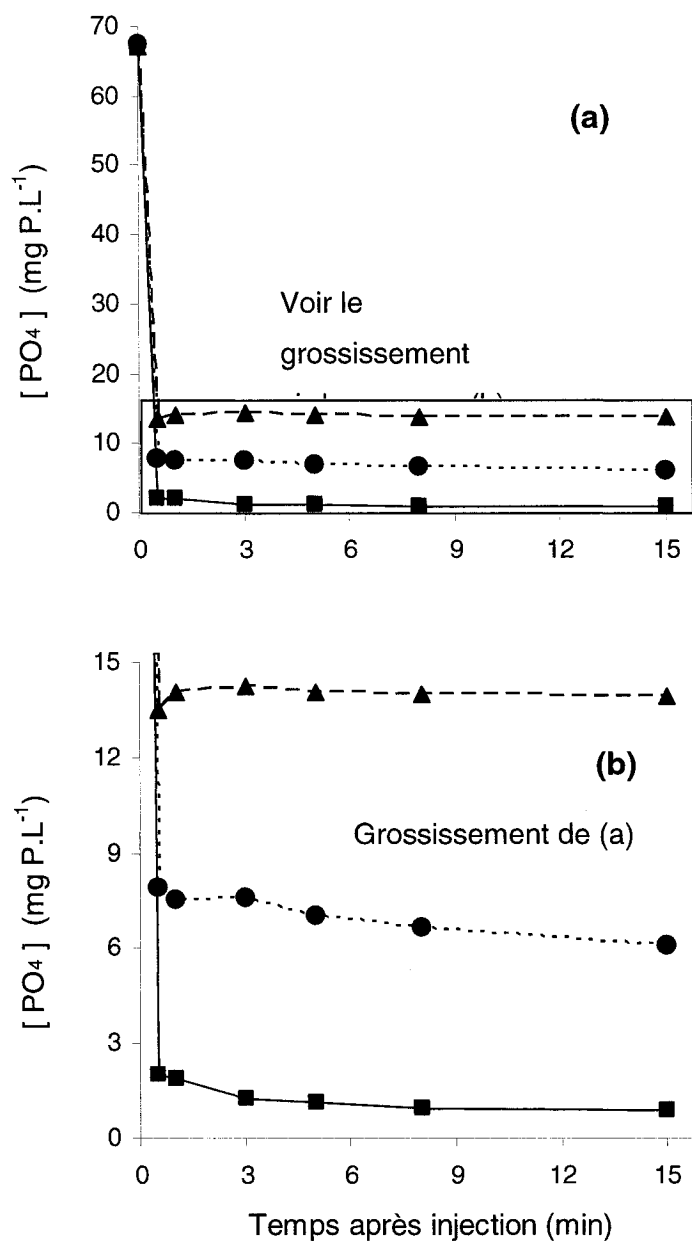


Figure 4.28 Jar tests – Enlèvement des orthophosphates dans l'effluent du FLAIR en fonction du temps à différents pH

pH final = 7.0 (■); 8.5 (●); 10.0 (▲).

Essai J1; effluent = FLAIR (âgé); [PO₄] initial = 67 mg P.L⁻¹; dosage FeCl₃ = 275 mg Fe.L⁻¹; température ambiante; agitation magnétique #2.

4.2.1.2. Dosage de fer

➤ Série *Jar-B* – Essais J3, J4, J5 et J6

Le dosage nécessaire de fer sous forme de sel métallique pour l'enlèvement d'orthophosphates a été étudié. Des dosages connus de FeCl_2 et FeCl_3 ont été ajoutés à un effluent synthétique et à l'effluent (âgé) du *FLAIR*, le pH a été ajusté à 8.5 et la concentration résiduelle d'orthophosphates a été mesurée (sur des échantillons filtrés) après 10 minutes d'agitation. Les résultats sont présentés à la Figure 4.29(a). À titre de comparaison, les résultats obtenus au cours d'essais d'électrocoagulation avec l'effluent du *FLAIR* (frais et âgé) ainsi qu'un effluent synthétique sont également inclus en (b).

Des dosages proportionnels du même ordre, environ $2 \text{ g Fe} \cdot \text{g P}_0^{-1}$ sont nécessaires dans les *jar tests* et les essais d'électrocoagulation pour réduire la concentration de PO_4 à environ 10 % de sa valeur initiale. Toutefois, dans les *jar tests*, une légère augmentation du dosage nécessaire pour l'effluent du *FLAIR* par rapport à l'effluent synthétique est constatée. Ceci pourrait être dû au fait que cet échantillon d'effluent n'était pas aussi âgé (2 mois au lieu de 4 mois) que lors les essais d'électrocoagulation et qu'il contenait alors des composés qui pouvaient poser une entrave aux réactions du fer avec PO_4 .

Pour ce qui de l'état d'oxydation du fer, seule une performance légèrement accrue de Fe^{III} par rapport à Fe^{II} dans l'effluent du *FLAIR* n'est perçu et serait probablement due aux différents mécanismes de coagulation-floculation de Fe^{III} (hydrolyse rapide suivie d'adsorption de PO_4) qui pourrait le rendre moins susceptible à la complexation par la matière organique présente.

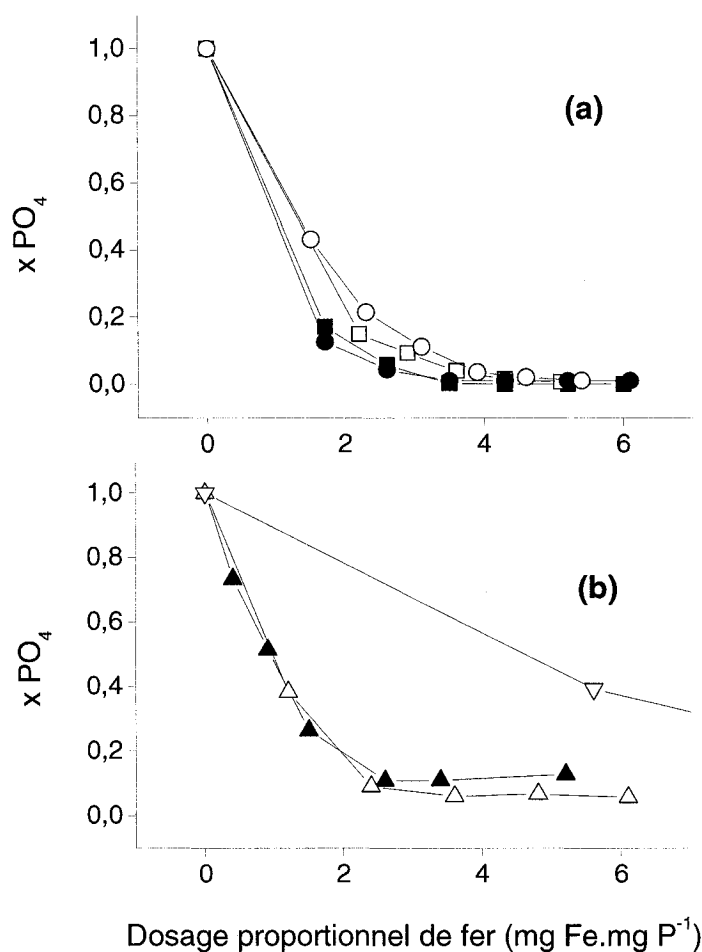


Figure 4.29 Jar tests et essais en cuvée – Enlèvement des orthophosphates en fonction du dosage proportionnel de fer dans un effluent synthétique et l’effluent du FLAIR

(a) Jar tests : effluent synthétique + $FeCl_2$ (■) et $FeCl_3$ (●); effluent du FLAIR + $FeCl_2$ (□) et $FeCl_3$ (○). (b) Essais d’électrocoagulation : effluent synthétique (▲); effluent du FLAIR âgé (△) et frais (▽).

(a) Essais J4 et J3 : effluent = eau distillée + $275 mg \cdot L^{-1} Na_2HPO_4$; $[PO_4]$ initial = $57 mg P \cdot L^{-1}$; pH final = 8.5; dosages $FeCl_2$ et $FeCl_3$ = $0-350 mg Fe \cdot L^{-1}$; température ambiante; agitation à 50 rpm pendant 10 minutes. Essais J6 et J5 : effluent = FLAIR (âgé); $[PO_4]$ initial = $65 mg P \cdot L^{-1}$; pH final = 8.5; dosages $FeCl_2$ et $FeCl_3$ = $0-350 mg Fe \cdot L^{-1}$; température ambiante; agitation à 50 rpm pendant 10 minutes.

(b) Essais S18, R12, R1 : conditions telles que décrites à la Figure 4.26.

4.2.1.3. Effet du pH

➤ Série *Jar-C* – Essais J3, J4, J5 et J6

Pour étudier l'impact du pH sur l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et dans l'effluent du *FLAIR*, des dosages de FeCl_2 et FeCl_3 ont été ajoutés au liquide agité dans un bécher, le pH a été ajusté à l'aide de NaOH et les échantillons d'eau prélevés après 10 minutes d'agitation ont été filtrés immédiatement. Les résultats sont présentés à la Figure 4.30.

Malgré une augmentation nette dans le résiduel d'orthophosphates en fonction du pH dans les effluents synthétiques traités avec Fe^{II} et Fe^{III} , l'influence du pH dans l'effluent du *FLAIR* est moins évidente, ce qui est probablement dû aux matières présentes dans le liquide. Les échantillons du *FLAIR* traités à l'aide de FeCl_3 démontrent toutefois un comportement où PO_4 est moins bien enlevé lorsque le pH augmente, ce qui concorde avec les résultats rapportés ailleurs (Stumm et Morgan, 1996; Ghassemi et Recht, 1971). Toutefois, lorsque FeCl_2 est employé pour traiter l'effluent du *FLAIR*, la relation n'est pas évidente. Malgré une diminution du résiduel de PO_4 observée au pH 8.5 qui concorde avec les références citées, une deuxième diminution du résiduel aux pH 9.5 et 10.0 ne correspond pas aux mécanismes connus et pourrait être le fait d'erreurs expérimentales.

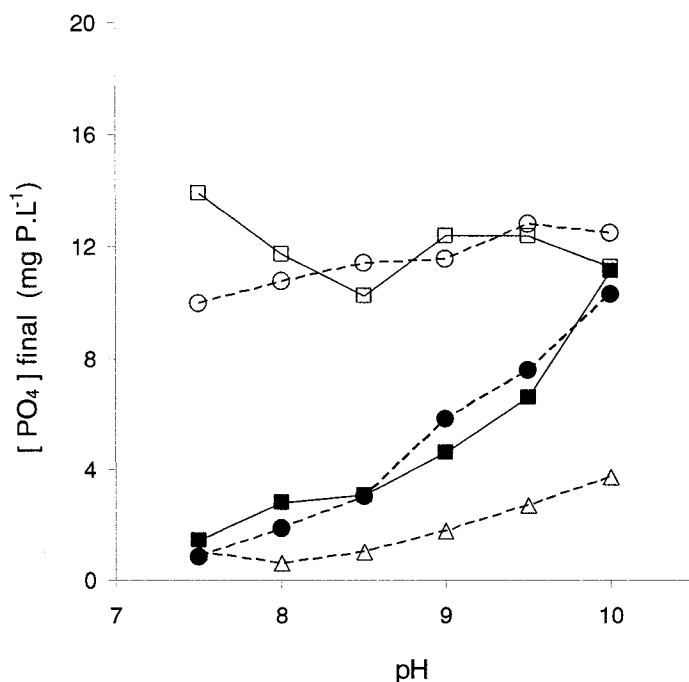


Figure 4.30 Jar tests - Enlèvement des orthophosphates en fonction du pH dans un effluent synthétique et l'effluent du FLAIR

Effluent synthétique + 150 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_2 (■) ou de FeCl_3 (●); effluent du FLAIR + 150 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_2 (□) ou de FeCl_3 (○) ou 275 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_3 (△).

Essais J4 et J3 : effluent = eau distillée + 275 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 ; $[\text{PO}_4]$ initial = 57 mg $\text{P}\cdot\text{L}^{-1}$; température ambiante; agitation à 50 rpm pendant 10 minutes. Essais J6 et J5 : effluent = FLAIR (âgé); $[\text{PO}_4]$ initial = 68–69 mg $\text{P}\cdot\text{L}^{-1}$; température ambiante; agitation à 50 rpm pendant 10 minutes.

4.2.1.4. Effet du cisaillement

➤ Série Jar-D – Essai J7

Afin de confirmer l'importance de la turbulence comme élément pouvant diminuer l'efficacité d'adsorption des orthophosphates, des *jar tests* comparatifs réalisés avec différentes vitesses d'agitation du lisier tamisé ont été réalisés. Les résultats sont

présentés à la Figure 4.31. Après injection du dosage de FeCl_3 , le pH a été ajusté à 8.5 et les échantillons prélevés après 10 minutes d'agitation ont été filtrés immédiatement avant de mesurer la teneur en PO_4 .

Tel qu'attendu, un brassage turbulent a augmenté la quantité de PO_4 libre dans l'effluent. Ces ions pourraient avoir été libérés de l'intérieur de particules brisées ou pourraient résulter de la consommation accrue de Fe^{3+} dans des mécanismes de coagulation-floculation en raison des matières dissoutes et colloïdales libérées par ces bris. Il est à noter toutefois que le surplus de PO_4 est enlevé lorsque le dosage de fer atteint 600 à 700 $\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ (environ 18 $\text{mg Fe}\cdot\text{mg P}_0$).

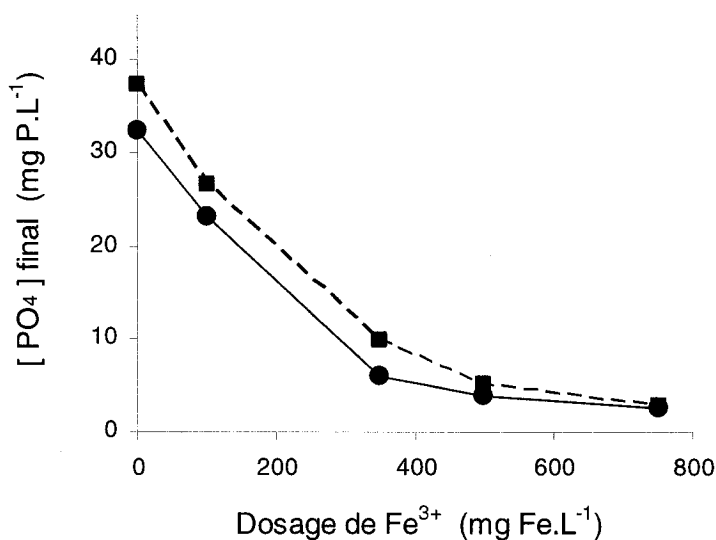


Figure 4.31 Jar tests - Enlèvement des orthophosphates en fonction de la vitesse de brassage dans le lisier tamisé

(■) 25 rpm; (●) 100 rpm.

Essai J7; effluent = lisier tamisé (âgé); $[\text{PO}_4]$ initial = 32 $\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$; pH final = 8.5; température ambiante; agitation pendant 10 minutes.

4.2.1.5. Effet de la température

➤ Série *Jar-E* – Essai J3

L'effet de la température sur l'enlèvement des orthophosphates a été brièvement étudié. Les résultats d'une série de tests où un effluent synthétique a été traité avec FeCl_3 sont présentés à la Figure 4.32. Mis à part l'utilisation d'un bain pour la régulation de la température, la même méthode que celle appliquée au cours des tests précédents a été appliquée.

La hausse de température a eu un impact sur la concentration résiduelle d'orthophosphates dans cet effluent synthétique, ce qui concorde avec les résultats rapportés ailleurs (Ghassemi et Recht, 1971) et qui serait dû à l'augmentation de la solubilité des produits de précipitation. Une augmentation de température de 30 °C a ainsi occasionné une augmentation du résiduel de PO_4 de l'ordre de 1 mg P.L⁻¹. Puisque cette relation n'a pas pu être confirmée avec l'effluent du *FLAIR*, cela pourrait constituer un élément intéressant à évaluer en raison de la possibilité de diminuer la concentration finale de PO_4 avec un refroidissement du liquide.

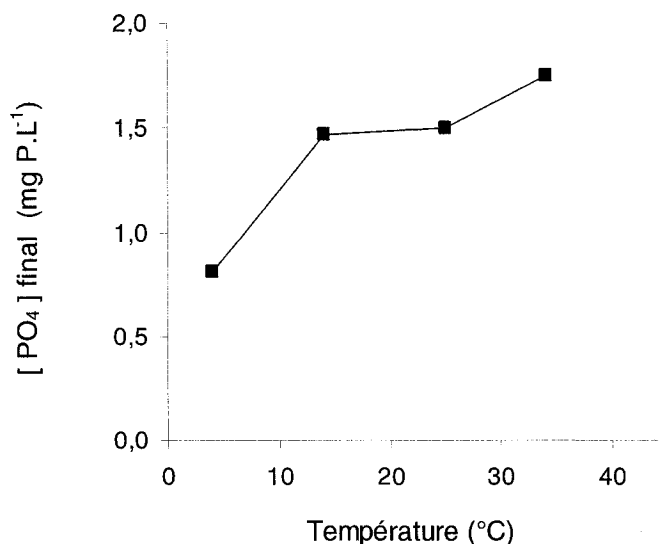


Figure 4.32 Jar tests - Enlèvement des orthophosphates en fonction de la température dans un effluent synthétique

Essai J3; effluent = eau distillée + 275 mg.L⁻¹ Na₂HPO₄; [PO₄] initial = 57 mg P.L⁻¹; pH final = 8.5; dosage FeCl₃ = 150 mg Fe.L⁻¹; agitation magnétique #2 pendant 10 minutes.

4.2.2. Enlèvement du phosphore particulaire et des matières en suspension

Dans le but d'améliorer l'efficacité de décantation des solides tout en diminuant la quantité de fer dosé électrochimiquement (donc les coûts d'électricité), quelques *jar tests* ont été réalisés sur le site du CEPP avec de l'effluent du *FLAIR* frais, dont un qui sera décrit dans cette section et qui étudie l'effet du pH sur la décantation des solides. Une méthode de *jar test* conventionnelle décrite au chapitre 3 – brassage rapide pendant l'ajout des produits chimiques, brassage lent pendant la phase de floculation, repos pour permettre la décantation – a été employée. Il faut mentionner finalement que l'ajout d'un polymère anionique, le Percol 727, pour faciliter la formation des floccs a été réalisé au cours de ces essais.

4.2.2.1. Effet du pH

➤ Série *Jar-G* – Essai J8

L'impact du pH sur l'efficacité d'enlèvement des matières en suspension a été évalué en *jar tests* afin de déterminer si un ajustement de pH dans le procédé d'électrocoagulation pourrait être bénéfique pour améliorer la performance épuratoire. Des *jar tests* conventionnels comprenant l'ajout de FeCl_2 , de NaOH pour la compensation d'alcalinité et de Percol 727 ont été effectués avec des échantillons frais de *FLAIR* dont le pH avait été préalablement ajusté à la valeur voulue. Les résultats présentés à la Figure 4.33 sont ceux de l'absorbance du surnageant à 500 nm de longueur d'onde. Ce paramètre a été choisi parce qu'il pouvait donner une indication de la turbidité de la solution en l'absence d'un turbidimètre.

Les résultats démontrent que le pH a une influence non-négligeable sur la turbidité du surnageant, et donc sur l'efficacité de décantation, ce qui est généralement reconnu dans le domaine du traitement de l'eau. Dans ce cas, l'amélioration de la décantation suit l'augmentation du pH, ce qui pourrait être dû à la vitesse d'hydrolyse du fer plus grande aux pH plus élevés, mais pourrait également être le fait d'une amélioration de la performance du polymère anionique. Ainsi, bien que cela pourrait indiquer que les hausses du pH observées en électrocoagulation sont bénéfiques pour améliorer la décantation des solides, ceci serait à confirmer en l'absence de flocculant organique.

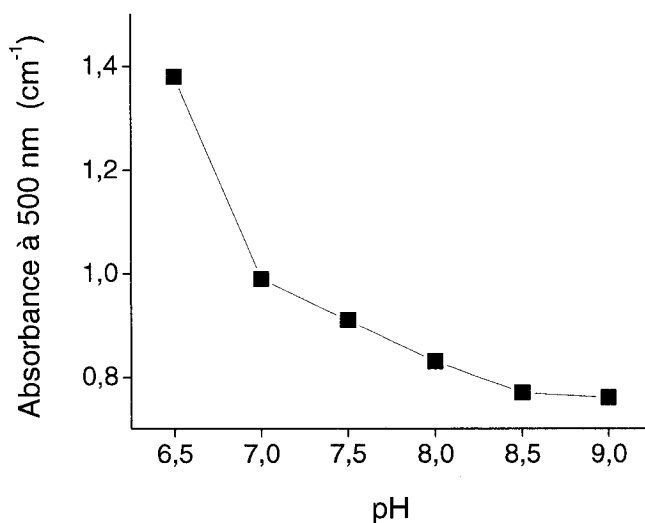


Figure 4.33 Jar tests – Impact du pH sur l'enlèvement des matières en suspension dans l'effluent frais du *FLAIR*

Essai J8; effluent = *FLAIR* (frais sur site); dosage $\text{FeCl}_2 = 250 \text{ mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$; dosage Percol 727 = $0.37 \text{ mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$; température 15°C ; agitation 2 minutes à 90 rpm après ajout du coagulant, 1 ½ minute à 90 rpm après ajout du floculant, 5 minutes à 20 rpm, 30 minutes au repos.

4.2.3. Analyse du potentiel zêta

Les analyses du potentiel zêta de deux effluents réels – le surnageant de fosse dilué et l'effluent du *FLAIR* – ont été entreprises afin de caractériser l'effet du pH et du dosage de coagulant sur cette valeur et ainsi permettre de mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur les phénomènes de coagulation-floculation observés.

Cette section présentera d'abord quelques précisions concernant la dilution des échantillons et l'extrapolation des données recueillies. Ensuite, l'effet du pH sur les effluents en l'absence et en la présence de sels métalliques sera discuté. Enfin, l'impact de différents dosages de ceux-ci sera présenté.

4.2.3.1. Dilution des échantillons

Les mesures du potentiel zêta nécessitent la dilution de l'échantillon pour permettre de distinguer des particules individuelles au microscope de l'appareil. Ainsi, les échantillons ont été dilués dans de l'eau déminéralisée. Or, il est connu que les changements dans la constitution de la solution, surtout en ce qui a trait à la force ionique, affectent le potentiel zêta des particules. Par conséquent, une série de mesures en fonction de la proportion de dilution ont été réalisées et une relation linéaire approximative ($R^2 = 0.84$) a été déterminée :

$$\xi = -0.30x - b \quad (21)$$

où ξ est le potentiel zêta (mV) mesuré dans l'effluent dilué par un facteur x et b est égal au potentiel zêta sans dilution + 0.3 mV.

En employant cette relation et les mesure du potentiel zêta des particules dans l'échantillon de l'effluent du *FLAIR* étudié, il a été estimé que le potentiel zêta ces particules était d'environ - 25 mV, ce qui est inférieur au seuil de - 15 à - 5 mV généralement considéré nécessaire pour amorcer la coagulation des colloïdes (Zeta-Meter, année inconnue).

Il est important de préciser que les valeurs de ξ rapportées dans les paragraphes suivants sont celles qui ont été mesurées, sans ajustement pour la dilution. Puisque la relation ci-dessus est approximative, elle n'a été utilisée que pour estimer l'ordre de grandeur du dosage de fer nécessaire pour neutraliser le potentiel zêta (section 4.2.3.3).

4.2.3.2. Effet du pH

➤ Série Zêta-A – Essais Z1 et Z2

Le potentiel zêta moyen en fonction du pH des particules dans l'effluent du *FLAIR* et le surnageant de fosse dilué est présenté à la Figure 4.34. Les relations

approximativement linéaires entre le pH et ζ engendrent des diminutions d'environ 4 mV et 8 mV respectivement pour ces deux effluents lorsque le pH augmente de 4 à 10. Cela serait attendu puisqu'à des pH faibles, la plus grande présence d'ions H^+ aurait tendance à neutraliser une partie des charges négatives à la surface des particules. Cette observation indique toutefois que la coagulation par neutralisation des charges nécessiterait plus de coagulant avec une augmentation du pH. Par conséquent, l'effet du pH sur le potentiel zêta en présence de coagulant a ensuite été évalué.

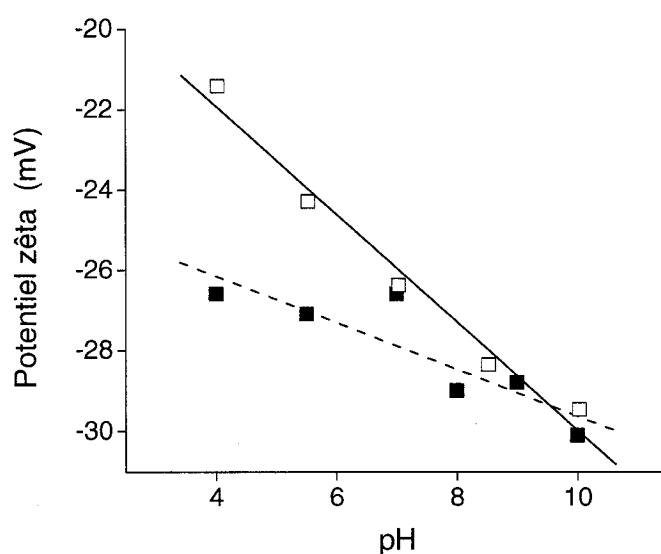


Figure 4.34 Potentiel zêta en fonction du pH pour l'effluent du *FLAIR* et le surnageant de fosse dilué

(■) Effluent du *FLAIR*; (□) surnageant de fosse dilué.

Essais Z1, Z2; dilution = 1/10; température = 25 °C; tension = 250 V; grossissement 6X.

Le potentiel zêta en fonction du pH des particules dans l'effluent du *FLAIR* et dans le surnageant de fosse dilué a été analysé en présence et en l'absence de $FeCl_2$ et $FeCl_3$, respectivement. Les résultats sont présentés à la Figure 4.35.

On note d'abord que la présence à faible pH de Fe^{2+} et de Fe^{3+} a fait augmenter ζ d'environ 15 mV et 45 mV respectivement. Bien que l'effet plus prononcé de Fe^{3+} dans

le surnageant de fosse pourrait être lié à la nature de l'effluent, la triple charge positive de cet ion serait à l'origine de son plus grand pouvoir de neutralisation des charges (Zeta-Meter, année inconnue). Ceci a d'ailleurs été confirmé par une autre série de mesures, dont les résultats seront présentés au prochain paragraphe.

En ce qui a trait à l'influence du pH sur le potentiel zêta en présence des coagulants, l'amorce de la précipitation de produits d'hydrolyse s'accompagne d'une diminution marquée du potentiel. Cela concorde avec l'explication selon laquelle l'hydrolyse retire des ions métalliques de la solution et les rend indisponibles pour neutraliser les charges négatives des particules. Étant donné l'ampleur des changements de ζ apportés par Fe^{3+} à faible pH ainsi que la vitesse connue de ses réactions d'hydrolyse, il est plausible d'observer une chute aussi marquée du potentiel zêta des particules en passant du pH 6 à 8. Pour ce qui est de Fe^{2+} , le début de son hydrolyse est marqué par une diminution plus graduelle du potentiel zêta, ce qui est plausible étant donné sa plus grande stabilité en solution (Deppe et Benndorf, 2002; Ghassemi et Recht, 1971; Dobolyi, 1973b) qui pourrait être renforcée par sa complexation par la matière organique (Westerhoff et al., 2001).

En théorie, de plus grands dosages de sels métalliques seraient ainsi nécessaires pour coaguler les particules aux pH où les réactions d'hydrolyse se produisent, puisque la neutralisation des charges est moins importante. Toutefois, les phénomènes de coagulation-floculation en présence de l'hydrolyse du fer relèveraient également du mécanisme de floculation par piégeage. Ainsi, la neutralisation complète des charges aux pH plus élevés n'est pas une condition à l'obtention d'un enlèvement de matières mais elle en améliorerait l'efficacité (Jiang et Graham, 1998).

Bref, puisque la neutralisation des charges par Fe^{2+} et Fe^{3+} est moins importante à pH élevé, l'amélioration de la décantation observée avec l'augmentation du pH dans les *jar tests* décrits à la section précédente n'est pas liée à ce mécanisme. Elle pourrait ainsi être due à l'augmentation de l'hydrolyse des ions métalliques (piégeage) ou encore à l'amélioration du mécanisme de floculation par le polymère organique. L'effet du pH sur l'efficacité de décantation resterait donc à cerner.

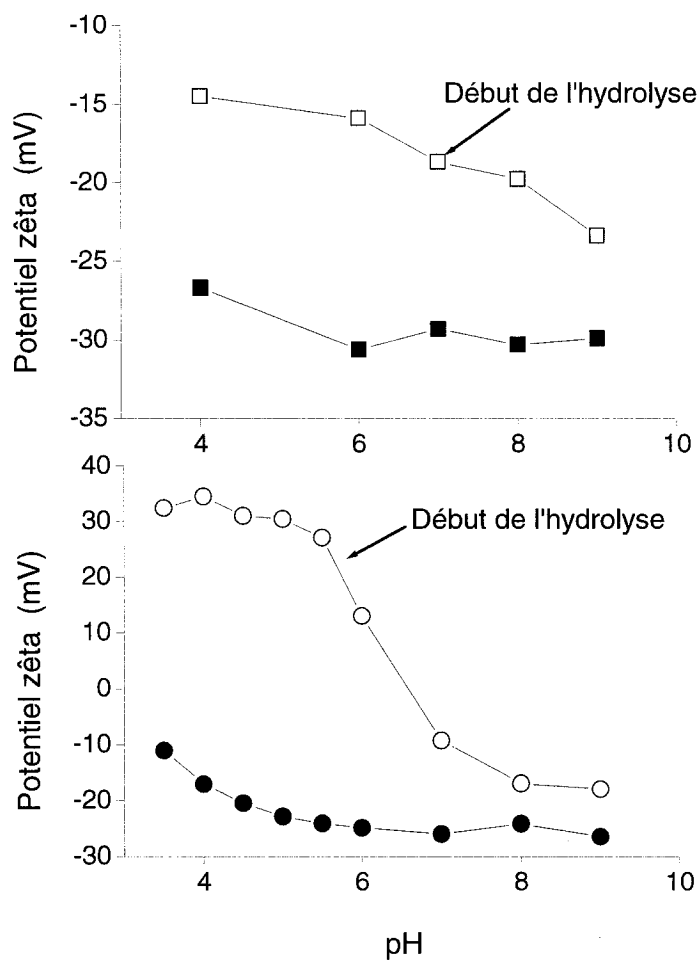


Figure 4.35 Potentiel zêta en fonction du pH en présence de coagulant pour l'effluent du *FLAIR* et le surnageant de fosse dilué

Effluent du *FLAIR* sans coagulant (■) + 50 mg $\text{Fe} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 (□);
 surnageant de fosse dilué sans coagulant (●) + 50 mg $\text{Fe} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 (○).
 Essais Z1, Z2; dilution = 1/20; température = 25 °C; tension = 250 V; grossissement 6X.

4.2.3.3. Effet du dosage de fer

➤ Série Zêta-B – Essais Z1 et Z2

Enfin, la neutralisation du potentiel zêta en fonction du dosage de coagulant métallique a été étudiée dans les deux mêmes effluents. Les résultats sont présentés à la Figure 4.36. Afin de prévenir l'hydrolyse des ions métalliques, les mesures ont été réalisées au pH 4.0.

Fe^{3+} affecte le potentiel zêta de façon beaucoup plus marquée que Fe^{2+} , tel qu'il a été observé lors de l'étude du pH. En incluant la correction due au facteur dilution, les dosages de FeCl_3 nécessaires pour neutraliser le potentiel zêta sont d'environ 6 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'effluent du *FLAIR* et 13 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le surnageant de fosse. Pour ce qui est de FeCl_2 , l'extrapolation d'une relation linéaire en fonction du dosage permet, après correction pour la dilution, d'estimer que cela prendrait environ 160 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour neutraliser l'effluent du *FLAIR*, et 180 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le surnageant de fosse, ce qui représente une différence d'au-delà d'un ordre de grandeur.

Toutefois, malgré l'apparente efficacité de Fe^{3+} par rapport à Fe^{2+} pour la neutralisation des charges des effluents, il est important se rappeler la différence dans les comportements de coagulation-floculation à pH plus élevés. En effet, après le début de l'hydrolyse de Fe^{3+} , le potentiel zêta des particules se retrouve à peine plus élevé que celui en présence de Fe^{2+} , ce qui fait que les dosages nécessaires pour la neutralisation des charges serait plus rapprochés.

Ainsi, cette brève étude du potentiel zêta indique que la prévision de l'efficacité et du seuil de dosage de fer nécessaire pour l'amorce de la coagulation-floculation-décantation ne peut se faire uniquement sur la base du potentiel zêta. Toutefois, l'analyse du potentiel zêta des effluents pourrait mieux éclairer les efforts d'optimisation du procédé.

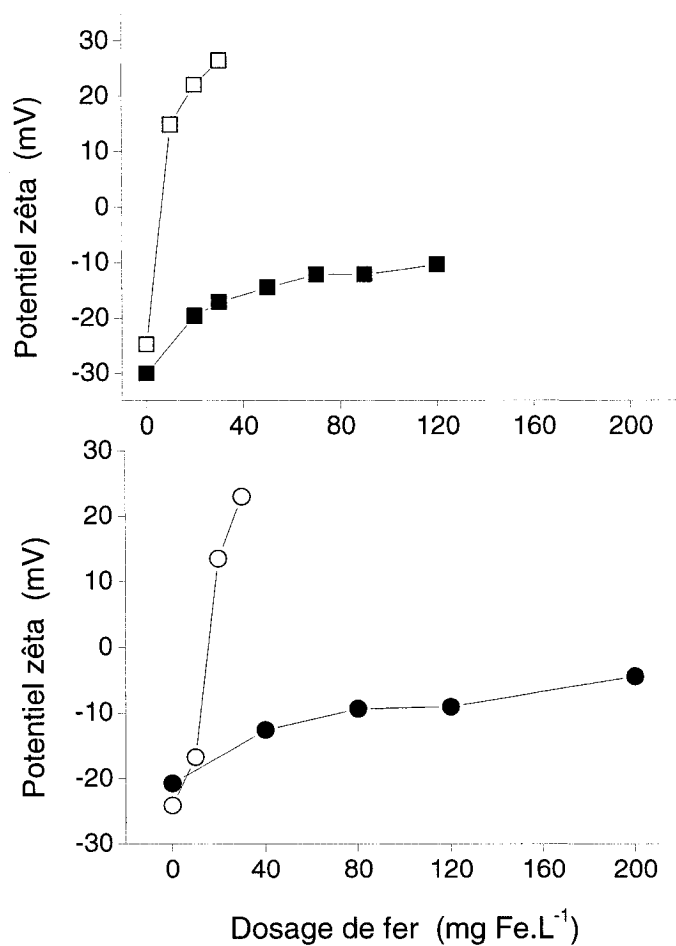


Figure 4.36 Potentiel zêta en fonction du dosage de fer dans l'effluent du *FLAIR* et dans le surnageant de fosse

Effluent du *FLAIR* plus FeCl₂ (■); FeCl₃ (□); surnageant de fosse dilué plus FeCl₂ (●); FeCl₃ (○).

Essais Z1, Z2; pH = 4.0; dilution = 1/20; température = 25 °C; tension = 250 V; grossissement 6X.

4.2.4. Synthèse des phénomènes observés lors des tests complémentaires

Jar tests

Le taux des réactions d'adsorption de PO_4 a fait en sorte que la majorité de l'enlèvement s'est produit dans la première minute suivant l'injection de FeCl_3 et a été suivie de légères variations de l'équilibre chimique au cours des prochaines 10 minutes. Ceci concorde avec l'échelle de temps qui avait été rapportée par d'autres chercheurs ainsi que celle observée au cours des essais d'électrocoagulation décrits plus tôt.

Des dosages proportionnels de fer du même ordre, environ $2 \text{ g Fe} \cdot \text{g P}_0^{-1}$, sont nécessaires dans les *jar tests* et les essais d'électrocoagulation pour réduire la concentration de PO_4 à environ 10 % de sa valeur initiale pour des effluents synthétiques et l'effluent du *FLAIR* (âgé).

Fe^{III} a produit un enlèvement légèrement de PO_4 supérieur à celui obtenu avec Fe^{II} dans l'effluent du *FLAIR*. Ceci n'a toutefois pas été observé dans l'effluent synthétique. Cette différence de performance est possiblement due aux différents mécanismes de précipitation / adsorption de Fe^{III} (hydrolyse rapide suivie d'adsorption de PO_4) qui pourrait le rendre moins susceptible à la complexation par la matière organique présente.

En passant du pH 7.5 à 10.0, une augmentation nette du résiduel d'orthophosphates dans les effluents synthétiques traités avec Fe^{II} et Fe^{III} a été observée. Dans l'effluent du *FLAIR*, l'augmentation du pH a également diminué l'efficacité d'enlèvement de PO_4 par FeCl_3 , ce qui concorde avec les résultats rapportés par d'autres chercheurs. La diminution de performance a toutefois été moins importante qu'avec l'effluent synthétique, ce qui est probablement dû en partie aux matières complexantes présentes dans le liquide. Pour ce qui est de FeCl_2 , une relation claire entre l'augmentation du pH et l'enlèvement de PO_4 dans les échantillons du *FLAIR* n'a pas pu être décelée, possiblement en raison de l'erreur expérimentale.

Un brassage turbulent du lisier tamisé a augmenté le résiduel d'orthophosphates après traitement par FeCl_3 . Ces ions PO_4 pourraient avoir été libérés de l'intérieur de particules brisées ou pourraient résulter de la consommation accrue de Fe^{III} dans des mécanismes de coagulation-floculation en raison des matières dissoutes et colloïdales libérées par ces bris. Le surplus de PO_4 en conditions turbulentes a néanmoins été enlevé lorsque le dosage de fer était suffisamment élevé (environ $18 \text{ mg Fe} \cdot \text{mg P}_0^{-1}$).

L'augmentation de la température de 5 à 35 °C a engendré une hausse de la concentration résiduelle d'orthophosphates de l'ordre de $1 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un effluent synthétique, ce qui concorde avec les résultats rapportés par d'autres chercheurs. Cette relation n'a pas pu être confirmée avec l'effluent du *FLAIR*.

L'efficacité de décantation des solides est affectée positivement par une hausse du pH en *jar test* avec FeCl_2 , ce qui pourrait être dû à l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du fer aux pH plus élevés ou encore à l'amélioration de l'efficacité de floculation par le polymère organique. Bien que ceci pourrait indiquer que les hausses du pH observées en électrocoagulation engendrent une meilleure décantation des solides, puisque les résultats en question ont été obtenus à l'aide d'un procédé chimique, cette relation serait à confirmer en électrocoagulation.

Potentiel zêta

Le pH seul, sans coagulant, affecte le potentiel zêta moyen des particules dans l'effluent du *FLAIR* et le surnageant de fosse dilué. Du pH 4 à 10, le potentiel zêta a diminué d'environ 4 mV et 8 mV respectivement pour ces deux effluents, ce qui est attendu étant donné la plus grande présence d'ions négatifs OH^- aux pH plus élevés.

En présence de FeCl_2 et de FeCl_3 , le pH a affecté le potentiel zêta de façon plus importante. Entre les pH 6 et 8 environ, les réactions d'hydrolyse de Fe^{3+} qui ont débuté ont mené à une chute du potentiel zêta de l'ordre de 45 mV. Pour Fe^{2+} , cette chute a été nettement moins marquée, diminuant d'environ 6 mV en passant du pH 7 à 8.5. Puisque l'hydrolyse retire les ions métalliques qui neutralisent le potentiel zêta de la solution, plus de coagulant serait nécessaire pour obtenir une coagulation-floculation

efficace. Toutefois, ses mécanismes à pH élevés relèveraient davantage du piégeage des particules par les floccs d'hydroxydes que de la neutralisation des charges, surtout dans le cas de Fe^{3+} .

L'augmentation du dosage de Fe^{3+} , à pH faible, affecte le potentiel zêta de façon marquée par rapport à Fe^{2+} . En incluant la correction due à la dilution, des dosages de FeCl_3 d'environ 6 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'effluent du *FLAIR* et de 13 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le surnageant de fosse dilué étaient nécessaires pour neutraliser le potentiel zêta des particules. En revanche, environ 160 et 180 mg $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_2 seraient respectivement nécessaires pour ces mêmes effluents (données extrapolées), ce qui représente une différence d'au-delà d'un ordre de grandeur qui serait liée à la plus grande charge positive de Fe^{3+} . Toutefois, ces résultats ont été obtenus à pH faible alors que les réactions d'hydrolyse n'avaient pas encore débuté; il faut ainsi rappeler qu'aux pH supérieurs à 6, la différence de pouvoir de neutralisation des charges entre les deux coagulants est grandement diminuée.

Les mesures du potentiel zêta ne permettent ainsi pas la prédiction précise de l'efficacité de coagulation-floculation-décantation et le seuil de dosage de fer nécessaire pour l'amorcer. Ce paramètre permet toutefois un meilleur éclairage des mécanismes et peut ainsi faciliter les efforts d'optimisation du procédé.

4.3. Essais en continu d'électrocoagulation avec électroflottation

Suite à l'étude en mode cuvée de paramètres affectant l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'enlèvement des orthophosphates, du phosphore particulaire et des matières en suspension, le réacteur d'électrocoagulation a été opéré en mode continu (piston) afin d'évaluer la performance de traitement avec différents effluents et d'étudier l'effet de quelques paramètres d'opération sur cette performance.

De plus, étant donné l'accumulation d'écumes à la surface du liquide qui était généralement observé au cours des essais d'électrocoagulation en cuvée, le couplage de l'électroflottation avec l'électrocoagulation a été considéré comme étant une avenue possiblement prometteuse. Afin de l'évaluer, un montage de grilles d'électroflottation a été installé dans le bassin de surverse du montage tel que décrit au chapitre 3. Ainsi, le liquide, après avoir été en contact avec les électrodes d'électrocoagulation, circulait vers le bas en passant à travers les grillages perpendiculaires, rencontrant à contre-courant des bulles de O_2 et de H_2 ascendantes. Les écumes étaient enlevées en les entraînant manuellement vers un déversoir à l'extrémité du montage.

Cette section contient trois parties. D'abord, l'optimisation du procédé en fonction du débit et de la densité de courant est décrite. Ensuite, une série d'essais avec différents effluents réels sont présentées. Finalement, une synthèse des phénomènes observés est proposée.

4.3.1. Optimisation du procédé

Les choix d'emplacement et d'installation du montage d'électroflottation ont été faits en fonction d'observations visuelles et de certains essais où l'enlèvement de PO_4 et du phosphore total ont été mesurés; ces derniers seront présentés ci-après.

Faute de temps, l'efficacité d'enlèvement des matières par l'électroflottation n'a pu être quantifiée par des essais comparatifs sans le montage. Néanmoins, les observations expérimentales de l'épaisseur et de la densité de charge des écumes ont laissé entrevoir un enlèvement non-négligeable, mais non majoritaire, des solides (estimé entre 10 et 40 %). Les effluents frais (du tamis-presse ou du *FLAIR*) n'ayant pas vieilli en conditions anaérobies ont apparu avoir le meilleur potentiel de traitement par électroflottation en raison de la densité observée des écumes au cours de ces essais. Cette observation n'est d'ailleurs pas en opposition à celles rapportées auparavant selon lesquelles les effluents les plus frais sont ceux nécessitant plus d'injection de fer pour amorcer une décantation efficace. La possibilité de pouvoir séparer une partie des solides par flottation avant sans avoir à atteindre un seuil d'injection de fer permettant l'amorce de la décantation pourrait donc être une avenue à évaluer d'un point de vue technico-économique lors de travaux futurs.

4.3.1.1. Débit

➤ Série *Cont-A* – Essais C1 et C2

Deux essais à différents débits ont été réalisés avec du lisier tamisé (âgé) afin d'observer l'impact sur la performance d'enlèvement des orthophosphates et du phosphore total; la densité de courant a été ajustée afin d'assurer l'injection de quantités identiques de courant dans le liquide au cours de son passage à travers le réacteur. Après le début de l'essai, des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers afin de détecter l'atteinte de conditions de traitement stables par analyse graphique des données. Une portion des échantillons d'eau ont été filtrés immédiatement afin de quantifier la concentration de PO_4 dissous, l'autre portion a décanté au repos pendant 45 minutes avant le prélèvement du surnageant pour l'analyse du phosphore total. Les résultats sont présentés au Tableau 4.6.

L'enlèvement des orthophosphates a été semblable au cours des deux essais, 99.4 et 99.5 %. L'enlèvement du phosphore total a été légèrement inférieur lors de l'essai à

faible débit, quoique la différence n'est pas suffisamment grande pour pouvoir tirer des conclusions sur l'influence du débit ou du champ électrique appliqué. Les performances semblables indiquent toutefois que les débits appliqués étaient suffisamment faibles pour éviter le bris des particules et des floccs.

Somme toute, les deux débits testés, 1.0 et 2.0 L·min⁻¹, ont produits des résultats de traitement semblables.

Tableau 4.6 Essais en continu – Impact du débit sur l'enlèvement de PO₄ et de P total dans du lisier tamisé (âgé)

Essais C1, C2; effluent = lisier tamisé (âgé); pH initial (non ajusté) = 6.7–6.8; $n = 7$ (acier, bipolaire); $Q = 1\text{--}2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (péristaltique, continu); I électroflottation = 7–10 A.

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur initiale	Enlèvement absolu	Pourcentage d'enlèvement
$Q = 2.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $i = 250\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, essai C1					
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	1040	--	--
PO ₄	mg P·L ⁻¹	121	0.69	120	99.4
P total	mg P·L ⁻¹	285	60	225	79
$Q = 1.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $i = 125\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, essai C2					
Dosage théorique de fer	mg Fe·L ⁻¹	--	1040	--	--
PO ₄	mg P·L ⁻¹	128	0.58	127	99.5
P total	mg P·L ⁻¹	225	66	159	71

4.3.1.2. Densité de courant

➤ Série *Cont-B* – Essais C3, C4 et C5

Trois essais en continu avec différentes densités de courant ont été réalisés avec du lisier tamisé (âgé) pour évaluer l'impact du dosage de fer sur la performance de traitement (PO₄ et P total). La méthode de réalisation des essais est celle décrite au paragraphe précédent. Les résultats sont présentés au Tableau 4.7.

L'augmentation de la charge injectée, et donc du dosage de fer théorique, a amélioré de façon marquée l'enlèvement d'à la fois PO_4 et P total. L'amélioration de la performance a été plus significative en passant de 125 à 185 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Un dosage théorique de fer de 1600 $\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ou plus apparaît ainsi nécessaire pour un enlèvement efficace du phosphore total et des orthophosphates de cet effluent.

Tableau 4.7 Essais en continu – Impact de la densité de courant sur l'enlèvement de PO_4 et de P total dans du lisier tamisé (âgé)

Essais C3, C4, C5; effluent = lisier tamisé (âgé); pH initial (non ajusté) = 6.34; $n = 7$ (acier, bipolaire); $Q = 1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (péristaltique, continu); I électroflottation = 7–10 A.

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Enlèvement absolu	Pourcentage d'enlèvement
$i = 125 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, essai C3					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$	--	1040	--	--
PO_4	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	184	14	170	93
P total	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	403	163	240	60
$i = 185 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, essai C4					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$	--	1560	--	--
PO_4	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	185	0.07	185	99.96
P total	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	431	47	384	89
$i = 250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, essai C5					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$	--	2080	--	--
PO_4	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	197	0.01	197	99.99
P total	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	457	37	420	92

En somme, bien que les débits appliqués n'aient pas eu d'impact significatif sur la performance du procédé, la charge injectée a amélioré le rendement de façon significative, passant de 60 à 92 % d'enlèvement de phosphore total et de 93 à 99.99 % d'enlèvement de PO_4 lorsque le dosage théorique de fer est passé de 1040 à 2080 $\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.3.2. Essais avec autres effluents

➤ Série *Cont-C* – Essais C6, C9, C10 et C12

Dans le but d'évaluer la performance du procédé pour le traitement de différents effluents, des essais ont été réalisés en suivant la méthodologie décrite au paragraphe précédent. Le temps étant insuffisant pour permettre l'optimisation des paramètres d'opération, ils ont été sélectionnés selon l'expérience des travaux antérieurs. Par conséquent, les résultats ne permettent que des estimations générales quant à l'efficacité de traitement. Les résultats sont présentés au Tableau 4.8.

Les enlèvements d'orthophosphates ont été de l'ordre de 89 à 99.99 % et l'enlèvement de phosphore total s'est situé entre 68 et 99.8 % lors du traitement du surnageant de fosse dilué, de l'effluent du *FLAIR* frais, de l'effluent du *FLAIR* âgé et du lisier tamisé de la pouponnière de la porcherie (âgé). Ce donc sont là des performances intéressantes qui indiquent qu'avec optimisation du système, des efficacités d'enlèvement au-delà de 90 % pourraient être souhaitées.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que malgré les faibles concentrations initiales de PO_4 et de P total dans l'effluent du *FLAIR* frais, l'enlèvement a été de loin inférieur (en valeurs absolues) à celui obtenu en traitant les trois autres effluents. En effet, les rapports entre le dosage théorique de fer et l'enlèvement absolu de PO_4 ou de P total, présentés au Tableau 4.9, indiquent que l'effluent du *FLAIR* frais nécessite des dosages de fer de 2 à 4 fois plus élevés pour effectuer le même enlèvement de PO_4 et de P total que ceux nécessaires pour les trois autres effluents qui avaient évolué en conditions anaérobies avant les essais, ce qui concorde avec les observations des essais en cuvée (section 4.1.3.1). Il est également notable que le meilleur rapport Fe/P a été obtenu en traitant le surnageant de fosse d'entreposage du lisier (non dilué). Cela semble indiquer que de bonnes performances pourraient être obtenues suite à l'optimisation du dosage de fer.

Tableau 4.8 Essais en continu – Essais avec différents effluents pour l'enlèvement de PO_4 et de P total

Essais C6, C9, C10, C12; effluent C6 = surnageant de fosse, pH initial (non ajusté) = 7.1; effluent C9 = *FLAIR* (frais), pH initial (non ajusté) = 8.4; effluent C10 = *FLAIR* (âgé), pH initial (non ajusté) = 7.6; effluent C12 = lisier tamisé de la pouponnière (âgé), pH initial (non ajusté) = 5.7; $n = 7$ (acier, bipolaire); $Q = 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (péristaltique, continu);

I électroflottation = 7–10 A.

Paramètre	Unités	Valeur initiale	Valeur finale	Enlèvement absolu	Pourcentage d'enlèvement
Surnageant de fosse; $i = 250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, essai C6					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$	--	2080	--	--
PO_4	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	145	4.5	141	96.9
P total	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	205	66	139	68
Effluent du <i>FLAIR</i> frais; $i = 185 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, essai C9					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$	--	1560	--	--
PO_4	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	36	1.6	35	95.6
P total	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	68	6.7	62	90
Effluent du <i>FLAIR</i> âgé; $i = 175 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, essai C10					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$	--	1460	--	--
PO_4	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	133	15	118	89
P total	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	134	25	110	82
Lisier tamisé de la pouponnière (âgé); $i = 250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, essai C12					
Dosage théorique de fer	$\text{mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$	--	2080	--	--
PO_4	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	200	0.03	200	99.99
P total	$\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	241	0.42	241	99.8

Tableau 4.9 Essais en continu – Rapport entre le dosage de fer et l'enlèvement de PO_4 et de P total

Conditions décrites au Tableau 4.8

Effluent	Essai	Dosage théorique de fer / ΔPO_4 (mg Fe / mg P)	Dosage théorique de fer / $\Delta \text{P total}$ (mg Fe / mg P)
Surnageant de fosse	C6	14.8	15.0
Effluent du <i>FLAIR</i> frais	C9	45	25
Effluent du <i>FLAIR</i> âgé	C10	12.4	13.3
Lisier tamisé de la pouponnière (âgé)	C12	10.4	8.6

4.3.3. Synthèse des essais en continu

En résumé, quelques essais d'électrocoagulation avec électroflottation en continu ont permis avant tout de confirmer que ce traitement peut produire des résultats épuratoires intéressants (de 60 à 99.9 % d'enlèvement du P total et de 89 à 99.9 % d'enlèvement de PO_4), et ce, malgré un design et des paramètres d'opération non optimisés.

Le débit du liquide, aux valeurs testées, n'a pas eu d'impact significatif sur l'enlèvement du phosphore total et des orthophosphates, ce qui indique qu'il était suffisamment lent pour éviter le bris des solides et des floes.

La charge injectée, et ainsi le dosage théorique de fer, a par contre amélioré le traitement de façon marquée. Dans l'effluent du tamis-presse (âgé), l'augmentation du dosage théorique de fer de 1000 à 2000 mg Fe·L⁻¹ a fait passer les enlèvements de PO_4 et de P total de 93 à 99.99 % et de 60 à 92 % respectivement.

La nature de l'effluent, y compris son évolution en conditions aérobies ou anaérobies, a encore affecté la performance d'enlèvement de PO_4 et de P total. Le rapport entre la quantité de dosage théorique de fer et l'enlèvement absolu obtenu était de 2 à 4 fois

supérieur pour l'effluent frais du *FLAIR* par rapport aux autres effluents testés. Le meilleur rapport Fe / P a été obtenu avec le surnageant de fosse d'entreposage de lisier (non dilué).

L'efficacité de l'électroflottation comme moyen de séparation des solides n'a pas été quantifiée par des essais comparatifs sans ce montage. Toutefois, l'épaisseur et la charge en solides des écumes observées au cours des essais permettent d'estimer qu'une portion non-négligeable des solides pourrait être enlevée par ce moyen. Les effluents frais (n'ayant pas évolué en conditions anaérobies) ont apparu se distinguer des autres effluents en ce que la portion de leurs solides enlevés par électroflottation a semblé plus importante que celle observée avec les autres effluents. Puisque les effluents frais sont aussi ceux qui nécessitent de plus grands dosages de fer avant d'atteindre le seuil d'amorce de la décantation, l'évaluation du procédé d'électroflottation comme complément de l'électrocoagulation serait une avenue intéressante à explorer.

4.4. Synthèse des résultats expérimentaux

Cette section présente d'abord un rappel des conclusions des trois sections de résultats avant de proposer une synthèse des éléments importants et une discussion de possibilités d'application, d'optimisation et de développement de l'électrocoagulation en fonction des effluents testés.

4.4.1. Influence des paramètres de conception et d'opération de l'électrocoagulation

Enlèvement des orthophosphates

Le pH est le paramètre ayant eu le plus d'incidence sur l'enlèvement des orthophosphates dans les effluents synthétiques. Le pH optimal pour l'enlèvement s'est situé autour de 8.5. La diminution de l'efficacité d'enlèvement de PO_4 , parfois accompagnée de relargage, est possiblement engendrée par la compétition de réactions impliquant OH^- à pH plus élevé. La concentration résiduelle de PO_4 en fin d'essai a été plus faible lorsque le pH final se rapprochait de 8.5.

La densité de courant, aux valeurs testées, n'a pas affecté l'enlèvement initial d'orthophosphates dans les effluents synthétiques et réels, l'enlèvement étant plutôt lié à la charge injectée. La densité de courant a plutôt affecté l'évolution du pH en fin d'essai, dans des effluents synthétiques, et a ainsi contribué à un relargage de PO_4 à densités de courant élevées. Cet effet n'a pas été observé dans un effluent réel en raison du pouvoir tampon des matières dissoutes en présence.

La dissolution anodique du fer a été confirmée comme réaction électrochimique largement majoritaire par l'absence de variation de l'enlèvement de PO_4 en fonction de la surtension appliquée (la densité de courant), ce qui concorde avec les résultats rapportés ailleurs. Des réactions anodiques compétitrices telles que l'oxydation de l'eau ou des matières dissoutes auraient ainsi peu d'envergure.

L'aération menant à l'oxydation d'une portion de Fe^{II} en Fe^{III} a affecté l'enlèvement des orthophosphates vers la fin des essais, lorsque le pH était plus élevé, dans des effluents synthétiques et réels. Cet enlèvement accru pourrait résulter à la fois de l'adsorption de PO_4 sur les hydroxydes de Fe^{3+} mais également de l'effet de stabilisation du pH qui a été observé.

La composition des effluents synthétiques a eu un impact sur l'enlèvement de PO_4 . Lorsque des ions Ca^{2+} étaient présents, l'efficacité d'enlèvement a été améliorée probablement par la précipitation de sels de phosphate de calcium liée à la montée du pH. Ceci pourrait être un des mécanismes en jeu dans les effluents réels. L'effet de HCO_3^- n'a pas pu être déterminé avec certitude mais il est possible que la complexation des ions métalliques ait contribué à une diminution de l'efficacité d'enlèvement de PO_4 . Enfin, la présence de Cl^- a amélioré la dissolution anodique du fer, ce qui a renforcé l'enlèvement de PO_4 .

La nature de l'effluent réel a affecté le dosage de fer proportionnel nécessaire pour l'adsorption des orthophosphates, bien que ce processus se soit néanmoins déroulé efficacement dans tous les effluents testés. Malgré sa charge moins importante que le lisier tamisé, l'effluent du *FLAIR* a nécessité le plus grand dosage proportionnel de fer. Cela pourrait être lié à la présence de molécules organiques et d'alcalinité carbonique pouvant complexer Fe^{2+} .

La variation de la surface volumique des électrodes n'a pas eu d'impact observable sur l'enlèvement des orthophosphates d'un effluent réel. Le transport de masse des ions ferreux dans la solution serait alors suffisant pour ne pas restreindre le taux de réaction.

Enfin, des conditions turbulentes engendrées par le régime de pompage des liquides ont nui à l'enlèvement des orthophosphates, probablement en libérant des matières exerçant une demande en coagulant et des ions PO_4 supplémentaires abrités au sein des particules.

Enlèvement du phosphore particulaire

Une décantation efficace des solides en suspension, y compris les floccs métalliques, est nécessaire pour l'enlèvement du phosphore particulaire et des orthophosphates précipités. Les mesures de la DCO ne permettraient pas l'évaluation juste de l'enlèvement de la matière organique puisque la présence résiduelle d'ions ferreux dans le liquide fausse les résultats. Puisque les mesures de phosphore total et de DCO ont affiché des comportements semblables notamment en ce qui a trait à l'amorce de la décantation des solides, le phosphore total a été choisi comme paramètre indicateur de l'efficacité de la coagulation-floculation.

Le dosage de fer nécessaire pour amorcer la décantation des solides a varié significativement en fonction de la nature de l'effluent réel, en particulier de sa charge totale en matières qui doivent être neutralisées et piégées par le coagulant.

La diminution de la turbulence dans le régime de circulation du liquide a contribué à une amélioration notable de l'efficacité de décantation des solides et ainsi de P total.

4.4.2. Tests complémentaires

Jar tests

Les réactions d'adsorption / précipitation de PO_4 par le sel FeCl_3 se sont majoritairement produites au cours de la première minute de traitement.

Des dosages proportionnels de fer (Fe^{II} et Fe^{III}) du même ordre ont été nécessaires dans les *jar tests* et les essais d'électrocoagulation pour enlever les orthophosphates dans des effluents synthétique et réel.

Fe^{III} a produit un enlèvement de PO_4 légèrement supérieur à celui obtenu avec Fe^{II} dans un effluent réel, et égal dans un effluent synthétique. Cette différence pourrait

être due aux mécanismes de coagulation-floculation de Fe^{III} qui pourraient le rendre moins susceptible à la complexation par la matière organique présente.

L'augmentation du pH de 7.5 à 10.0 a mené à des résiduels d'orthophosphates plus élevées dans des effluents synthétiques traités avec FeCl_2 et FeCl_3 . Le même phénomène a été observé avec Fe^{III} dans un effluent réel, quoique avec moins d'amplitude en raison probablement des matières complexantes dans le liquide. Une relation claire entre le pH et l'enlèvement de PO_4 par FeCl_2 dans le même effluent réel n'a pas pu être établie mais serait probablement semblable en forme à celle obtenue avec les effluents synthétiques.

Le brassage turbulent d'un effluent réel, comme dans les essais d'électrocoagulation, a augmenté la quantité d'orthophosphates résiduels suite au traitement par FeCl_3 . Le surplus de PO_4 en conditions turbulentes a néanmoins été enlevé lorsque le dosage de fer était suffisamment élevé.

L'augmentation de la température de 5 à 35 °C a engendré une hausse de la concentration résiduelle d'orthophosphates de l'ordre de 1 mg $\text{P}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un effluent synthétique en raison probablement de la solubilité augmentée des précipités. La même relation n'a pas été établie pour un effluent réel mais pourrait faire partie des éléments d'optimisation du procédé.

Enfin, l'augmentation du pH a amélioré l'efficacité de décantation des solides d'un effluent réel en présence de FeCl_2 et d'un floculant organique, quoique l'effet de ce paramètre sur la décantation en électrocoagulation serait à confirmer.

Potentiel zêta

L'augmentation du pH, en l'absence de coagulant, a fait diminuer le potentiel zêta moyen des particules dans deux effluents réels, ce qui est attendu étant donné la présence accrue de OH^- aux pH plus élevés.

L'injection de Fe^{3+} , à pH faible, affecte le potentiel zêta des particules de façon plus importante que Fe^{2+} . Des dosages de FeCl_2 d'un ordre de grandeur supérieur à ceux

de FeCl_3 seraient nécessaires pour la neutralisation des charges en raison de la plus grande charge positive de Fe^{3+} . Toutefois, à des pH supérieurs à 7, l'hydrolyse rapide de Fe^{3+} fait en sorte que le potentiel zêta chute substantiellement et se rapproche de celui obtenu avec Fe^{2+} . À des pH favorisant l'hydrolyse des coagulants, des dosages plus importants seraient ainsi nécessaires pour neutraliser le potentiel zêta. Ce paramètre jouerait toutefois un rôle moins important dans cette situation puisque la coagulation-floculation y serait également régie par le mécanisme de piégeage par les hydroxydes métalliques.

4.4.3. Essais en continu avec électroflottation

Les essais d'électrocoagulation en continu avec électroflottation ont confirmé, sans optimisation poussée, la performance épuratoire du procédé suite à un passage unique de l'effluent dans le réacteur a atteint 60 à 99.9 % d'enlèvement du P total (résiduels de 0.4 à 66 $\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$) et de 89 à 99.9 % d'enlèvement de PO_4 (résiduels de 0.03 à 15 $\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$).

Aux faibles débits de liquide testés, les enlèvements de phosphore total et d'orthophosphates ont été semblables, ce qui indique que le régime d'écoulement était suffisamment calme pour éviter le bris des solides et des floccs.

La charge injectée, et ainsi le dosage théorique de fer, a amélioré le traitement d'un effluent réel de façon marquée. La nature de l'effluent, y compris son évolution en conditions aérobies ou anaérobies, a également affecté la performance d'enlèvement de PO_4 et de P total. Le rapport entre le dosage théorique de fer et l'enlèvement absolu de ces paramètres était de 2 à 4 fois supérieur pour l'effluent frais du *FLAIR* par rapport aux autres effluents testés. Le meilleur rapport a été obtenu en traitant le surnageant de fosse d'entreposage de lisier.

L'efficacité de séparation des solides par électroflottation n'a pas pu être quantifiée. Toutefois, les observations visuelles ont permis de déceler l'enlèvement d'une portion

non-négligeable des solides. Ici encore, les effluents frais (n'ayant pas vieilli en conditions anaérobies) ont apparus se distinguer des autres effluents puisque la portion de leurs solides enlevés par électroflottation est apparue plus importante que celle observée avec les autres effluents.

4.4.4. Résumé et discussion des phénomènes importants

Le pH a eu un impact sur l'enlèvement des orthophosphates, en électrocoagulation comme en *jar tests*, dans des effluents synthétiques et des effluents réels. Il pourrait également affecter l'efficacité de décantation des solides et donc l'enlèvement du phosphore particulaire. De plus, le pH – sa valeur initiale, son évolution au cours de l'électrocoagulation et sa valeur finale – est lié à d'autres phénomènes : la densité de courant d'électrocoagulation, l'hydrolyse du fer et la neutralisation des charges. Il apparaît donc comme un paramètre jouant un rôle important dans la performance du procédé. Par conséquent, il serait intéressant de poursuivre l'étude de ce paramètre pour déterminer 1) si des améliorations de traitement, notamment en ce qui a trait à la décantation des solides avec différents effluents, peuvent être obtenues par un ajustement de pH à différents stades du procédé; et 2) si de telles avenues sont intéressantes d'un point de vue technico-économique en raison d'éventuelles économies d'énergie d'électrocoagulation (dosage de fer) ou de nouvelles applications et chaînes de traitement envisageables.

Puisque la turbulence du régime hydraulique a affecté l'efficacité de décantation des solides de façon marquée, en plus de nuire à l'enlèvement des orthophosphates par le bris des particules, un écoulement peu turbulent sera à favoriser dans les designs futurs.

L'augmentation de la densité de courant (donc de la surtension appliquée) n'a pas affecté l'enlèvement initial de PO_4 , ce qui semble indiquer la dissolution anodique du fer – qui mène aux réactions d'enlèvement de PO_4 – est largement majoritaire aux densités testées puisqu'elle n'est pas affectée par des changements d'envergure de possibles

réactions électrochimiques compétitrices. Quant à l'enlèvement des solides et du phosphore total, l'effet de variation de la densité de courant n'a toutefois pas été évalué. Étant donné les effets du champ électrique sur la coagulation-floculation des particules rapportés par d'autres chercheurs – déstabilisation ou stabilisation, selon l'effluent et les conditions – il serait intéressant d'étudier cet élément afin de déterminer si une amélioration de la performance épuratoire peut être obtenue par ce moyen. Par ailleurs, bien que les dosages de fer pour l'enlèvement de PO_4 sont apparus semblables en *jar tests* et en essais d'électrocoagulation pour deux effluents testés, cette comparaison n'a pas été faite pour l'enlèvement des solides et du phosphore total. Ceci pourrait être un deuxième moyen, en plus de l'étude de la densité de courant, de vérifier si le champ électrique affecte la coagulation-floculation des solides.

L'aération des effluents pour la conversion de Fe^{II} en Fe^{III} a amélioré l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et réels en électrocoagulation et en *jar tests*, possiblement en raison de l'adsorption de PO_4 sur les hydroxydes de Fe^{III} et de la stabilisation du pH observée. De plus, il est envisageable qu'une amélioration de l'efficacité de décantation des solides par l'aération pourrait également être possible en raison d'autres particularités de comportement de Fe^{III} , bien que cette possibilité serait à confirmer par d'autres recherches. En effet, les réactions rapides d'hydrolyse de Fe^{3+} fournissent des floccs capables de piéger les matières en suspension et font en sorte que le fer ne persiste pas dans la phase dissoute, ce qui évite la précipitation d'hydroxydes de fer après la fin du traitement et pourrait rendre Fe^{III} moins susceptible à la complexation par les matières dissoutes de l'effluent. L'effet plus prononcé de Fe^{III} sur le potentiel zêta des particules pourrait être également un élément contribuant à améliorer la décantation des solides. Pour ces raisons, l'aération des effluents apparaît comme une piste de développement intéressante et, surtout, facilement réalisable.

Les dosages de Fe^{II} nécessaires en électrocoagulation pour l'enlèvement des orthophosphates étaient intimement liés à la nature et la composition du liquide traité et seraient ainsi à optimiser selon l'effluent. Pour PO_4 , la charge de l'effluent mais surtout les caractéristiques engendrées par des processus biologiques aérobies, tel que dans l'effluent frais du *FLAIR*, ont nui à la performance d'un point de vue de l'efficacité énergétique en faisant augmenter le dosage proportionnel de fer nécessaire pour

effectuer l'enlèvement de PO_4 . Dans le cas de l'effluent du *FLAIR*, la complexation possible de Fe^{2+} par des molécules organiques et l'alcalinité carbonique produits en conditions aérobies pourrait être en cause. Néanmoins, à dosages de fer suffisants, les performances de l'électrocoagulation pour l'enlèvement des orthophosphates ont été excellentes, la concentration résiduelle de PO_4 étant généralement de l'ordre de $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ ou moins.

Pour ce qui est de l'enlèvement de la matière organique et des matières en suspension, y compris le phosphore total (P particulaire et PO_4 précipité ou adsorbé), la performance du procédé a également varié selon la nature de l'effluent. Dans ce cas, c'est surtout la charge totale de l'effluent qui a affecté l'efficacité de coagulation-floculation, probablement en raison de la quantité de matières à neutraliser et piéger par le fer. Pour le traitement de l'effluent du *FLAIR* frais, qui était le but principal du projet, la concentration résiduelle de P total a néanmoins atteint un seuil de l'ordre de 5 à $10 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ et cette performance pourrait être optimisée davantage. Pour le surnageant de fosse d'entreposage de lisier, l'efficacité d'enlèvement par rapport au dosage de fer injecté a été le meilleur lors d'essais en continu, bien que le dosage aurait à être optimisé afin d'obtenir un résiduel de phosphore plus faible. Quant au lisier tamisé frais, la décantation des solides n'a pas été observée aux conditions testées.

Il faut noter que bien que la mesure de la DCO n'a pas permis d'évaluer l'enlèvement de la matière organique en raison de la présence d'ions ferreux en solution, l'enlèvement du phosphore total a été considéré comme indicateur de l'efficacité de la coagulation-floculation. Les résultats obtenus quant à ce paramètre permettent de supposer qu'une part non-négligeable de la matière organique a été coagulée et enlevée par décantation des floccs produits. À l'avenir, les analyses de la turbidité, de la couleur et du carbone organique total pourraient être employées pour permettre une meilleure évaluation de ce phénomène. De plus, afin d'évaluer si un phénomène de dégradation électrolytique des matières se produit parallèlement à l'électrocoagulation, la comparaison avec la coagulation chimique, en présence et en l'absence d'un champ électrique, pourrait également être réalisée en utilisant l'analyse par spectroscopie infrarouge pour évaluer la dégradation des molécules organiques (Tsai et al., 1997).

Pour les deux paramètres considérés (PO_4 et solides en suspension), le traitement pourrait possiblement bénéficier d'une conversion de Fe^{II} en Fe^{III} par aération en raison des bénéfices envisageables décrits ci-dessus. De plus, puisqu'il est apparu que la séparation des solides par électroflottation était plus efficace avec des effluents frais (lisier tamisé et effluent du *FLAIR*), l'évaluation de ce procédé complémentaire ainsi que la flottation par air dissous pourrait être considérée afin de déterminer si ces techniques permettraient un enlèvement plus complet des solides, à la fois par le phénomène de flottation que par l'aération des liquides qu'elles engendreraient.

En résumé, à la lumière des résultats obtenus il apparaît que le traitement d'électrocoagulation tel que réalisé au cours de ce projet (montage et conditions employés) a un potentiel intéressant pour le traitement (PO_4 , MES) de l'effluent du *FLAIR*, en raison de sa faible charge, et probablement pour le traitement des lisiers entreposés en fosse, en raison de leurs caractéristiques liées aux processus biologiques anaérobies. Toutefois, l'application de l'électrocoagulation pour le traitement de ces effluents pourrait toutefois bénéficier d'améliorations ou d'optimisation des paramètres tels que ceux décrits ci-dessus (aération, champ électrique, flottation, pH, régime hydraulique).

D'autres possibilités de développement de l'électrocoagulation, ayant trait à la nature du procédé ainsi que les conditions d'opération employées, pourraient également être explorées afin d'améliorer sa performance et possiblement mener au traitement efficace du lisier tamisé. Quelques exemples de pistes de développement sont :

- l'utilisation de courants pulsés afin d'obtenir des champs électriques de plus grande intensité, modifier la dynamique de floculation des solides dans le temps et prévenir l'entartrage des électrodes tout en minimisant les dépenses énergétiques nécessaires pour produire des champs électriques de grande intensité (Khalturina et al., 1985);
- l'application de champs magnétiques pendant l'électrocoagulation afin de mettre à profit la susceptibilité magnétique des floccs de fer (Tsouris et al., 2001) pour renforcer les mécanismes de floculation;

- l'utilisation d'électrodes de matériaux différents – dont des électrodes inertes ou des électrodes de cuivre – à même le réacteur d'électrocoagulation ou dans un réacteur séparé en amont afin de favoriser l'oxydation de la matière organique et ainsi modifier les propriétés du lisier pour permettre éventuellement un meilleur traitement par électrocoagulation;
- la mise en séquence de réacteurs afin d'effectuer séparément un prétraitement et un polissage des effluents. Par exemple, ce séquençage pourrait mettre à profit l'électrocoagulation-flottation pour un enlèvement brut des solides avant la phase de polissage, d'une éventuelle électrooxydation en prétraitement tel que mentionné au point précédent, ou encore un ajustement intermédiaire du pH (en aval du premier traitement) moins coûteux (moins de pouvoir tampon dans le liquide) permettant éventuellement un traitement de polissage plus complet.

Chapitre 5 - Conclusions et recommandations

Ce chapitre présentera d'abord un rappel du contexte et des objectifs du projet avant de résumer les conclusions tirées des résultats expérimentaux et les recommandations résultant de celles-ci.

5.1. Rappel du contexte du projet

En raison des problématiques environnementales et sociales associées à l'épandage du lisier de porc sur les champs agricoles, le développement et la commercialisation de solutions de traitement permettant la valorisation des composantes du lisier ainsi que le rejet de la fraction liquide au cours d'eau, ou sa réutilisation dans la ferme, ont été entrepris par la compagnie Envirogain. Dans le but de poursuivre les travaux antérieurs de développement de l'électrocoagulation comme technologie de polissage suite au traitement biologique du lisier ou comme traitement inséré à d'autres endroits de la chaîne de traitement, le présent projet de maîtrise a été réalisé.

5.1.1. Hypothèses

L'hypothèse principale du projet était la suivante : que l'électroépuration peut s'intégrer dans une chaîne de traitement du lisier de porc et permet un enlèvement efficace du phosphore, des MES et de la DCO. L'efficacité de cet enlèvement serait déterminée qualitativement sur une base économique dans le contexte de réglementation et de développement des technologies pour le traitement du lisier de porc au Québec.

De cette hypothèse principale découlait les hypothèses scientifiques suivantes :

- qu'avec le fer dissous électrochimiquement, les orthophosphates présents dans le liquide à traiter peuvent former des précipités et des produits d'adsorption stables, ce qui permet leur séparation du liquide sous forme solide.
- que la matière organique et inorganique sous formes dissoute, colloïdale et solide peut être efficacement déstabilisée par l'injection d'ions ferreux, ce qui permet la coagulation-floculation de cette matière et sa séparation du liquide.
- que les solides formés par précipitation et par coagulation-floculation peuvent être séparés efficacement par décantation et flottation.

5.1.2. Objectifs

Les séries expérimentales ont été réalisées selon les objectifs du projet :

1. Évaluer l'impact de certains paramètres sur : a) l'efficacité d'enlèvement des orthophosphates et b) l'efficacité de la décantation des solides permettant l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES. Cette évaluation serait réalisée par l'entremise d'essais d'électroépuration en mode cuvée et d'études complémentaires de laboratoire sur des effluents synthétiques et des effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement, y compris des essais pilotes sur site au CEPP de Saint-Anselme. Les paramètres étaient les suivants :
 - les paramètres de conception du réacteur (distance inter-électrodes, rapport entre la surface des électrodes et le volume du réacteur, régime hydraulique) ;
 - les paramètres d'opération du réacteur (densité de courant, dosage de fer, aération, ajouts de produits chimiques) ;
 - la composition chimique du liquide (pH, sels, concentration initiale d'orthophosphates, présence et nature d'autres constituants de l'effluent) ;
2. Évaluer la performance de l'électrocoagulation avec l'électroflottation en continu pour l'enlèvement du phosphore total, de la DCO et des MES d'effluents réels échantillonnés à différentes étapes de la chaîne de traitement.

5.2. Conclusions

Les conclusions scientifiques principales du projet sont les suivantes :

1. Le pH est un paramètre jouant un rôle important dans l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et des effluents réels. Le pH optimal pour l'enlèvement se situerait dans la fourchette 8.0 à 8.7. Le pH a également affecté l'efficacité de décantation des solides et donc l'enlèvement du phosphore particulaire dans certains essais. Enfin, sa valeur initiale, son évolution au cours de l'électrocoagulation et sa valeur finale sont affectés par la densité de courant d'électrocoagulation et ont un impact sur le taux d'hydrolyse du fer et la neutralisation des charges des particules : plus le pH augmente, plus les réactions d'hydrolyse sont rapides et plus le potentiel zêta des particules est négatif.
2. Un régime hydraulique turbulent a défavorisé la floculation-décantation des solides de façon marquée, en plus de nuire à l'enlèvement des orthophosphates par le bris des particules.
3. La densité de courant – donc la surtension appliquée – n'a pas affecté l'efficacité d'enlèvement initiale de PO_4 mais a joué un rôle dans l'évolution du pH, ce qui a mené à des enlèvements de PO_4 moins complets à hautes densités dans certains essais. Puisque l'enlèvement initial de PO_4 n'a pas été affecté par les variations de surtensions appliquées, cela indique que la dissolution anodique du fer – qui mène aux réactions d'enlèvement de PO_4 – est largement majoritaire et peu affectée par d'éventuelles réactions électrochimiques compétitrices (électrolyse de l'eau et des matières dissoutes).
4. Les dosages proportionnels de fer nécessaires pour l'enlèvement de PO_4 ont été semblables en *jar tests* et en essais d'électrocoagulation. Par ailleurs, les essais d'électrocoagulation ont permis de constater que les dosages de Fe^{II} nécessaires pour l'enlèvement de PO_4 étaient intimement liés à la nature et la composition du liquide traité et seraient ainsi à optimiser selon l'effluent. La charge de l'effluent mais surtout les caractéristiques engendrées par des processus biologiques aérobies, tel que dans l'effluent du *FLAIR*, ont fait augmenter le dosage proportionnel de fer

nécessaire pour effectuer l'enlèvement de PO_4 . Pour l'effluent du *FLAIR*, la complexation possible de Fe^{2+} par des molécules organiques et l'alcalinité carbonique produits en conditions aérobies pourrait être en cause. Néanmoins, à dosages de fer suffisants, la performance de l'électrocoagulation pour l'enlèvement des orthophosphates a été excellente, la concentration résiduelle de PO_4 pouvant atteindre $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ ou moins.

5. Les dosages de fer nécessaires pour effectuer l'enlèvement par décantation des matières en suspension, y compris le phosphore total, ont également varié selon l'effluent. Dans ce cas, la charge totale de l'effluent a affecté l'efficacité de coagulation-floculation en raison probablement de la quantité de matières devant être neutralisées et piégées par le fer. Pour le traitement de l'effluent du *FLAIR*, la concentration résiduelle de P total a atteint un seuil de l'ordre de 5 à $10 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ et cette performance pourrait être davantage optimisée. Avec d'autres effluents, un enlèvement de 60 à 99 % du phosphore total, qui pourrait également être optimisé, a parfois réussi à abaisser la concentration jusqu'à $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$. Le meilleur rapport entre le dosage de fer et l'enlèvement du phosphore total a été obtenu avec le surnageant de fosse d'entreposage de lisier, bien que le dosage aurait à être optimisé afin d'obtenir un résiduel de phosphore plus faible. Quant au lisier tamisé frais, la décantation des solides n'a pas été obtenue aux conditions testées.
6. L'enlèvement de la matière organique n'a pas pu être évaluée de façon quantitative par les mesures de DCO en raison de la présence d'ions ferreux en solution. Toutefois, les mesures du phosphore total qui donnaient une indication de l'efficacité de coagulation-floculation permettent d'avancer qu'une part non-négligeable de cette matière organique a été coagulée et enlevée par décantation des floccs produits.
7. Bien que la séparation des solides par électroflottation n'a pas été évaluée de façon quantitative, il est apparu qu'une portion mineure – mais non-négligeable dans certains cas – des solides pouvait être enlevée par ce moyen. L'effluent du *FLAIR* et le lisier tamisé – des effluents n'ayant pas évolué en conditions anaérobies – ont semblé mieux se prêter à cette technique de séparation.

8. L'aération des effluents pour la conversion de Fe^{II} en Fe^{III} a amélioré l'enlèvement des orthophosphates dans des effluents synthétiques et réels, possiblement en raison de l'adsorption de PO_4 sur les hydroxydes de Fe^{III} et de la stabilisation du pH observée en électrocoagulation. De plus, dans des effluents réels, la coagulation par Fe^{III} est possiblement moins affectée par la présence de matière organique complexante. D'autres différences de comportement observées entre Fe^{II} et Fe^{III} sont : i) Fe^{II} peut persister en solution après le traitement et ainsi mener à la formation de précipités fins dans l'eau traitée après la décantation initiale des solides; ii) Fe^{III} a un pouvoir supérieur de neutralisation des charges négatives des particules ce qui pourrait possiblement mener à l'amélioration de la décantation des solides.

À la lumière des résultats obtenus, il apparaît que le traitement d'électrocoagulation tel que réalisé au cours de ce projet (montage et conditions employés) a un potentiel intéressant pour le traitement de l'effluent du *FLAIR*, en raison de sa faible charge, et probablement pour le traitement des lisiers entreposés en fosse, en raison de leur caractéristiques liées aux processus biologiques anaérobies.

Bien que l'application de l'électrocoagulation pour le traitement de ces effluents pourrait bénéficier d'optimisation de paramètres de conception et d'opération, selon les recommandations décrites ci-après, les hypothèses scientifiques du projet semblent confirmées :

- le fer dissous électrochimiquement a formé des produits de précipitation ou d'adsorption stables avec les orthophosphates présents dans le liquide à traiter, ce qui a permis leur séparation du liquide sous forme solide;
- la matière dissoute, colloïdale et solide a, selon l'effluent, été efficacement déstabilisée par l'injection d'ions ferreux qui ont permis la coagulation-floculation de cette matière;
- selon l'effluent, les solides ainsi formés par précipitation et par coagulation-floculation ont été séparés efficacement par décantation.

Ainsi, l'hypothèse principale du projet – que l'électroépuration peut s'intégrer dans une chaîne de traitement du lisier de porc et permet un enlèvement efficace du phosphore, des MES et de la DCO – serait également confirmée.

5.3. Recommandations

Les recommandations présentées ici sont de deux ordres : 1) des recommandations d'optimisation et des travaux futurs visant à améliorer et optimiser le procédé d'électrocoagulation tel quel et avec l'électroflottation en complément; 2) des possibilités de développement de procédés modifiés pour permettre l'amélioration du traitement et l'application sur les effluents à plus forte charge (e.g. le lisier tamisé).

5.3.1. Recommandations et travaux futurs pour l'optimisation de l'électrocoagulation

1. Maintenir un écoulement peu turbulent du liquide afin d'éviter le bris des particules présentes et faciliter la floculation-décantation des solides.
2. Poursuivre l'étude du pH pour déterminer i) si des améliorations de traitement, notamment en ce qui à trait à la décantation des solides avec différents effluents, peuvent être obtenues par un ajustement de pH à différents stades du procédé; et ii) si de telles avenues sont intéressantes d'un point de vue technico-économique en raison d'éventuelles économies d'énergie d'électrocoagulation (dosage de fer) ou de nouvelles applications (types d'effluent ou élimination d'étapes de traitement).
3. Étudier l'effet du champ électrique sur la coagulation-floculation des particules à la fois par des essais d'électrocoagulation comparatifs mais également en comparant les efficacités de décantation obtenues avec celles d'essais sans courant où le coagulant est remplacé par des sels métalliques.
4. Étudier l'efficacité de l'enlèvement de la matière organique par électrocoagulation, à l'aide des paramètres de turbidité, de couleur et de carbone organique total. De plus, afin d'évaluer si la dégradation électrolytique des matières est également en cause dans cet enlèvement, la comparaison avec la coagulation chimique, en présence et en l'absence d'un champ électrique, pourrait également être réalisée en utilisant l'analyse par spectroscopie infrarouge pour évaluer la dégradation des molécules organiques.

5. Poursuivre la comparaison de Fe^{II} en Fe^{III} , en *jar tests* comme en essais d'électrocoagulation avec aération, pour évaluer l'impact de Fe^{III} sur la coagulation-floculation-décantation ainsi que pour confirmer son rôle dans l'amélioration de l'enlèvement des orthophosphates.
6. Réaliser l'évaluation technico-économique de la flottation - électroflottation ou flottation par air dissous – comme moyen de séparation des solides afin de préciser les applications où elle aurait un meilleur potentiel ainsi que pour déterminer si elle permettrait la diminution du dosage de fer nécessaire pour la séparation des solides.

5.3.2. Possibilités de développement de procédés modifiés

Étant donné la panoplie de variantes de l'électroépuration disponibles ou en développement, la liste de recommandations ci-dessous, qui a fait l'objet d'explications plus détaillées à la section 4.4.4., ne se prétend pas exhaustive. Toutefois, quelques techniques ou modifications – qui demeurent dans le domaine de l'électrochimie et qui s'inscrivent dans un contexte de développement et de commercialisation semblable à celui de ce projet – sont proposées en raison de leur potentiel à répondre à certaines limitations de performance de l'électrocoagulation observées pour le traitement du lisier tamisé, et d'effluents chargés en général. Elles sont :

- l'utilisation de courants électriques pulsés afin de modifier la dynamique de floculation des solides et prévenir l'entartrage des électrodes tout en minimisant les dépenses énergétiques;
- l'application de champs magnétiques pendant l'électrocoagulation afin de mettre à profit la susceptibilité magnétique des floes de fer pour renforcer les mécanismes de floculation;
- l'utilisation d'électrodes de matériaux différents afin de favoriser l'oxydation de la matière organique et ainsi modifier les propriétés de l'effluent pour permettre éventuellement une meilleure efficacité de traitement par l'électrocoagulation;

- la mise en séquence de réacteurs d'électroépuration pour permettre un prétraitement et un polissage des effluents afin de cibler séparément les différents objectifs de traitement et ainsi optimiser la performance et les considérations opérationnelles en fonction de ceux-ci. Ces séquences pourraient combiner des réacteurs d'électrocoagulation ou pourraient mettre à profit différentes techniques (électrocoagulation, électroflottation, électrolyse, ajouts de produits chimiques, électromagnétisme, etc.) en fonction des objectifs poursuivis.

Références

AAC (Agriculture et agroalimentaire Canada). 2001. Revue du marché des bestiaux 2001. <http://www.agr.gc.ca/redmeat/01tabl36.xls>.

ANONYME. 2003. Dartmouth College *ChemLab*.
http://www.dartmouth.edu/~chemlab/chem3-5/acid1/full_text/chemistry.html.

BARKLEY, N.P. FARRELL, C.W. GARDNER-CLAYSON, T.W. 1993. « Alternating current electrocoagulation for Superfund site remediation ». *Air and Waste*. 43. 784-789.

BASE, C.F. MESMER, R.E. 1976. *The Hydrolysis of Cations*. New York : John Wiley and Sons. Cités par Jiang et Graham, 1998.

BOZIN, S.A. MIKHAILOV, V.I. 1990. « Two methods of electrochemical coagulation of wastewaters ». *Soviet Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 50-53.
Traduction de l'article parut dans *Elektronnayan Obrabotka Materialov*. 1990. 1. 35-37.

BRIGGS, T.A. 1996. « Dynamic modelling of chemical phosphorus removal in the activated sludge process ». M.Eng. Thesis, McMaster University. Cité par De Haas et al., 2001

BROWN, M.J. LESTER, J.N. 1979. « Metal removal in activated sludge : The role of bacterial extracellular polymers ». *Water Research*. 13. 817-837. Cités par De Haas et al., 2001.

CAMILLERI, C. 1977. « Procédé de traitement physico-chimique par flottation des effluents industriels et urbains ». *Cebedeau*. 405-406. 302-309. Cité par Cansado, 1997.

CAMPBELL, Lorne A. HORTON, A.J. 1972. « Removal of phosphate by alternating current ». *Water and Pollution Control*. Mar. 28-29.

CANSADO, Isabel Pestana Da Paixão. 1997. *Traitement des émulsions par électrocoagulation*. 140 p. Mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal.

CHEN, Xueming. CHEN, Guohua. YUE, Po Lock. 2000. « Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation ». *Separation and Purification Technology*. 19:1-2. 65-76.

COUTURE, J.-N. TRUELLE, M. PERRON, M. 1992. « Situation de la valorisation des engrais de ferme ». *Compte-rendu des conférences présentées au Colloque sur la gestion des fumiers*. Conseil des productions végétales du Québec. 183-201. Cité par Envirogain, 1999.

DE HAAS, D.W. WENTZEL M.C. EKAMA, G.A. 2001. « The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal – Part 6 : Modelling of simultaneous chemical-biological P removal – Review of existing models ». *Water SA*. 27:2. 135-150.

DEPPE, Thomas. BENNDORF, Jürgen. 2002. « Phosphorus reduction in a shallow hypereutrophic reservoir by in-lake dosage of ferrous iron ». *Water Research*. 36. 4525-4534.

DESJARDINS, Raymond. 1997. *Le traitement des eaux*. 2^e éd. Montréal : Éditions de l'École Polytechnique de Montréal. 304 p.

DOBOLYI, E. 1973. « Efficient biological waste-water purification is a precondition for chemical phosphate removal ». *Water Research*. 7. 329-342.

DOBOLYI, E. 1973. « Plant-scale phosphate removal experiments at the Balatonfüred sewage treatment plant ». *Water Research*. 7. 1767-1780.

DOBOLYI, Elemér. 1978. « Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods ». *Water Research*. 12. 1113-1116.

DUKHIN, A.S. OVCHARENKO, F.D. 1989. « Probability of coagulation of disperse particles in a weak electric field ». *Russian Journal of Colloid Science*. 388-393.

Traduction de l'article parut dans *Kolloidnyi Zhurnal*. 1988. 51:3. 451-456.

EDF (Électricité de France). Année inconnue. *Procédé ÉCOLYSE*.

[http://lw8fd.lw8.hotmail.msn.com/cgi-](http://lw8fd.lw8.hotmail.msn.com/cgi-bi...0784.7&start=2225183&len=199621&mfs=2424)

[bi...0784.7&start=2225183&len=199621&mfs=2424](http://lw8fd.lw8.hotmail.msn.com/cgi-bi...0784.7&start=2225183&len=199621&mfs=2424). EDF Industrie.

ELECTROX Inc. Année inconnue. *Electrofloc water treatment system*.

<http://www.electroxinc.com>.

ENVIROGAIN Inc. 1999. *Essais à l'échelle pilote de traitements du lisier de porc à la Ferme porcine Saint-Roch*. Rapport final.

ENVIROGAIN Inc. Année inconnue. *Biofertile*. Brochure commerciale

http://www.agricom.ca/envirogain/uploadPhoto/biofertile/produit/DOC_2.pdf. Consulté

le 2006-02-14.

FISCHER, Vincent Marco. 2001. *In situ electrochemical regeneration of activated carbon*. <http://irs.ub.rug.nl/ppn/228049458>. Consulté le 2006-02-25.

FLYNN, C.M. 1984. « Hydrolysis of inorganic iron (III) salts ». *Chemical Reviews*. 84. 31-41. Cité par Jiang et Graham, 1998.

FPPQ (Fédération des producteurs de porc du Québec). Année inconnue.

<http://www.leporcduquebec.qc.ca/fppq/envir-2.html>. Consulté le 2006-02-14.

FROSSARD, E. MOREL, J.L. KHÖLER, A. 1992. « Phosphorus species and availability in FeSO₄ treated sludges ». *Proceedings of the Second Congress of the European Society for Agronomy*. 408-409. Cités par Wild et al., 1997.

FYTIANOS, K. VOUDRIAS, E. RAIKOS, N. 1998. « Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron ». *Environmental Pollution*. 101. 123-130.

GANGBAZO, G. CLUIS, D. BERNARD, C. 1999. « Connaissance acquises en pollution diffuse agricole au Québec – 1993-1998 : analyse et perspectives ». *Vecteur environnement*. Juil. 36-45.

GAYER, K.H. WOENTNER, L. 1956. « The solubility product of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25° ». *Journal of Physical Chemistry*. 60. p 1569. Cités par Ghassemi et Recht, 1971.

GHASSEMI, Masood. RECHT, Howard L. 1971. *Phosphate precipitation with ferrous iron*. Final report, Project 17010 EKI. U.S. E.P.A Office of Research and Monitoring.

GRIMM, J. BESSARABOV, D. SANDERSON, R. 1998. « Review of electro-assisted methods for water purification ». *Desalination*. 115. 285-294.

GRØTERUD, O. SMOCZYNSKI, L. 1986. « Phosphorus removal from water by means of electrolysis ». *Water Research*. 20:5. 667-669.

GUIRIEC, Brittia. 2000. « Bien choisir son système ». *Porc magazine*. 335. 41-51.

HE, Q.H. LEPPARD, G. PAIGE, C.R. 1996. « Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide ». *Water Research*. 30. 1345-1352. Cités par De Haas et al., 2001

HOLT, Peter K. BARTON, Geoffrey W. WARK, Mary. MITCHELL, Cynthia A. 2002. « A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*. 211. 233-248.

HOSNY, Ashraf Y. 1991. « Electroflotation technique for removing petroleum oil waste ». *Bulletin of Electrochemistry*. 7. 38-40. Cité par Cansado, 1997.

HYDRO-ENHANCEMENTS Inc. Année inconnue. *The Vortex electrocoagulation system*. <http://www.hydro-inc.com/ecunit.htm>.

JIANG, Jia-Qian. GRAHAM, Nigel J.D. 1998. « Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation – A review ». *Water SA*. 24:3. 237-244.

JOFFE, L. KNIEPER, L. 2000. *Industrial Wastewater*. 20. Cités par Mollah et al., 2001.

JÜTTNER, K. GALLA, U. SCHMIEDER, H. 2000. « Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry ». *Electrochimica Acta*. 45. 2575-2594.

KHALTURINA, T.I. PAZENKO, T. Ya. ZOGRAF, G.M. STAFEICHUK, L.V. ALEKSANDROV, A.A. 1985. « Electrical processing of oil-emulsion effluents with an unsymmetrical current waveform ». *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2197-2199. Traduction de l'article parut dans *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1984. 57:10. 2380-2382.

KIENER, Larry V. UHRICH, Kevin D. 1987. « Electrochemical removal of color from dye-laden wastewater ». *Water & Pollution Control Association of South Carolina Fall Conference*. Presented November 2-4, 1987.

KOREN, J.P.F. SYVERSEN, U. 1995. « State-of-the-art electroflocculation ». *Filtration and Separation*. Feb. 153-156.

KWW (Kaspar Wire Works Inc.) 1999. *Kaselco electrocoagulation – Advanced wastewater treatment technology for the next millenium*.
<http://www.kwire.com/watertr.htm>.

LENTE, Gábor. MAGALHÃES, M. Elizabeth A. FÁBIÁN, István. 2000. « Kinetics and mechanism of complex formation reactions in the iron(III) – phosphate ion system at large iron(III) excess. Formation of a tetranuclear complex ». *Inorganic Chemistry*. 39. 1950-1954.

LEUSSING, D.L. KOLTHOFF, I.M. 1953. « The solubility product of ferrous hydroxide and ionization of the aquo-ferrous ion ». *Journal of the American Chemical Society*. 75. p 2376. Cités par Ghassemi et Recht, 1971.

LUEDECKE, C. HERMANOWICZ, S.H. JENKINS, D. 1989. « Precipitation of ferric phosphate in activated sludge : A chemical model and its verification ». *Water Science and Technology*. 21. 325-327.

MAKAROV, V.M. INDEIKIN, E.A. YUSOVA, A.P. SAVITSKAYA, I.V. BABANIN, V.F. VASIL'EV, S.V. DERBENEVA, L.G. 1984. « Practical utilization of sludges containing heavy metal oxides ». *Russian Water Chemistry and Technology*. 46-48. Traduction de l'article parut dans *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1984. 6:1. 35-37.

MAKAROV, V.M. YUSOVA, A.P. BABANIN, V.F. VASIL'EV, S.V. IVANOV, A.V. 1987. « Influence of the pH of electrocoagulation in reactors with iron anodes on the structure of deposits ». *Russian Journal of Applied Chemistry*. 21-25. Traduction de l'article parut dans *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1987. 60:1. 26-30.

MAMERI, N. YEDDOU, A.R. LOUNICI, H. BELHOCINE, D. GRIB, H. BARIOU, B. 1998. « Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes ». *Water Research*. 32:5. 1604-1612.

MAMERI, N. LOUNICI, H. BELHOCINE, D. GRIB, H. PIRON, D.L. YAHIAI, Y. 2001. « Defluoridation of water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes ». *Separation and Purification Technology*. 24. 113-119.

MAPAQ (Ministère de l'agriculture, des pêches et de l'aquaculture du Québec). 2001. *L'activité bioalimentaire au Québec*. 01-0117.
http://www.mapaq.gouv.qc.ca/NR/rdonlyres/407E9B43-8F9F-4E9F-BECB-28BEF1327C26/0/bilan_activite_bioalimentaire.pdf. MAPAQ, Direction de la recherche économique et scientifique.

MARSON, H. W. 1965. « Electrolytic sewage treatment ». *The Engineer*. 4. p 591.
 Cité par Vik et al., 1984.

MATTESON, Michael J. DOBSON, Regina L. GLENN, Robert W. KUKUNOOR, Nagesh S. WAITS, William H.III. CLAYFIELD, Eric J. 1995. « Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 104. 101-109.

METCALF & EDDY Inc. 2003. Revised by TCHOBANOGLIOUS, George. BURTON, Franklin L. STENSEL, H. David. *Wastewater Engineering : Treatment and Reuse*. 4th ed. New York : McGraw-Hill. 1819 p.

MÉTÉOGLLOBE CANADA. 1989. *Conséquence des scénarios de changement climatique sur les infrastructures liées à la production d'hydroélectricité au Québec*. Environnement Canada. 110 p. Cité par Envirogain, 1999.

MILLER, H.C. KNIPE, W. 1965. *Electrochemical treatment of waste water*. Report AWTR-13, U.S. Department of Health, Education and Welfare – Public Health Service. Cités par Onstott et al., 1973.

MILLER, M.H. 1991. « Environmental considerations in land application of animal manure – water pollution ». *Proceedings of the National Workshop on land application of animal manure*. Le conseil de recherches agricoles du Canada. 125-135. Cité par Envirogain, 1999.

MILLS, Donald. 2000. « A new process for electrocoagulation ». *Journal of the American Water Works Association*. 92:6. 34-43.

MOLLAH, M. Yousuf A. SCHENNACH, Jose R. Parga. COCKE, David. L. 2001. « Electrocoagulation (EC) – science and applications ». *Journal of Hazardous Materials*. B84. 29-41.

MUCCI, Alfonso. RICHARD, Louis-Filip. LUCOTTE, Marc. GUIGNARD, Constance. 2000. « The differential geochemical behavior of arsenic and phosphorus in the water column and sediments of the Saguenay Fjord estuary, Canada ». *Aquatic Geochemistry*. 6. 293-324.

NAZARYAN, M.M. ESAULOV, S.M. 1985. « Mathematical modeling of the kinetics of the electroflotation-coagulation process ». *Soviet Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 51-57. Traduction de l'article parut dans *Elektronnayan Obrabotka Materialov*. 1985. 4. 41-45.

ONSTOTT, E.I. GREGORY, William S. ASCE, A.M. THODE, Edward F. HOLMAN, Kermit L. 1973. « Electroprecipitation of phosphate from sewage ». *Journal of the Environmental Division*. Dec. 897-907.

OREN, Y. TOBIAS, H. SOFFER, A. 1983. « Removal of bacteria from water by electroadsorption on porous carbon electrodes ». *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 11. p 347. Cités par Rajeshwar et Ibanez, 1997.

PERSIN, F. RUMEAU, M. 1989. « Le traitement électrochimique des eaux et des effluents ». *Tribune de l'eau*. 82:3. 45-56.

PNPPRC (Pacific Northwest Pollution Prevention Research Center). 1996. *Solids recovery from seafood processing stick water using electrocoagulation*. Final report. 14 p.

POUET, M-F. PERSIN, F. RUMEAU, M. 1992. « Intensive treatment by electrocoagulation – flotation – tangential flow microfiltration in areas of high seasonal population ». *Water Science and Technology*. 25:12. 247-253.

POUET, M.-F. GRASMICK, A. 1995. « Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation ». *Water Science and Technology*. 31:3-4. 275-283.

PRETORIUS, W.A. JOHANNES, W.G. LEMPERT, G.G. 1991. « Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement ». *Water SA*. 17. 133-138.

RAJESHWAR, Krishnan. IBANEZ, Jorge. 1997. *Environmental Electrochemistry*. 1st ed. San Diego : Academic Press. 776 p.

ROBINSON, L.R. 1967. « The effect of organic materials on iron removal from ground water ». *Water and Sewage Works*. 114. p 337. Cité par Ghassemi et Recht, 1971.

SAVADOGO, O. 2000. *Technologies électrochimiques*. Notes du cours 5.369, École Polytechnique de Montréal.

SAVITSKAYA, I.V. MAKAROV, V.M. VASIL'EV, S.V. INDEIKIN, E.A. IVANOV, A.V. YUSOVA, A.P. BABANIN, V.F. 1984. « Investigation of the structure of sediments formed during treatment of wastewaters by electrocoagulation ». *Russian Journal of Applied Chemistry*. 491-495. Traduction de l'article parut dans *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1984. 57:3. 534-539.

SHISHATSKII, Yu.I. FEDOROV, V.A. SERBULOV, Yu.S. 1992. « Mathematical model of the process of treatment of a post-yeast culture medium by electric coagulation ». *Soviet Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 91-92. Traduction de l'article parut dans *Elektronnayan Obrabotka Materialov*. 1992. 2. 73-74.

SIEM, Nelson. 1983. *Contribution à l'étude des séparations hydrocarbure-eau par flottation*. Thèse, Institut national des sciences appliquées de Toulouse. Cité par Cansado, 1997.

SILLEN, L.G. MARTELL, A.E. 1964. « Stability constants of metal-ion complexes ». *Special Publication No. 17 – The Chemical Society*. London : Burlington House. Cités par Ghassemi et Recht, 1971.

SINGER, P.C. STUMM, W. 1969. « Oxygenation of ferrous iron ». *Water Pollution Control Research Series DAST-28*. U.S. Department of the Interior, FWQA. Cités par Ghassemi et Recht, 1971.

STUMM, W. MORGAN, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. New York : John Wiley and Sons Inc.

TSAI, C.T. LIN, S.T. SHUE, Y.C. SU, P.L. 1997. « Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills ». *Water Research*. 31:12. 3073-3081.

TSOURIS, C. DEPAOLI, D.W. SHOR, J.T. HU, M.Z.-C. YING, T.-Y. 2001. « Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 177. 223-233.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1999. *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual*. 815-R-99-012.

<http://www.epa.gov/safewater/mdbp/coaguide.pdf>. Consulté le 2006-03-05. U.S. EPA Office of Water.

VIK, Eileen A. CARLSON, Dale A. EIKUM, Arild S. GJESSING, Egil T. 1984. « Electrocoagulation of potable water ». *Water Research*. 18:11. 1355-1360.

VOITYLOV, V.V. KAKORIN, S.A. TRUSOV, A.A. 1989. « Investigation of electrocoagulation of palygorskite particles in water on the basis of electric-field-induced anisotropy of electrical conductivity of a dispersion ». *Russian Journal of Colloid Science*. 919-926. Traduction de l'article parut dans *Kolloidnyi Zhurnal*. 1988. 6. 1070-1077.

WESTERHOFF, Paul. CHEN, Wen. ESPARZA, Mario. 2001. « Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater ». *Journal of Environmental Quality*. 30. 2037-2046.

WILD, D. KISLIAKOVA, A. SIEGRIST, H. 1997. « Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion ». *Water Research*. 31:9. 2300-2308.

ZETA-METER Inc. Année inconnue. *Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes*. <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>.

ZOLOTUKHIN, I.A. 1989. « A pilot-scale system for treatment of mine water by electrocoagulation-flotation ». *Russian Water Chemistry and Technology*. 66-71. Traduction de l'article parut dans *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1989. 11:2. 147-151.