

ETUDE DE VIABILITÉ D'UN TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES
INDUSTRIELLES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE. UN EXPEMPL REEL

V.Montiel^{*a}, V.García-García^a, J.González-García^a, J.R.Pérez-Mallol^b, G.Sanchez-Cano^b,
A.Aldaz^a

^aDepartamento de Química Física. Universidad de Alicante. Apto. 99. 03080 Alicante (Spain)

* Fax: +34 96 5903537 , E-mail: vicente.montiel@ua.es

^bI.D.Electroquímica. Polígono industrial Plá de la Vallonga. Calle 1. Parcela 166. Nave 7.
03113 Alicante (Spain)

ABSTRACT: Wastewater from a Chemical Company was treated by electrolysis. This liquor presented a high value for CDO (100000 mg L⁻¹). Electrolysis parameters such as pH, temperature, anode material have been optimized. Energetic cost has been determined for all experiments. The results provide pH 11-12 and 75 °C like the optimized values to carry out the treatment. Lead dioxide onto titanium or DSA-O₂ is suitable in this process. The electric costs (due to cell voltage) are closed to 1.0-1.1 kWh/L waste water treated.

Key words: Wastewater treatment, electrolysis, energetic cost, Ti/PbO₂, DSA-O₂.

RESUMÉ: On a traité, à travers l'électrolyse, des eaux résiduaires provenant d'une entreprise. Ces eaux étaient caractérisées par une haute DCO (100000 mg L⁻¹). On a optimisé plusieurs paramètres de fonctionnement du réacteur électrochimique (pH, température, nature de l'anode). Dans toutes les expériences on a déterminé le coût électrique nécessaire pour réaliser le traitement. Les résultats ont indiqué que le pH 11-12 et la température 75°C sont les plus adéquates pour réaliser l'électrolyse. L'anode sera Ti/PbO₂ ou un DSA pour le dégagement de l'oxygène. Les coûts électriques (causés par la chute de potentiel appliquée) sont de l'ordre de 1.0 à 1.1 kWh/L d'eau résiduaire traitée.

Mots clés: traitement d'eau résiduaire, électrolyse, Ti/PbO₂, DSA O₂, coût électriques

1.INTRODUCTION

Traditionnellement l'incinération et l'enterrement (depuis le traitement chimique) ont été les techniques employées pour éliminer les rejets industriels toxiques. L'incinération des rejets organiques peut provoquer des problèmes d'émissions de gaz très toxiques si les conditions de la combustion ne sont pas réellement contrôlées.

Les traitements électrochimiques ont prouvé leur efficacité dans la prévention et la solution des problèmes de contamination. Ses caractéristiques principales sont: a) la versalité, c'est à dire, la possibilité de produire des oxydations et des réductions directes et indirectes; b) l'efficacité énergétique, c'est à dire, on n'a pas besoin d'utiliser une température élevée, le potentiel de cellule appliqué peut-être contrôlé et minimisé; c) le traitement peut être facilement automatisé puisque la courant et le potentiel de cellule sont facilement contrôlés; d) compatibilité avec l'environnement car l'électron est un réactif propre et il n'a pas besoin d'autres réactifs.

Dans la littérature on peut trouver beaucoup d'exemples de traitement électrochimique des eaux résiduaires. Nous pouvons citer le traitement anodique des rejets industriels des usines de production des teintures [1,2], l'électrooxydation de sulfures [3,4], l'électroreduction des produits organiques halogénés [5], l'électroreduction de Cr(VI) [6,7] et de Cd(II) [8].

Le but de notre travail est de réduire le niveau du DCO (demande chimique d'oxygène) d'une eau résiduaire (100000 mg L^{-1}), laquelle est assez élevée, jusqu'à une valeur inférieure à 30000 mg L^{-1} . C'est dans cet intervalle des valeurs de la DCO que le traitement électrochimique est plus compétitif que les autres méthodes puisque le traitement biologique et l'incinération ne sont pas applicables à ces eaux résiduaires (ces traitements ont été essayés par l'entreprise). Le coût de diminution à cette valeur de la DCO (30000 mg L^{-1}) par la méthode électrochimique peut être assez onéreuse. C'est pour cela, il serait plus intéressant de faire la couplage avec un traitement post-électrolytique comme le traitement biologique.

2.EXPERIMENTAL

2.1. Système d'électrolyse

Les électrolyses ont été développées dans un réacteur électrochimique comme celui représenté à la fig. 1. La température est contrôlée avec un échangeur de chaleur mis entre la cuve et le réacteur électrochimique. Le circuit hydraulique est en polypropylène et en verre. Le gaz formé dans le réacteur traverse un flacon laveur contenant une solution 1N NaOH et puis un autre avec 1N HCl. Le réacteur électrochimique employé est représenté à la fig. 2 ; il s'agit d'une cellule d'électrolyse filtre-pressé (UA63.03) dessinée et fabriquée dans notre laboratoire. Les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur ont été indiquées dans des travaux antérieurs [9]. Le réacteur était composé par une anode et une cathode avec une surface unitaire de 63 cm^2 . La distance entre l'anode et la cathode est 3 mm et il n'y a pas de séparateur.

2.2. Electrodes

On a utilisé les anodes suivantes : Titane recouvert par un dépôt de PbO_2 (Ti/ PbO_2) fabriqué par notre groupe de recherche [10-11] ; une cellule a été spécialement dessinée pour le dégagement du chlore (DSACl_2) et pour le dégagement de l'oxygène (DSAO_2). Les électrodes ont été fournies par l'entreprise I.D.Electroquímica S.L. On a aussi effectué des tests avec le titane recouvert d'un dépôt de platine (Ti/Pt) fabriqué par notre groupe de recherche [12]. La cathode était en acier inoxydable AISI 316.

2.3. Réactifs

Les eaux résiduaires employées ont été fournies par l'entreprise XXX S.L. (la discrétion du projet développé ne permet pas d'indiquer le nom réel de l'entreprise). D'ailleurs, nous ne connaissons pas la composition de ces eaux résiduaires ; mais les caractéristiques plus importantes sont les suivantes: DCO = 100000 mg L^{-1} , le pH est compris entre 11-12 et la concentration du chlorure est autour de 50 g L^{-1} .

Pour faire varier le pH des eaux résiduaires jusqu'à une valeur 2-3, on a utilisé l'acide sulfurique de qualité industrielle. Pour maintenir, pendant l'électrolyse, le pH entre 11-12 on a employé NaOH 50% p/p (qualité industrielle)

2.4. Appareillage

Les électrolyses ont été réalisées avec une source de courant ELC mod. AL924A (0-30 V, 0-10 A). Le pH est mesuré avec un pH-mètre CRISON mod. pH2000. La température est mesurée avec une sonde ALPHA-PT100. La pompe employée pour recirculer les eaux résiduaires à travers le réacteur électrochimique, a été le modèle SANISO PMD-311.

2.5. Analyse

Les analyses sur la DCO ont été réalisées avec la prise des échantillons de l'eau résiduaire, lesquelles ont été diluées pour les mesurer avec l'appareil HACH DR/2000. La DBO a été mesurée avec l'appareil HACH modèle 21738.

3. RESULTATS

Nous avons utilisé trois approches possibles pour faire l'étude du traitement électrochimique de la manière plus adéquate:

- a) Electrolyse des eaux résiduaires sans aucun pre-traitement, c'est à dire, DCO=100000 mg L⁻¹ et pH 11-12 (fig 3a)
- b) Electrolyse des eaux résiduaires selon la méthode décrite à la fig. 3b. Il s'agit d'ajouter de l'acide sulfurique à l'eau résiduaire jusqu'à ce que le pH soit compris entre 2-3 pour permettre la précipitation d'une certaine quantité de matière organique; laquelle est filtrée et séparée. L'eau filtrée sera traitée par l'électrolyse.
- c) Electrolyse des eaux résiduaires selon la méthode décrite à la fig. 3c. Le procédé est semblable à l'approche b) ci-dessus, mais l'eau, après l'avoir filtrée à pH 2-3, il faut la traiter avec NaOH 50% pour fixer le pH à une valeur comprise entre 11-12. Ensuite, la solution obtenue est électrolysée.

Les objectifs signalés par l'entreprise XXX S.L. ont été fixés de la manière suivante : la DCO de l'eau traitée doit être inférieure à 30000 mg L⁻¹ et les coûts électriques du traitement (seulement la puissance de courant) doivent être plus faibles que 1,2 kWh/L d'eau résiduaire traitée. C'est pour cette raison que toutes les expériences ont été conçues afin de mesurer la DCO après chaque traitement et aussi de calculer les coûts électriques de l'opération.

Le coût électrique (c'est à dire, l'énergie électrique appliquée entre les deux électrodes et exprimée en kWh/L) est calculé en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante :

$$\text{kWh/L} = \frac{I \int (\text{d.d.p.}) dt}{V}$$

où la d.d.p. est mesurée en Volts, la courant appliquée (I) en Ampères (constante pendant tout le procédé) et le temps (t) en secondes. L'intégral est calculée avec la méthode graphique (d.d.p. vs t). D'ailleurs V est le volume (litres) de l'eau résiduaire dans chaque expérience. Cette d.d.p. appliquée peut être décomposée en trois termes comme il est indiqué à la fig. 4. Ainsi les expériences ont été conçues afin de pouvoir modifier certains paramètres d'électrolyse qui ont influence sur chacun des termes décrits à la fig. 4. Ces paramètres étudiés ont été la densité de courant, la température, le pH et les matériaux d'anode. Nous présentons les résultats obtenus.

3.1. Influence du pH

Le tableau 1 donne les conditions expérimentales des expériences. La charge théorique à circuler est obtenue à travers la Loi de Faraday, en utilisant la valeur du DCO (mg O₂ / L d'eau résiduaire). Nous avons réalisé trois expériences avec les eaux résiduaires décrites à la fig. 3 a, b, c (ces eaux ont été étiquetées comme A, B et C respectivement). Le tableau 2 présente les résultats obtenus. On peut observer que les coûts électriques (kWh/L) sont faibles pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 3 (eaux de type B). Mais cette diminution du coût de 0,1 kWh/L ne compense pas le coût de l'acide sulfurique pour ajuster le pH à une valeur comprise entre 2 et 3. Si nous exprimons le coût de l'acide sulfurique commercial en Espagne en kWh de notre pays, le prix d'un kilogramme de H₂SO₄ serait à peu près de 5 kWh; alors comme il faut 40 g H₂SO₄/L d'eau résiduaire pour avoir un pH compris entre 2 et 3, le coût électrique sera augmenté de 0,2 kWh/L (à cause du coût de l'acide sulfurique). Pour le traitement des eaux de type C, c'est encore plus onéreux puisque dans ce

cas il faudra additionner le coût de NaOH nécessaire pour ajuster le pH des eaux de type B à une valeur comprise entre 11 et 12 (eaux de type C).

Nous pouvons conclure qu'il est approprié d'utiliser les eaux résiduaires fournies par l'entreprise XXX S.L. telles quelles (sans aucun prétraitement). D'ailleurs, quand nous faisons l'électrolyse de cette eau résiduaire (type A), la valeur du pH, pendant le procédé, diminue; ça fait que la d.d.p. appliquée, pour maintenir la courant constante, augmente. Cette augmentation est due à la présence de matière organique précipité à l'anode et ça fait que le coût électrique augmente également. Aussi l'efficacité du procédé d'électrolyse (c'est à dire la diminution de la DCO) descend et la valeur de la DCO à la fin du traitement est plus grande que 40000 ppm. Cette augmentation de la d.d.p. est provoquée pour l'augmentation du potentiel de l'anode. Comme les eaux résiduaires présentent un grand contenu en chlorure, alors si le pH est inférieur à 4, le potentiel de l'anode est fixé par la couple Cl_2/Cl^- ($E^\circ=1,36$ vs ENH) tandis que si la valeur du pH est supérieure à 8, le potentiel est fixé par la couple ClO^-/Cl^- ($E^\circ=0,90$ vs ENH). D'ailleurs, le procédé d'électrolyse est plus efficace s'il existe ClO^- dans la solution que s'il existe Cl_2 . Aussi il faut signaler que Cl_2 peut provoquer des problèmes de dégagement de gaz et la formation importante des produits chlorés.

Ces résultats ont démontré la nécessité de maintenir la valeur du pH entre 11 et 12 pendant tout le procédé afin d'obtenir une grande efficacité (diminution de la valeur de la DCO) et un coût électrique modéré. Nous avons déterminé qu'il faut ajouter 40 g NaOH 50% pour chaque litre d'eau résiduaire (type A) pendant tout le procédé afin de maintenir toujours la valeur du pH entre 11 et 12. Malgré que l'utilisation d'un pH élevé favorise la formation de chlorate par l'oxydation du ClO^- , nous n'avons pas trouvé la présence de ce produit dans les eaux résiduaires à la fin du procédé. Il faut ajouter que c'est important de connaître la présence ou non de ce produit car il peut falsifier la mesure de la DCO. D'ailleurs, il faut signaler qu'on n'a pas observé la formation des trates à la cathode et des produits de polymérisation sur l'anode. Mais il faut dire qu'on s'agit des procédés au niveau laboratoire et on ne peut pas assurer que ça sera le comportement dans l'étude pilote. Respect la DBO de l'eau résiduaire traitée par ce procédé il faut dire que la valeur finale a été comprise entre 10000 et 11000 mg dm^{-3} tandis que la valeur initial était comprise entre 12000 et 13000 mg dm^{-3} . C'est à dire, relativement, l'eau résiduaire traitée a augmenté leur biodegradabilité. La toxicité (TOX) de l'eau traitée a diminué (18000-19000 mg dm^{-3} avant le traitement, et 8-10

mg dm⁻³ après le traitement); on a trouvé la présence du chloroforme à une concentration comprise entre 1 et 2 ppm à la phase aqueuse, cette valeur peut justifier la toxicité trouvée dans l'eau traitée.

3.2. Influence de la densité de courant

Avec les conditions expérimentales montrées dans le tableau 1 et en employant les eaux de type A, on a réalisé une petite étude sur l'influence de la densité de courant sur le coût électrique. Dans toutes les expériences nous avons utilisé la même charge qui correspondait à 100 % de la charge théorique. Le tableau 3 présente les résultats obtenus. Elle contient aussi la surface du réacteur électrochimique (m² de surface électrode) nécessaire pour réaliser le traitement de 10 m³ d'eau résiduaire (donnée fournie par l'entreprise XXX S.L.). La plus petite valeur du coût électrique est obtenue pour une densité de courant de 500 A m⁻² (0,2 kWh/L plus faible qu'à 1500 A m⁻²). Mais cette diminution ne justifie pas l'utilisation d'un réacteur électrochimique de grandes dimensions (280 m²). Nous n'avons pas essayé une densité de courant supérieure à 1500 A m⁻² puisque ça serait nuisible pour le temps de vie de l'anode employée.

3.3. Influence de la température

Si la température du procédé d'électrolyse augmente de 50 °C à 75 °C, le coût électrique descend de 1,10 kWh/L (à 50°C) jusqu'à 1,05 kWh/L (à 75°C). Dans les deux expériences la densité de courant appliquée est 1500 A m⁻². Le coût pour augmenter la température de 50 °C à 75 °C est à peu près 0,03 kWh/L, inférieur à la diminution du coût électrique provoqué par l'augmentation de la température. D'ailleurs on a observé que l'eau résiduaire traitée à 50 °C présente une DCO finale de 26000 mg L⁻¹ tandis que si elle est traitée à 75 °C la DCO finale est 24000. Malgré que la différence de valeur de la DCO à 75°C par rapport à 50°C est faible, il faut dire que cet effet est du probablement à l'augmentation de la vitesse de réaction du Cl⁺ (actif) avec la matière organique. Comninellis et al [13] présentent des résultats semblables quand ils ont étudié l'oxydation du phénol au milieu basique et avec la présence du chlorure. Toutes ces données nous indiquent que la température de 75 °C est adéquate pour réaliser le traitement d'électrolyse. Aussi, il faut signaler que tous les matériaux de l'appareillage utilisés sont stables à cette température.

3.4. Matériaux d'anode

Jusqu'à ce moment toutes les expériences présentées ont été réalisées en employant une anode en Ti/PbO₂, qui présente une surtension élevée pour le dégagement d'oxygène. Il fallait étudier l'effet catalytique d'autres anodes. Alors on a utilisé le DSACl₂, le DSAO₂ et le Ti/Pt. Nous avons conçu 4 expériences dont la seule différence a été la nature de l'anode. Les eaux résiduaires traitées étaient celles de type A à une température de 75 °C et la densité de courant fixée était 1500 A m⁻². Le tableau 4 montre une comparaison entre les résultats obtenus. Les meilleurs résultats sont pour les anodes Ti/PbO₂ et DSAO₂. Les coûts électriques sont semblables et les valeurs de la DCO finale sont les plus petites. Peut-être que le Ti/PbO₂ soit le meilleur. Mais il faut dire que le DSAO₂ est une électrode meilleure marché et avec un temps de vie, peut-être, supérieur à celui du Ti/PbO₂. Seulement une étude au niveau pilote pourra nous indiquer les données nécessaires pour que l'entreprise puisse prendre une décision. D'ailleurs, la figure 5 montre l'évolution de la DCO en fonction de la charge passée pour les deux électrodes. On peut regarder que jusqu'à une charge passée de 300 kAh dm⁻³, les deux électrodes présentent le même comportement. C'est depuis ce moment que l'électrode de PbO₂ produit une diminution plus élevée de la DCO. Ce comportement on peut l'attribuer à une meilleure capacité du PbO₂ pour l'électrooxydation des composés intermédiaires formés.

CONCLUSIONS

Avec les résultats présentés on peut conclure que l'électrooxydation est une voie très intéressante pour obtenir la diminution de la valeur de la DCO des eaux résiduaires de l'entreprise XXX S.L. Il faut remarquer qu'il s'agit de valeurs assez grandes. Aussi il faut conclure qu'on a étudié l'influence de plusieurs paramètres d'électrolyse; ça nous a permis de réaliser le procédé avec une bonne efficacité (diminution de la DCO) et avec un coût électrique modéré. Alors nous pouvons affirmer que:

- 1) Le réacteur électrochimique à utiliser serait filtre-pressé et sans séparation des compartiments.
- 2) Il faudra utiliser une densité de courant modérée (1500 A m⁻²). Ça permet d'utiliser un réacteur électrochimique de dimensions acceptables avec un coût électrique modéré.

- 3) La température de l'eau résiduaire, dans le traitement, doit être autour de 75 °C. L'efficacité compense le coût nécessaire pour la chauffer.
- 4) Le pH des eaux résiduaires, pendant le procédé, doit être compris entre 11 et 12. Il faudra ajouter 40 kg NaOH 50% par chaque m³ d'eau résiduaire à traiter pour maintenir cette valeur du pH.
- 5) Les anodes les plus adéquates sont le Ti/PbO₂ et le DSAO₂. Le choix parmi ces deux devra être réalisé avec les données qu'il faudra obtenir de l'étude au niveau pilote.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.G. Vlyssides and C.J. Israilides, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* A33, 847 (1998)
- [2] S.H. Lin and Ch.F. Peng, *Water Res.* 30, 587 (1996)
- [3] G. Rajalo and T. Petrovskaya, *Environ. Technol.* 17, 605 (1996)
- [4] N. Chen, G. Fu and C.P. Huang, *Hazard. Ind. Wastes* 26th, 585 (1994)
- [5] D. Schmal, J. Van Erkel and P.J. Van Duin, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 98(Electrochem. Eng.)*, 281 (1986)
- [6] M. Sankaranarayanan, C.A. Basha and R. Vijayavalli, *Bull. Electrochem.* 1, 517 (1985)
- [7] T.M. Fleck and R.G. Bautista in "Proc. Symp. Annu. Meet. Miner.", *Met. Mater. Soc.*, Editor(s): K.C. Liddel, D.R. Sadoway and R.G. Bautista, Warrendale, Pasadena, USA, 1991, p. 185
- [8] Z. Kozarac, B. Cosovic and V. Vojvodic, *Water Res.* 20, 295 (1986)
- [9] J. González-García, J.A. Conesa, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel and A. Aldaz in "5th European Symposium on Electrochemical Engineering", Ed., A.A. Wragg, Exeter, United Kingdom, 1999, p.51.
- [10] J. González-García, V. Montiel, G. Sánchez Cano and A. Aldaz, *Procedimiento de fabricación de electrodos de dióxido de plomo*, Spanish Pat. No. P9401259 (1994)
- [11] J. González-García, J. Iniesta, A. Aldaz and V. Montiel, *New J. Chem.* 343 (1998)
- [12] J. Iniesta, J. González-García, J. Fernández, V. Montiel and A. Aldaz, *J. Mat. Chem.* (submitted)
- [13] Ch. Comninellis, A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.* 25, 23 (1995)

Tableau 1. Conditions expérimentales des expériences

Reacteur electrochimique	Filtre-presse (63 cm ² de surface)
Cathode	Acier inox. (AISI 316)
Anode	Ti/PbO ₂
Temperature (°C)	50
Distance entre les electrodes (mm)	3
Charge électrique passée (Faradays L ⁻¹)	12,5 (ça correspond au 100 % de la charge théorique)
i (A m ⁻²)	1500

Tableau 2. Traitement d'électrolyse de l'eau résiduaire qui a été soumise à divers pre-traitements pour ajuster le pH initial

Eau résiduaire	DCO initiale (mg L ⁻¹)	DCO finale (mg L ⁻¹)	pH initial	Coût électrique (kWh/L)
Tipo A	100000	26500	11-12	1.1
Tipo B	85000	35400	2-3	1.0
Tipo C	85000	25000	11-12	1.0

Tableau 3. Influence de la densité de courant dans le traitement des eaux résiduaires type A. Les expériences ont été arrêtées quand la DCO finale était 28000 mg L⁻¹

Densité de courant (A m ²)	Coût électrique (kWh/L)	Capacité du réacteur électrochimique calculée (m ² de reacteur/10 m ³ traités par jour)
500	0.9	280
1000	1.0	140
1500	1.1	93

Tableau 4. Influence du materiau anodique dans le traitement d'électrolyse des eaux type A (DCO initiale, 100000 mg L⁻¹). Température, 75°C. Densité de courant: 1500 A m⁻². Le pH est fixé à 11-12 avec l'addition de 80 g NaOH (50 %)/L d'eau traitée.

Anode utilisée	DCO finale (mg L ⁻¹)	Coût électrique (kWh/L)
Ti/PbO ₂	25000	1.10
DSAO ₂	35000	1.05
DSACL ₂	45000	1.00
Ti/Pt	45000	1.00

Légendes des figures

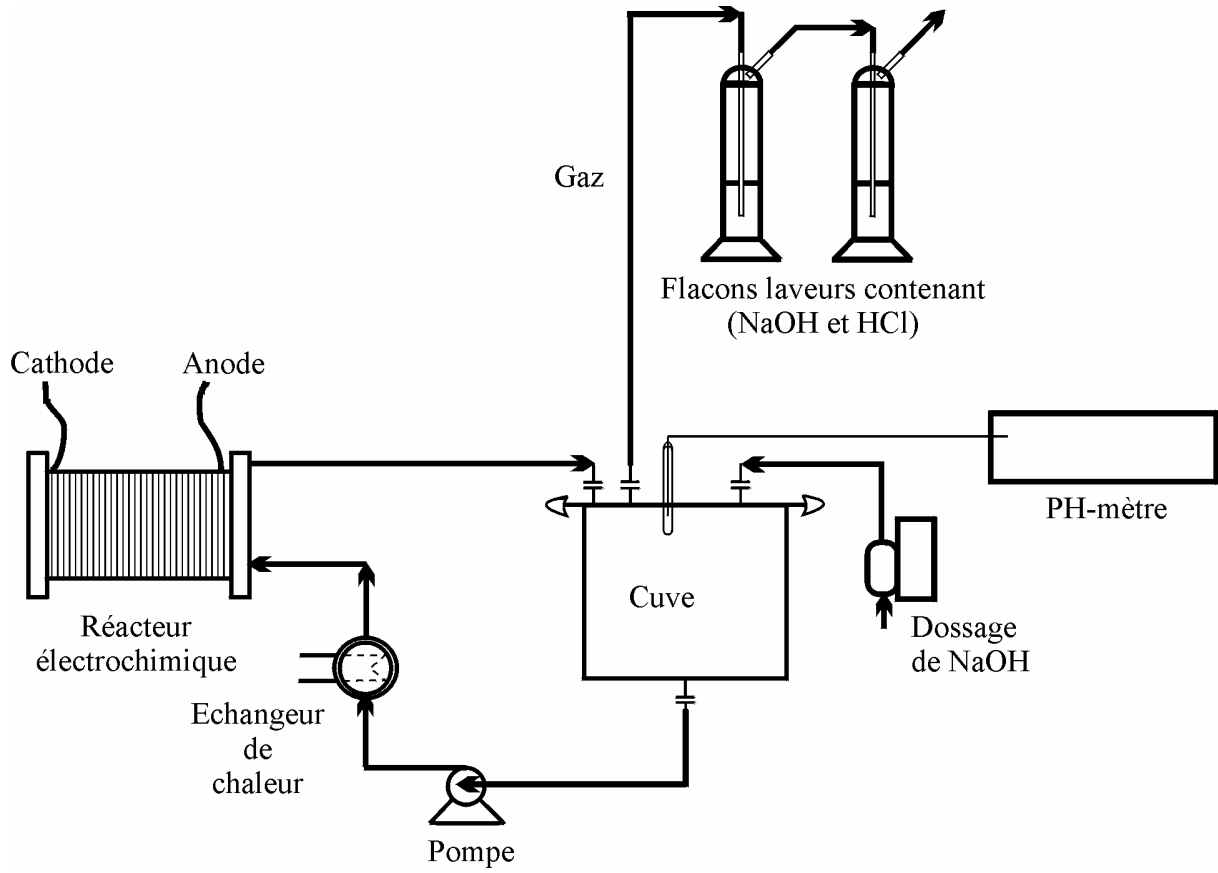


Fig 1. Appareillage utilisée pour l'électrolyse

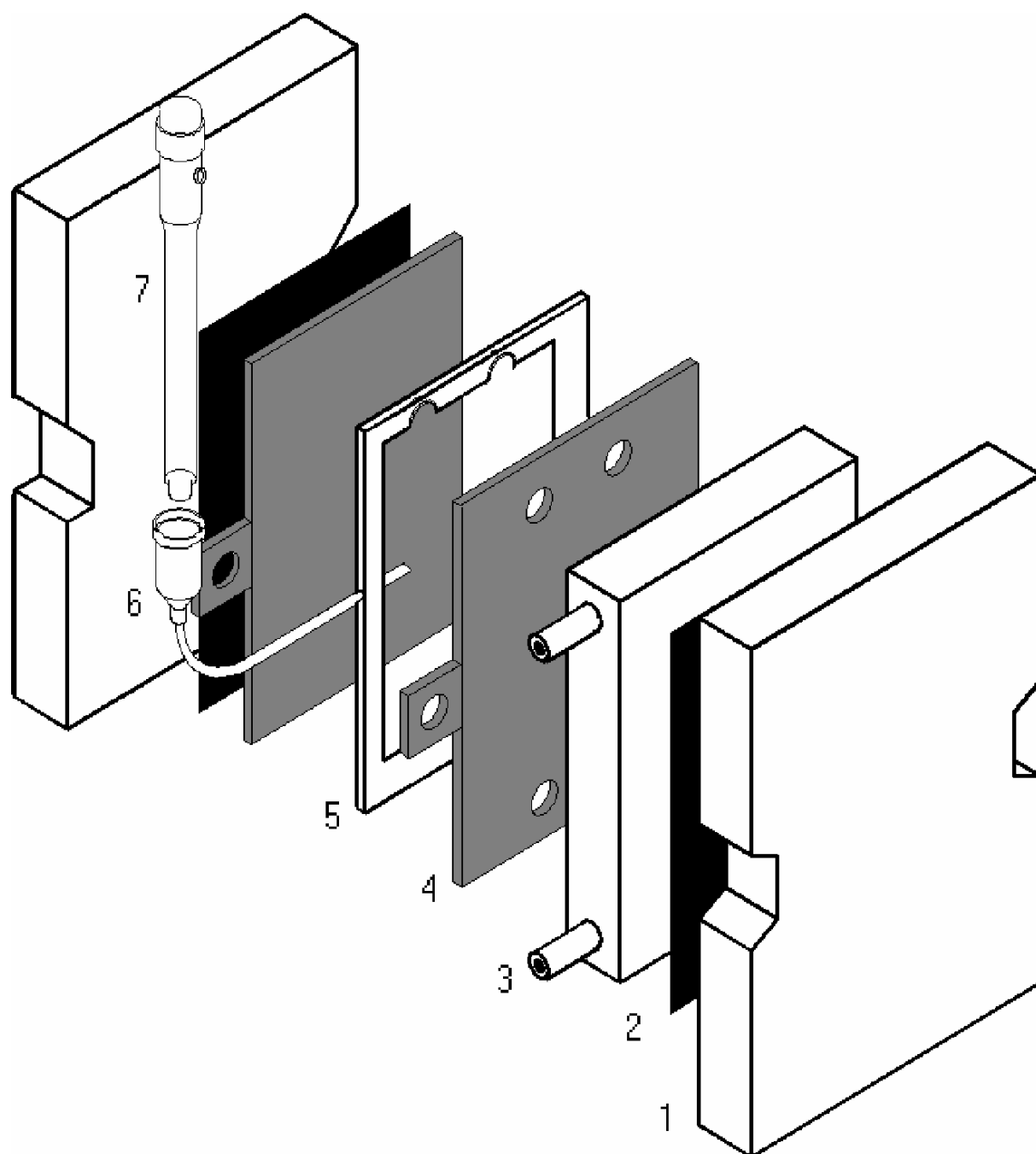
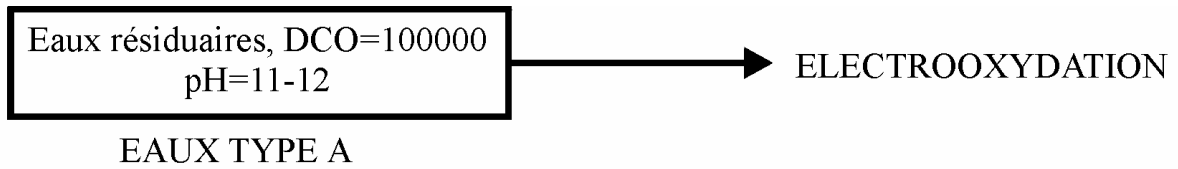
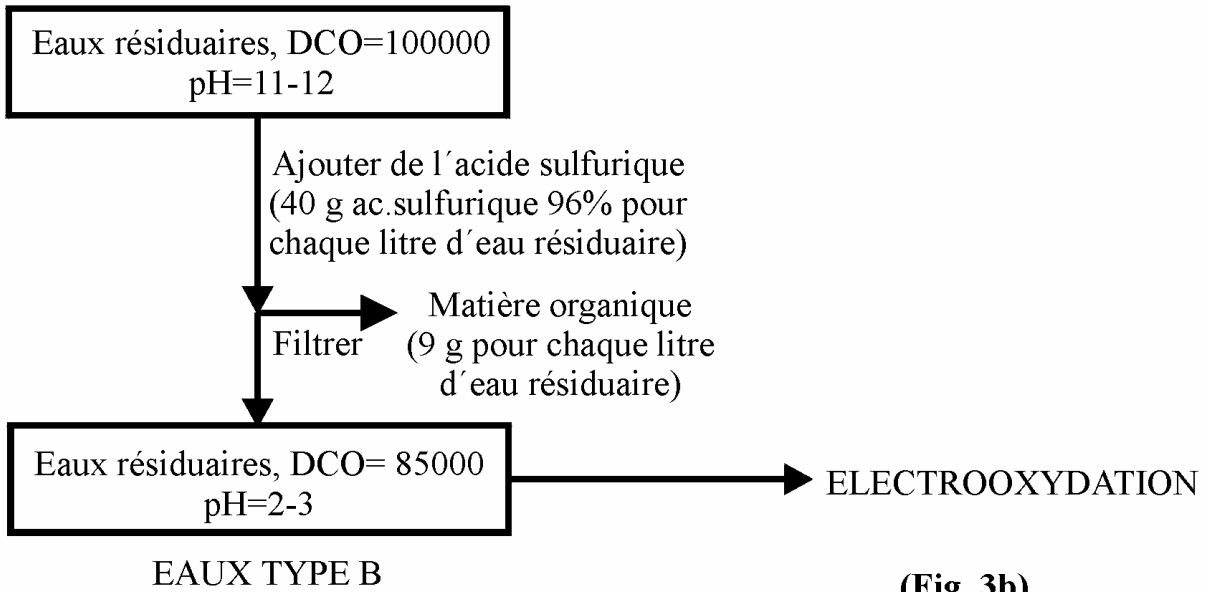


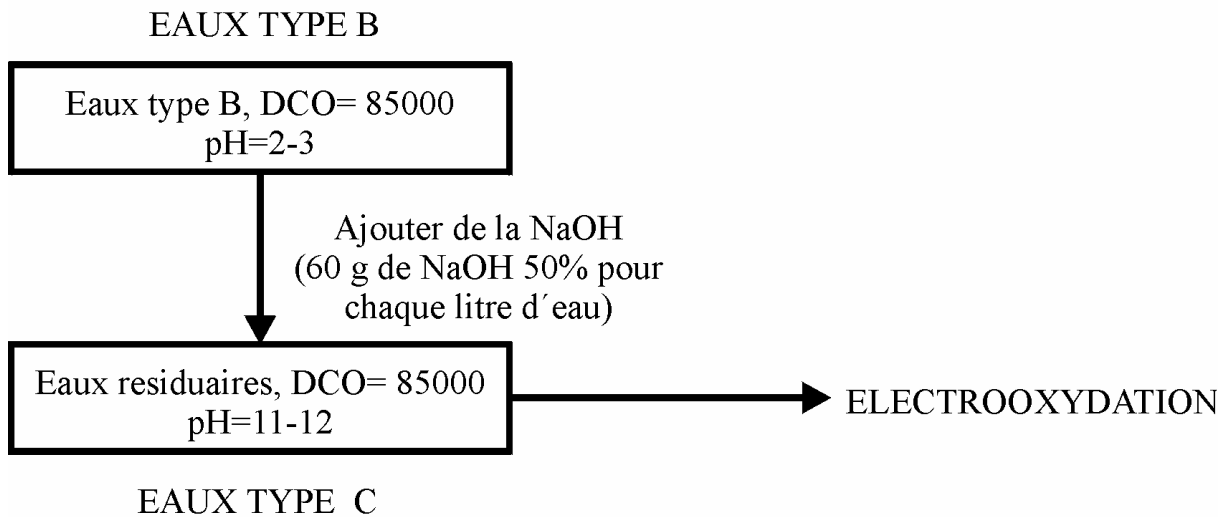
Fig 2. Réacteur UA63.03 sans separation des compartiments: 1, plaques de serrage; 2, joint; 3, distributeur des liquides fabriqué en PP; 4, électrodes; 5, compartiment (cadre separateur) (3 mm); 6, capillaire Luggin; 7, électrode de reference



(Fig. 3a)

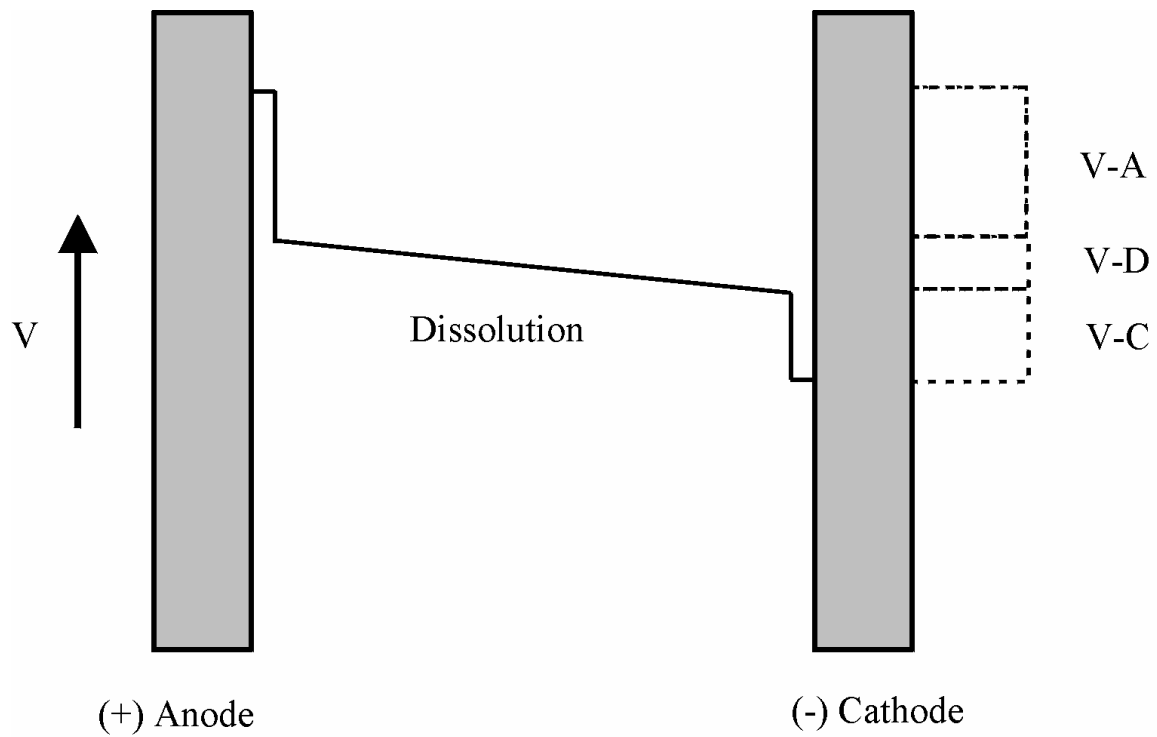


(Fig. 3b)



(Fig. 3c)

Fig 3. Voies pour ajuster les eaux résiduaires afin de les traiter par l'électrolyse.



V-A : tension + surtension de l'anode

V-C : tension + surtension de la cathode

V-D : $i \text{ (A cm}^{-2}\text{)} \times R \text{ (Ohm cm}^2\text{)}$ Chute ohmique à travers la dissolution

Fig 4. Distribution du potentiel électrique à l'intérieur de la cellule d'électrolyse.

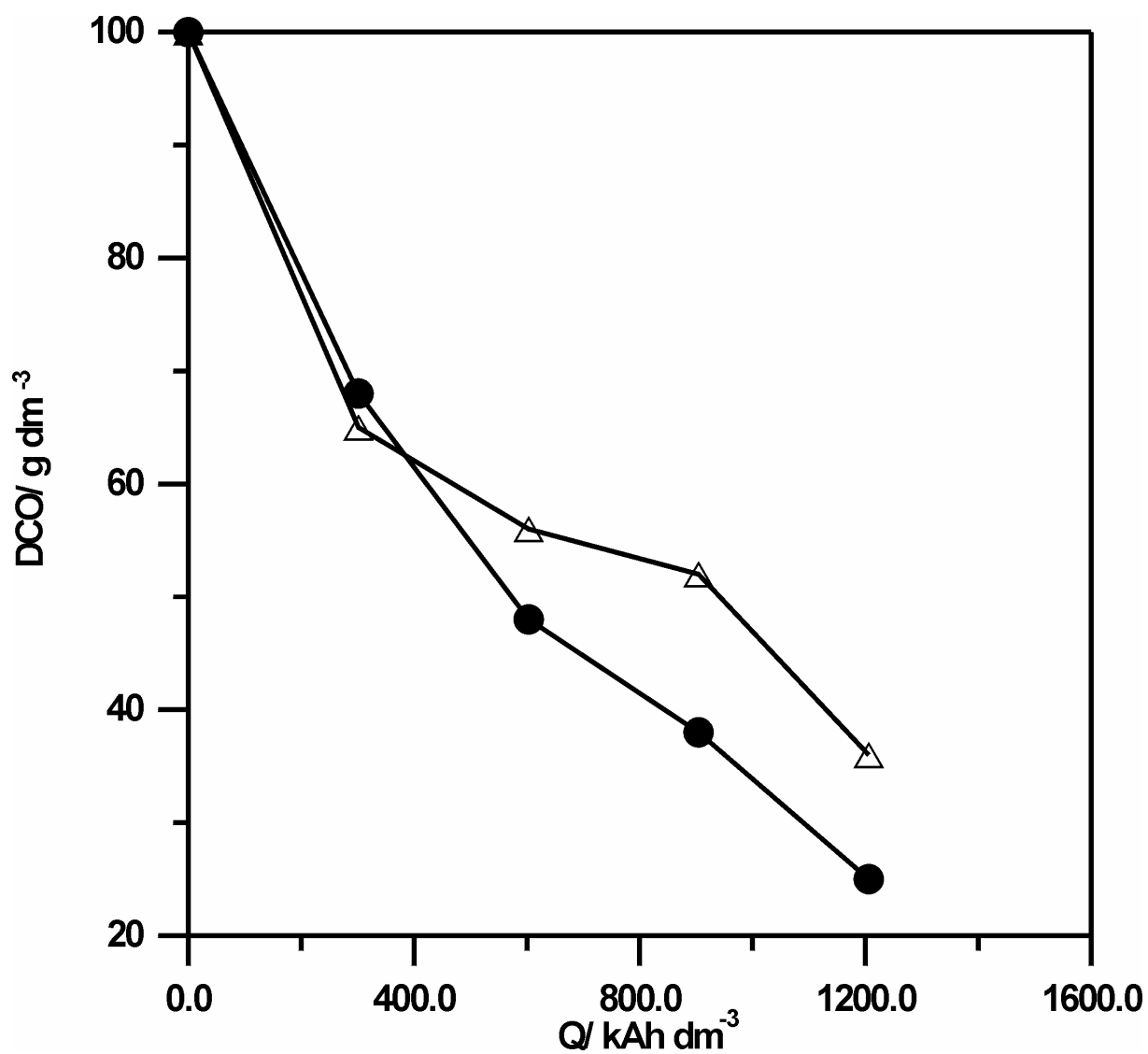


Fig 5. Evolution de la DCO en fonction de la charge passée. Eaux de type A. Le pH est maintenu à un valeur compris entre 11 et 12. ● Anode : Ti/PbO₂ △ Anode: DSA O₂