

Étude de viabilité d'un traitement des eaux résiduaires industrielles par voie électrochimique. Un exemple réel

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

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

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

(Received June 21, 1999; received in revised form September 16, 1999)

Abstract: Industrial wastewater with a high value of CDO (Chemical Demand of Oxygen e. g. - 100 000 mg·l⁻¹) was treated by electrolysis. The pH, temperature and anode material of the electrolysis process have been optimized. It was shown that the optimized pH and temperature of the treatment were, respectively, 11-12 and 75°C. It was found that anodes based on lead dioxide onto titanium or DSA are the best anodes for this process. The energetic cost of the process has been determined for various experimental conditions. For various experimental conditions, it was showing that the energetic cost of the waste water treatment is closed to 1.0-1.1 kWh/L.

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

Résumé: Des eaux usées industrielles ayant une Demande Chimique en Oxygène (DCO) élevée (100 000 mg·l⁻¹) ont été traitées par électrolyse. Le pH, la température et la nature de l'anode du réacteur électrochimique de traitement des eaux ont été optimisés. Un pH des eaux compris entre 11 et 12 et une température de 75°C conduisent à de meilleurs résultats. L'anode la plus appropriée est une anode à base d'oxyde de plomb déposé sur du titane (Ti/PbO₂) ou d'une anode dimensionnellement stable (DSA). L'évaluation du coût énergétique pour plusieurs conditions expérimentales montre que l'énergie nécessaire pour traiter ces eaux industrielles est de 1.0 à 1.1 kWh/l.

Mots clés: Traitement des eaux usées, électrolyse, Ti/PbO₂, DSA, coût énergétique.

1. INTRODUCTION

L'incinération et l'enfouissement (depuis le traitement chimique) ont été les techniques classiquement 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 sont connus pour leur efficacité

dans la prévention et la résolution des problèmes de contamination des eaux usées. Ses caractéristiques principales de ces traitements sont: a) leur 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, il n'est pas nécessaire d'utiliser une température élevée, le potentiel de la cellule peut-être contrôlé et donc optimisé; c) le traitement peut être facilement automatisé puisque la courant et le potentiel de cellule sont facilement contrôlables; d) la technologie est propre pour l'environnement car l'électron est un réactif non polluant comparativement aux autres méthodes de traitement des eaux

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

usées.

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

Le but de notre travail est de réduire le niveau de la demande chimique d'oxygène (DCO) d'une eau de rejets de 100 000 mg·l⁻¹ à 30 000 mg·l⁻¹. C'est dans cet intervalle de valeurs de la DCO que le traitement électrochimique est plus compétitif que les autres méthodes parce que selon les tests industriels, le traitement biologique et l'incinération ne sont pas applicables à ces eaux de rejets. Le coût énergétique lié à la diminution de la DCO de 100 000 à 30 000 mg·l⁻¹ par la méthode électrochimique pourrait être assez onéreux. Pour résoudre cet inconvénient, il serait plus intéressant de faire le 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 dont le schéma est représenté à la Fig. 1. La température est contrôlée avec un échangeur de chaleur mis entre la cuve des eaux usées et le réacteur électrochimique. Le circuit hydraulique est en polypropylène et en verre. Le gaz formé dans le réacteur traverse deux flacons laveurs contenant deux solutions; le premier contient 1N NaOH et le deuxième contient 1N HCl. Le réacteur électrochimique employé est représenté sur la Fig. 2. Il s'agit d'une cellule d'électrolyse de type filtre-press (UA63.03) qui a été dessinée et fabriquée dans notre laboratoire. Les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur ont été indiquées dans des travaux antérieurs [9]. Le réacteur était composé d'une anode et d'une cathode avec une surface unitaire est de 63 cm². La distance entre l'anode et la cathode est de 3 mm et il n'y a pas

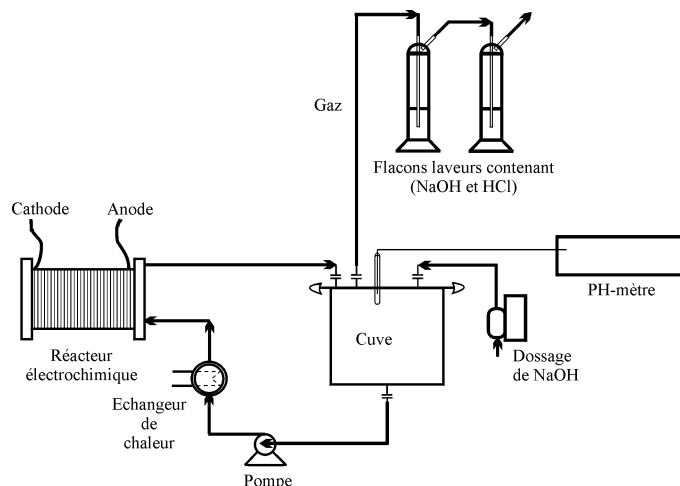


Fig. 1. Appareillage utilisé pour l'électrolyse.

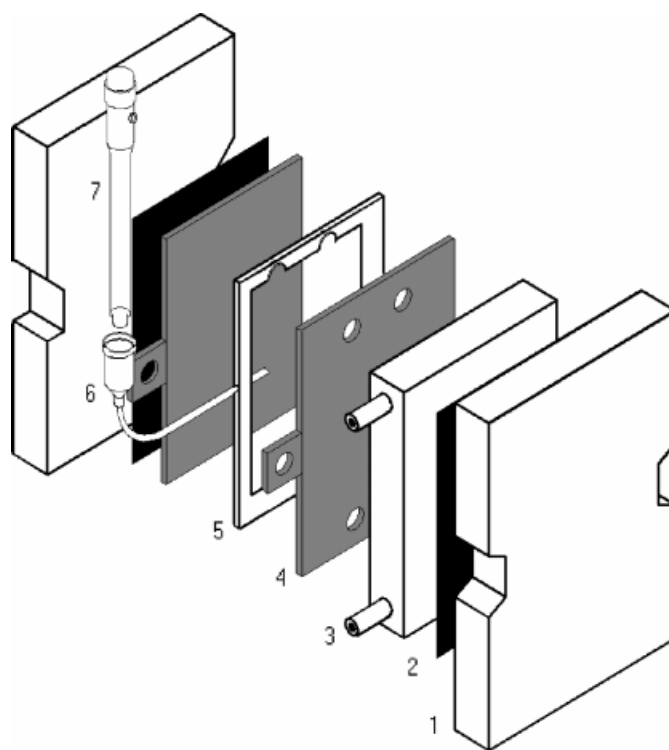


Fig. 2. Réacteur UA63.03 sans séparation des compartiments: 1, plaques de serrage; 2, joint; 3, distributeur des liquides fabriqués en PP; 4, électrodes; 5, compartiment (cadre séparateur) (3 mm); 6, capillaire Luggin; 7, électrode de référence.

de séparateur.

2. 2. Electrodes

Les anodes suivantes ont respectivement été utilisées: a) le titane recouvert par un dépôt de PbO₂ (Ti/PbO₂) qui a été développé dans notre laboratoire [10-11]; b) des anodes dimensionnellement stables pour le dégagement du chlore (DSA(Cl₂)) ou pour le dégagement de l'oxygène (DSA(O₂)); c) le titane recouvert d'un dépôt de platine (Ti/Pt) fabriqué dans notre laboratoire [12]. Les anodes à base de DSA ont été fournies par l'entreprise I. D. Electroquímica S. L. La cathode était en acier inoxydable AISI 316.

2. 3. Réactifs

Les eaux usées employées proviennent d'une entreprise industrielle de produits chimiques d'Espagne. La composition chimique exacte de ces eaux n'est pas connue; mais la demande chimique en oxygène élevée (DCO = 100000 mg·l⁻¹); le pH est compris entre 11 et 12 et la concentration en chlorures est de l'ordre de 50 g·l⁻¹.

Pour faire varier le pH des eaux usées jusqu'à une valeur comprise entre 2 et 3, l'acide sulfurique de qualité industrielle a été utilisé. Pour maintenir le pH entre 11 et 12 l'électrolyte NaOH 50% p/p de qualité industrielle a été utilisé pendant l'électrolyse.

2. 4. Appareillage

Les électrolyses ont été réalisées avec une source de courant ELC mod. AL924A (0-30 V, 0-10 A). Le pH a été mesuré avec un pH-mètre CRISON mod. pH 2000. La température a été mesurée avec une sonde ALPHA-PT100. La pompe de modèle SANZO PMD-311 a été employée pour recirculer les eaux usées à travers le réacteur électrochimique.

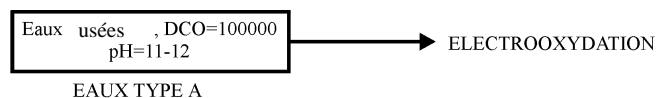
2. 5. Analyse

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.

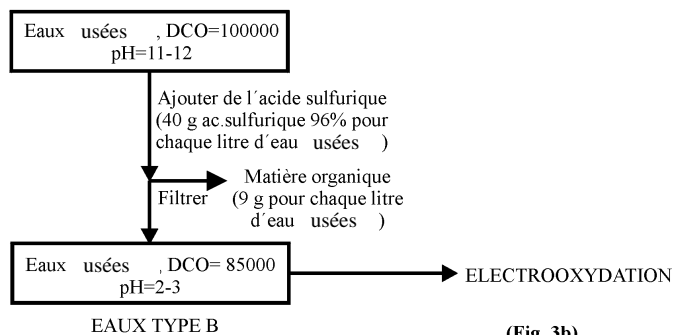
3. RESULTATS

Trois approches ont été utilisées pour faire l'étude du traitement des eaux par voie électrochimique:

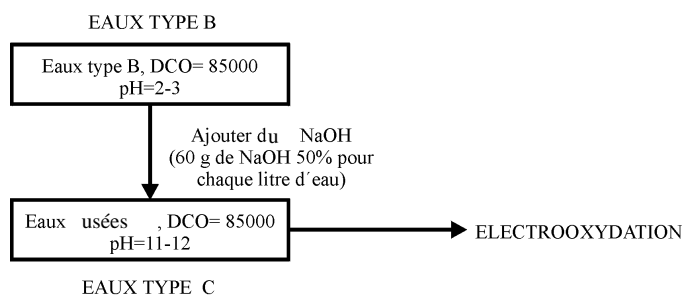
- a) Electrolyse des eaux usées initiales sans aucun pre-traitement, c'est-à-dire, DCO=100000 mg.l⁻¹ et pH 11-12 (Fig. 3a)
- b) Electrolyse des eaux usées selon la méthode décrite à la Fig.



(Fig. 3a)



(Fig. 3b)



(Fig. 3c)

Fig. 3. Etapes pour ajuster les eaux usées afin de les traiter par l'électrolyse selon leur type.

3b. Il s'agit d'ajouter de l'acide sulfurique à l'eau usées jusqu'à ce que le pH soit compris entre 2 et 3 pour permettre la précipitation d'une certaine quantité de matière organique; laquelle est filtrée et séparée. L'eau filtrée est ensuite traitée par électrolyse.

c) Electrolyse des eaux usées selon la méthode décrite à la Fig. 3c. Le procédé est semblable à l'approche b) ci-dessus, mais après avoir filtré l'eau de pH compris entre 2 et 3, il faut la traiter avec NaOH 50% pour fixer le pH à une valeur comprise entre 11 et 12. Ensuite, la solution obtenue est traitée par électrolyse.

Les objectifs de performance du traitement fixés par l'entreprise sont les suivants: la DCO de l'eau traitée doit être inférieure à 30 000 mg.l⁻¹ et les coûts énergétiques du traitement doivent être inférieures à 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 énergétiques de l'opération.

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

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

où la d.d.p. est mesurée en Volts, le courant appliqué (I) en Ampères (constante pendant tout le procédé) et le temps (t) en secondes. L'intégrale est calculée avec la méthode graphique (d.d.p. vs t) et v est le volume (litres) de l'eau usée dans chaque expérience. Cette d.d.p. appliquée peut être décomposée en trois termes comme il est indiqué à la Fig. 4. Ainsi les expériences ont été conçues afin de pouvoir modifier certains paramètres d'électrolyse qui influencent chacun des termes décrits à la Fig. 4.

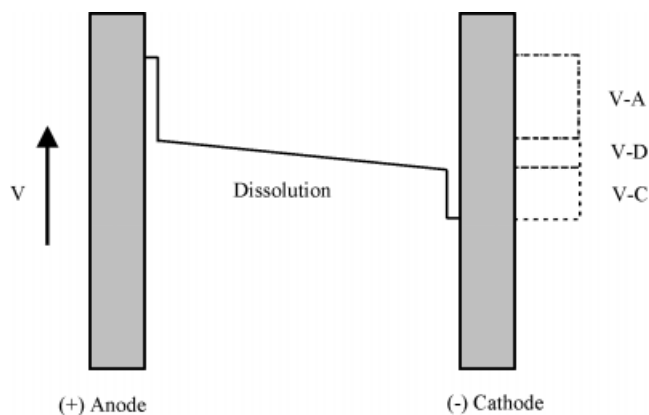


Fig. 4. Distribution du potentiel électrique à l'intérieur de la cellule d'électrolyse. V-A: tension + surtension de l'anode; V-C: tension + surtension de la cathode; V-D: $i \text{ (A}\cdot\text{cm}^{-2}) \times R \text{ (Ohm}\cdot\text{cm}^2)$ chute ohmique à travers la dissolution.

Ces paramètres étudiés ont été la densité de courant, la température, le pH et les matériaux d'anode.

3. 1. Influence du pH

Le Tableau 1 donne les conditions expérimentales des expériences. La charge théorique à circuler est obtenue à partir de la Loi de Faraday, en utilisant la valeur de la DCO (mg O₂ / l d'eau usée). Nous avons réalisé trois expériences avec les eaux usées décrites à la Fig. 3 a, b et c (ces eaux ont été identifiées par A, B et C respectivement). Le Tableau 2 présente les résultats obtenus. Il est possible d'observer que les coûts énergétiques (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, le coût d'un kilogramme de H₂SO₄ serait à peu près de 5 kWh; alors comme il faut 40 g H₂SO₄/l d'eau usée pour avoir un pH compris entre 2 et 3, le coût énergétique 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).

Ceci nous amène à conclure que'il est approprié d'utiliser les eaux usées telles qu'elles nous ont été fournies sans aucun prétraitement acide ou basique. D'ailleurs, quand nous faisons l'électrolyse de cette eau usée (type A), la valeur du pH, pendant le procédé, diminue; ça fait que la d.d.p. appliquée, pour maintenir le courant constant, augmente. Cette augmentation est due à la présence de matière organique qui s'est précipité à l'anode; ce qui fait augmenter le coût énergétique également. En plus l'efficacité du procédé d'électrolyse diminue et la valeur de la DCO à la fin du traitement devient plus grande que 40 000 ppm. Cette augmentation de la d.d.p. est due à celle du potentiel de l'anode. Comme les eaux usées contiennent une quantité importante en chlorure, le pH reste inférieur à 4, le potentiel de l'anode est fixé par le couple Cl₂/Cl⁻ (E°=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°=0,90 vs ENH). Le procédé d'électrolyse est plus efficace s'il existe ClO⁻ dans la solution que s'il existe Cl₂. En effet, il faut signaler que Cl₂ peut provoquer des problèmes de dégagement de gaz et la formation importante des produits chlorés.

Tableau 1. Conditions expérimentales

Réacteur électrochimique	Filtre-pressé (63 cm ² de surface)
Cathode	Acier inox. (AISI 316)
Anode	Ti/PbO ₂
Température (°C)	50
Distance entre les électrodes (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. Types d'eaux usées selon les ajustements de pH réalisés avant l'électrolyse

Eau résiduaire	DCO initiale (mg L ⁻¹)	DCO finale (mg L ⁻¹)	pH initial	Coût énergétique (kWh/L)
Tipo A	100 000	26 500	11-12	1,1
Tipo B	85 000	35 400	2-3	1,0
Tipo C	85 000	25 000	11-12	1,0

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 énergétique faible. Nous avons déterminé qu'il faut ajouter 40 g de NaOH 50% pour chaque litre d'eau usée (type A) pendant tout le procédé afin de maintenir 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 usées à la fin du procédé. Il faut ajouter que c'est important de connaître la présence ou non de ce produit car il peut influencer la mesure de la DCO. Lors de nos essais de laboratoire des produits secondaires de réactions n'ont pas été observés à la cathode ou à l'anode. Ceci n'indique pas que c'est le même résultat qui sera obtenu dans le cas d'une étude pilote. La demande biologique en oxygène de l'eau usée traitée est comprise entre 10000 et 11000 mg·dm⁻³ tandis que la valeur initiale était comprise entre 12000 et 13000 mg·dm⁻³. Ceci indique que l'eau traitée a augmenté sa biodégradabilité. 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). La présence de chloroforme à une concentration comprise entre 1 et 2 ppm a été trouvée à la phase aqueuse. Cette valeur explique la toxicité de l'eau traitée.

3. 2. Influence de la densité de courant

Avec les conditions expérimentales indiquées dans le Tableau 1 et en employant les eaux de type A, on a réalisé une petite étude de l'influence de la densité de courant sur le coût énergétique. 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 électrochimique) nécessaire pour réaliser le traitement de 10 m³ d'eau usée. La plus faible valeur du coût énergétique est obtenue pour une densité de

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

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

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 parce que l'anode pourrait se détériorer prématurément à ces densités de courant élevés.

3. 3. Influence de la température

Si la température du procédé d'électrolyse augmente de 50 °C à 75 °C, le coût énergétique diminue 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 de 1500 A m⁻². Le coût lié à l'augmentation de la température de 50 °C à 75 °C est de l'ordre de 0,03 kWh/l. L'eau usée 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 dû probablement à l'augmentation de la vitesse de réaction de Cl⁻ (actif) avec la matière organique. Ceci est en accord avec les travaux de Comminellis *et al.* [13] qui ont montré que l'oxydation du phénol en milieu basique et avec la présence du chlorure car leurs résultats sont semblables. Toutes ces données nous indiquent que la température de 75 °C est appropriée pour réaliser l'électrolyse. Tous les matériaux de l'appareillage utilisé sont stables à cette température.

3. 4. Matériaux d'anode

Les expériences antérieures ont été réalisées avec une anode en Ti/PbO₂, qui présente une surtension élevée pour le dégagement d'oxygène. Il fallait donc étudier l'effet catalytique d'autres anodes pour ce traitement. Ainsi des matériaux d'anodes à base de DSA pour le dégagement du chlore (DSACl₂) et de l'oxygène (DSAO₂) et à base de Ti/Pt ont été testés. Les eaux usées traitées étaient celles de type A à une température de 75 °C et la densité de courant fixée était de 1500 A.m⁻². Le Tableau 4 montre une comparaison entre les résultats obtenus. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les anodes à base de Ti/PbO₂ et de DSAO₂. Les coûts énergétiques sont semblables pour ces deux anodes et les valeurs de la DCO finale sont aussi les plus faibles. Il est nécessaire d'effectuer une étude pour déterminer laquelle des deux anodes (DSAO₂ ou Ti/PbO₂) est la plus performante (coût, stabilité, rendement de conversion, etc.) pour ce traitement. La Fig. 5 montre l'évolution de la DCO en fonction de la charge

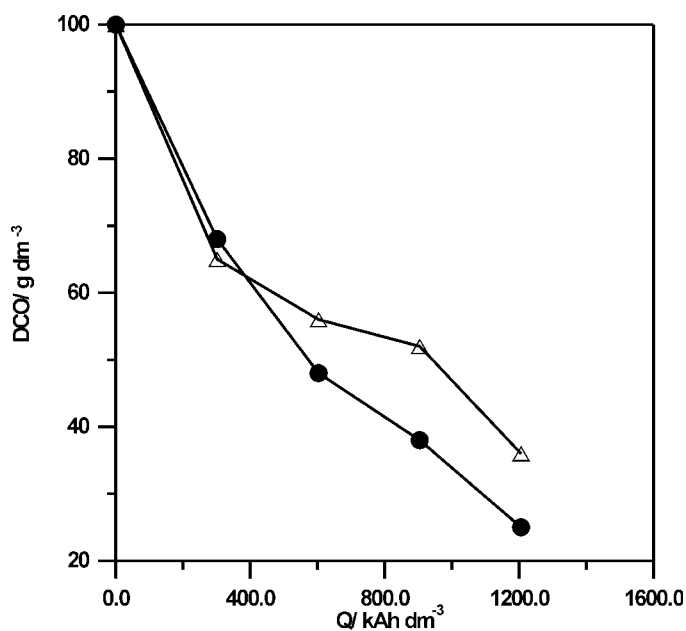


Fig. 5. Evolution de la DCO en fonction de la charge passée. Eaux de type A. Le pH est maintenu à une valeur comprise entre 11 et 12. ● Anode: Ti/PbO₂; △ Anode: DSA O₂

passée pour les deux électrodes. Il est possible d'observer que pour une charge de 300 kAh.dm⁻³, les deux électrodes présentent le même comportement. Pour des charges plus élevées, l'électrode de PbO₂ présente une diminution en DCO plus élevée. Ce comportement peut être attribué à une meilleure capacité du PbO₂ pour l'électrooxydation des composés intermédiaires formés.

4. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de conclure que l'électrooxydation est une voie très intéressante pour permettre la diminution significative de la valeur de la DCO des eaux usées traitées dans cette étude. L'effet de plusieurs paramètres sur la diminution en DCO et le coût énergétique ont été déterminés. Ceci a permis d'identifier les paramètres suivants pour le procédé optimisé:

- 1) Le réacteur électrochimique à utiliser serait de type filtre-pressé et sans séparation des compartiments;
- 2) La densité de courant d'opération devra être de 1500 A m⁻². Ceci permet d'utiliser un réacteur électrochimique de dimensions acceptables avec un coût énergétique faible.
- 3) La température des eaux usées à traiter doit être de 75 °C. L'efficacité du traitement à cette température compense le coût de chauffage.
- 4) Pendant le procédé de traitement, le pH des eaux usées doit être compris entre 11 et 12. Pour ce faire, il faudra ajouter 40 kg NaOH 50% par chaque m³ d'eau usées à traiter pour maintenir

Tableau 4. Influence du matériau 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 énergétique (kWh/L)
Ti/PbO ₂	25000	1.10
DSAO ₂	35000	1.05
DSACl ₂	45000	1.00
Ti/Pt	45000	1.00

cette valeur du pH pendant la durée du processus.

5) Les anodes les plus efficaces pour ce traitement sont à base de Ti/PbO₂ et de DSAO₂. Le choix de la meilleure anode parmi ces deux électrodes devra être réalisé suite à une étude au niveau d'une usine 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., Eds., 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).