

Université M'hamed BOUGARA - Boumerdès
Faculté des Hydrocarbures et de la chimie
Département de Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques
Laboratoire de Synthèse Pétrochimique



THESE DE DOCTORAT
EN GENIE DES PROCÉDÉS
Option : «Pétrochimie»

Présenté par :

M^r, TIR Mohamed

**Utilisation des Techniques Electrochimiques
dans le Traitement des Émulsions
Hydrocarbures/Eau**

Soutenu publiquement le 18.05.2009 devant le jury composé de :

HAMADA Boudjema	Pr	UMBB	Président
MOULAI-MOSTEFA Nadj	Pr	U. de Médéa	Rapporteur
KHALAF Hussein	Pr	U. de Blida	Examineur
HANNANE Farouk	Pr	U. de Blida	Examineur
GHARBI Abdallah	MC.A	UMBB	Examineur

Année Universitaire **2008-2009**

AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Procédés de Traitement et de Recyclage des Rejets à l'Université Yahia Farès de Médéa et au Laboratoire de Synthèse Pétrochimique (LSP) de l'Université de M'Hamed Bougara à Boumerdes. Je tiens donc à remercier le Professeur Boudjema Hamada, directeur du LSP, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Ces travaux de recherche ont été menés sous la direction du Professeur Nadji Moulai-Mostefa à l'Université de Médéa. Je le remercie pour m'avoir permis de travailler sur un thème de recherche aussi riche et passionnant. L'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail, ses conseils, sa patience et sa disponibilité n'ont jamais cessé durant ces années. Je tiens ici à lui exprimer ma profonde gratitude et toute ma sympathie.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur Boudjema Hamada, Professeur à l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, d'assumer la fonction de Président du Jury de l'évaluation de cette thèse.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur Hussein Khalaf, Professeur à l'Université de Blida, Monsieur Farouk Hannane, Professeur à l'Université de Blida et Monsieur Abdellah Gherbi, Maître de conférence à l'Université de M'Hamed Bougara de Boumerdes pour avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi que pour leur lecture attentive et pertinente de cette thèse.

Je suis profondément reconnaissant envers Monsieur Jean Paul Canselier, Maître de conférence à l'ENSIACET de Toulouse de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche au LGC, mais aussi pour ses conseils, sa gentillesse et ses encouragements.

Je souhaiterai enfin finir par une pensée envers mes proches, ma famille bien sûr pour leur soutien tout au long de mes études et mes plus chers amis qui m'ont accompagné durant toutes ces années. J'exprime également toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة مدى فاعلية الطرق الكهروكيميائية في معالجة مستحلبات زيت القطع من تحاكي تلك المتواجدة في المياه الملوثة الصادرة عن الورشات الصناعية. B نوع تسفا لوت /22

لهذا الغرض تجارب عديدة أجريت لفصل الزيت عن الماء وذلك باستعمال مفاعل كهروكيميائي غير تدفقي مجهز بأقطاب من الألمنيوم أو الحديد.

أظهرت النتائج المحصل عليها عدم فاعلية طريقة التعويم الكهربائي في معالجة مستحلبات زيت القطع العالية التركيز من الزيت.

لقد وجد أن تطبيق عمليتي التخثير و التعويم الكهربائي معا يعطي فاعلية في معالجة نفس المستحلبات (% 4 B من نوع تسفا لوت /22)

إن استعمال نظام تصاميم التجارب أمكن من تحديد عدد التجارب المراد إجراؤها.

لقد وجد أن تطبيق طريقة التخثير الكهربائي في معالجة مستحلبات زيت القطع لها كفاءة عالية في % للعكورة و 90% إزالة العكورة و الأكسجين الكيميائي حيث تم الحصول على إزالة بنسبة 99 و ذلك من اجل كثافة تيار 25 ملي أمبير اسم² و زمن 22 دقيقة. من (DCO) للأكسجين الكيميائي ($R^2 = 0.998$ ناحية أخرى وجد بأن معامل التباين)

اختتمت الدراسة بإجراء مقارنة بين الثلاث تقنيات المستعملة في معالجة مستحلبات زيت القطع فوجد أن عمليتي التخثير مع التعويم الكهربائي و التخثير الكهربائي أكثر كفاءة من التعويم الكهربائي في معالجة هذا النوع من النفايات.

كلمات مفاتيح : مستحلبات زيت القطع، معالجة، التخثير الكيميائي، التعويم الكهربائي، التخثير الكهربائي، تصاميم التجارب، التحسين.

RESUME

L'objectif de ce travail est l'application des techniques électrochimiques pour le traitement des émulsions d'huile de coupe. Pour aboutir à cet objectif, une série d'essais a été réalisée dans un réacteur électrochimique fonctionnant en batch. La technique d'électroflottation s'est avérée inefficace pour le traitement d'émulsions concentrées. Le couplage de cette dernière avec la floculation chimique a donné d'excellents résultats pour le traitement des émulsions huile-eau (4% *massique*). La conduite des expériences a été réalisée en utilisant une méthodologie expérimentale basée sur une modélisation en surface de réponses (RSM). Le traitement des émulsions d'huile de coupe par électrocoagulation a montré que cette méthode électrolytique est très efficace pour l'abattement de la turbidité et de la *DCO*. Les résultats expérimentaux ont indiqué que l'électrocoagulation était très efficace et capable de réaliser un abattement de la turbidité et de la *DCO* de 99% et de 90% respectivement et cela pour une densité de courant, 25mAcm^{-2} , et un temps de traitement de 22min. L'analyse de la variance (*ANOVA*) a montré une valeur élevée du coefficient de détermination ($R^2 = 0.998$), ce qui montre qu'un ajustement satisfaisant est assuré par le modèle de régression de second ordre entre les données expérimentales et estimées. L'étude comparative basée sur l'efficacité de traitement et la consommation énergétique a montré que l'électrocoagulation et le couplage de l'électroflottation avec la floculation semblent des procédés plus efficaces que le procédé d'électroflottation dans ce genre d'opérations.

MOTS CLES : Emulsion huile/eau ; Traitement ; Floculation ; Electroflottation ; Electrocoagulation ; Plans d'expériences, Optimisation.

ABSTRACT

The objectives of this study were to investigate the effectiveness of electrochemical processes for the treatment of cutting oil emulsions. The electrochemical process was carried out in a batch reactor equipped with iron and aluminum electrodes. Electroflotation was less efficient for the treatment of high concentration emulsions. Its coupling with chemical treatment was necessary in order to obtain good results. An experimental design was then applied in order to estimate the effect of operating conditions on the performance of the coupling of flocculation with electroflotation by measuring chemical oxygen demand and turbidity. The treatment of cutting oil emulsions by electrocoagulation proved to be very effective for the abatement of turbidity and the *COD*. The experimental results indicated that electrocoagulation was very efficient and able to achieve 99% turbidity and 90% chemical oxygen demand (*COD*) in less than 22 min and current density of 25mAcm^{-2} . Analysis of variance (*ANOVA*) showed a high variance coefficient (R^2) value of 0.998, thus ensuring a satisfactory adjustment of the second-order regression model with the experimental data. The comparative study based on the effectiveness treatment and energy consumption showed that the electrocoagulation and the coupling of electroflotation with flocculation seem more effective processes than the electroflotation in this kind of operations.

KEY WORDS: Oil/water emulsion; Treatment; Flocculation; Electroflotation; Electrocoagulation, Experimental design; Optimization.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	01
-----------------------------	----

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : *LES EMULSIONS ET LES PROCEDES DE LEUR DESTABILISATION*

I.1. INTRODUCTION	07
I.2. PARTICULES COLLOIDALES	07
I.2.1 Définition et principe d'agrégation des particules colloïdales	07
I.2.2. Théorie DLVO de la double couche électrique	08
I.3. LES EMULSIONS	11
I.3.1. Phénoménologie de la formation, stabilisation et déstabilisation des émulsions	13
I. 3.1.1 <i>Formation des émulsions</i>	12
I.3.1.2 <i>Stabilité des émulsions</i>	13
I.3.1.3 <i>Instabilité des émulsions</i>	15
I.3.1.4 <i>Déstabilisation des émulsions par coagulation–floculation chimique</i>	18
I.3.2 Facteurs influençant le processus de coagulation–floculation	21
I.3.2.1 <i>Effet de la dose de coagulant et du pH</i>	21
I.3.2.2 <i>Effet de la température</i>	22
I.3.2.3 <i>Effet de l'agitation</i>	22
I.3.3 Cinétique de floculation	22
I.4 LES FLUIDES DE COUPE	23
I.4.1 Introduction	23
I.4.2 Classification des fluides de coupe aqueux	24
I.4.3 Formulations générales	25
I.4.3.1 <i>Huile de base</i>	25
I.4.3.2 <i>Agents émulseurs</i>	25
I.4.3.3 <i>Inhibiteurs de corrosion</i>	25

I.4.3.4 Agents antimousses	25
I.4.3.5 Agents biocides	25
I.4.3.6 Additifs	26
I.5 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EMULSIONS STABILISÉES ...	26
I.5.1 Introduction	26
I.5.2 Procédés thermiques	28
I.5.3 Procédés physico-chimiques	28
I.5.4 Procédés membranaires	29
I.5.5 Procédés électriques	30
I.6 CONCLUSION	32

CHAPITRE II : PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES DE TRAITEMENT

II.1 INTRODUCTION	34
II.2. CONTEXTE HISTORIQUE ET DEVELOPPEMENT DU PROCEDE ELECTROCHIMIQUE	34
II.3 THEORIE DE L'ELECTROLYSE	35
II.3.1. Principales Réactions d'électrolyse	38
II.3.2 Principales lois d'électrolyse	38
II.3.3 Loi de Faraday	39
II.3.4 Différence de tension entre les électrodes	40
II.3.5 Energie consommée	42
II.4 ELECTROFLOTTATION	42
II.4.1 Principe de l'électroflottation	43
II.4.2 Paramètres influençant le processus d'électroflottation	44
II.4.3 Application de l'électroflottation	46
II.4.5 Avantages de l'électroflottation	48
II.4.6 Contraintes de l'électroflottation	49
II.5. ELECTROCOAGULATION	49
II.5.1 Introduction	49
II.5.2 Théorie de l'électrocoagulation	50
II.5.2.1 Electrodes en aluminium	53
II.5.2.2 Electrode en fer	55
II.5.3 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation	57

II.5.4	Application du procédé d'électrocoagulation	59
II.5.5	Technologie du procédé d'électrocoagulation	61
II.5.6	Cinétique d'électrocoagulation	63
II.6	CONCLUSION	64

CHAPITRE III : LES PLANS D'EXPERIENCES

III.1.	INTRODUCTION	67
III.2.	APERÇU HISTORIQUE	67
III.3	PRINCIPE	68
III.4.	ETUDE DES EFFETS DES FACTEURS	69
III.4.1.	Plans factoriels complets	69
III.4.2	Plans factoriels fractionnaires	71
III.4.3	Méthodologie des surfaces de réponses	72
III.4.3.1.	<i>Définition du modèle</i>	73
III.4.4	Plan D-optimal	75
III.4.5	Analyse statistique des résultats	75
III.4.5.1	<i>Qualité descriptive</i>	75
III.4.5.2	<i>Analyse de la variance</i>	77

PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1.	INTRODUCTION	79
IV.2	PRODUITS ADDITIFS	79
IV.3.	EMULSION D'HUILE DE COUPE UTILISEE	80
IV.2.1.	Méthodes de préparation et caractérisation des émulsions	81
IV.3.	TECHNIQUES D'ANALYSE	84
IV.3.1.	Turbidité	84
IV.3.2.	La pollution organique (DCO)	84
IV.3.3.	La conductivité électrique	84
IV.3.4.	Le pH	85
IV.3.5.	La pesée des produits utilisés	85

IV.3.6. Analyse microscopique	85
IV.4. DISPOSITIFS EXPERIMENTALES	85
IV.4.1. Procédure expérimentale d'électroflottation	85
IV.4.2. Procédure expérimentale de Flocculation-Electroflottation	86
IV.4.3. Procédure expérimentale d'électrocoagulation	87

CHAPITRE V : TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR ELECTROFLOTTATION

V.1. INTRODUCTION	90
V.2. MODE OPERATOIRE	91
V.3. EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'EFFICACITE DE L'OPERATION	91
V.3.1. Effet de la densité de courant	91
V.3.2. Effet du pH initial de l'émulsion	93
V.3.3. Effet de la concentration de l'électrolyte	96
V.3.4. Effet de la concentration en huile	98
V.3.5. Effet du temps d'électroflottation	100
V.4. CONCLUSION	101

CHAPITRE VI : TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR FLOCCULATION/ELECTROFLOTTATION

VI.1. INTRODUCTION	103
VI.2. MODE OPERATOIRE	103
VI.3. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES POUR L'ETUDE DES EFFETS DES FACTEURS	104
VI.3.1 Développement d'une stratégie expérimentale	104
VI.3.2 Effet propre des facteurs sur les réponses du système	106
VI.3.3 Effet principal des paramètres opératoires sur l'efficacité de traitement	107 108
VI.3.4 Estimation des réponses optimales	109
VI.4. EFFET DE LA DOSE D'AGENT COAGULANT	113
VI.5. CONCLUSION	117

CHAPITRE VII : *TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR ELECTROCOAGULATION*

VII.1. INTRODUCTION	119
VII.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE	120
VII.3. ETUDE PRELIMINAIRE	121
VII.3.1 Influence des paramètres opératoires sur l'électrocoagulation des émulsions d'huile de coupe	122
<i>VII.3.1.1. Effet du pH initial</i>	122
<i>VII.3.1.2. Effet de la densité de courant</i>	124
<i>VII.3.1.3. Effet de la durée de l'électrocoagulation</i>	127
<i>VII.3.1.4. Consommation énergétique</i>	127
<i>VII.3.1.5. Effet de la concentration du coagulant et du matériau d'électrode</i>	129
VII.4 MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE DESTABILISATION DES EMULSIONS HUILE/EAU	132
VII.5. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES	134
VII.5.1. Stratégie expérimentale	134
VII.5.2. Plan d'étude des effets	136
VII.5.3. Modélisation en surfaces de réponse	137
<i>VII.5.3.1 Analyse statistique des résultats</i>	138
<i>VII.5.3.2 Analyse graphique des résultats</i>	143
<i>a) Surfaces de réponses</i>	143
<i>b) Courbes iso-réponses</i>	145
VII.5.4. Optimisation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des émulsions d'huile de coupe	146
VII.6 CONCLUSION	147
VII.7 ETUDE COMPARATIVE	148
VII.7.1 Introduction	148
VII.7.2 Comparaison des résultats d'efficacité de traitement	149
<i>VII.7.2.1 Comparaison des résultats d'abattement de la turbidité</i>	149
<i>VII.7.2.2 Comparaison des résultats d'abattement de la DCO</i>	150
VII.7.3 Consommation d'énergie électrique	151
VII.7.4 Conclusion	152

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX	170

NOMENCLATURE

<i>DCO</i>	<i>Demande chimique en oxygène</i>	<i>mg O₂.l⁻¹</i>
<i>Re</i>	<i>Taux d'élimination d'huile</i>	<i>%</i>
<i>C_h</i>	<i>Concentration en l'huile</i>	<i>% massique</i>
<i>C_e</i>	<i>Concentration d'électrolyte (Na₂SO₄)</i>	<i>g.l⁻¹</i>
<i>C_p</i>	<i>Concentration de polyacrylamide</i>	<i>mg.l⁻¹</i>
<i>C₀</i>	<i>Concentration initiale en huile</i>	<i>%, massique</i>
<i>E</i>	<i>Consommation d'énergie</i>	<i>kWh .m⁻³</i>
<i>m</i>	<i>Concentration en aluminium ou en fer dans l'échantillon</i>	<i>g.l⁻¹</i>
<i>F</i>	<i>Constant de Faraday = 96500</i>	<i>C. mol⁻¹</i>
<i>i</i>	<i>Densité de courant</i>	<i>A.m⁻²</i>
<i>I</i>	<i>Intensité de courant</i>	<i>A</i>
<i>M</i>	<i>Masse molaire du fer = 55.847</i>	<i>g mol⁻¹</i>
	<i>Masse molaire d'aluminium = 26.982</i>	<i>g mol⁻¹</i>
<i>T</i>	<i>Température</i>	<i>°C</i>
<i>t_e</i>	<i>Temps d'électrolyse</i>	<i>s</i>
<i>U</i>	<i>Tension de la cellule</i>	<i>Volts</i>
<i>V</i>	<i>Volume de l'émulsion à traiter</i>	<i>m³</i>
<i>Q</i>	<i>Charge électrique</i>	<i>F.m⁻³</i>
<i>t_{EC}</i>	<i>Temps d'électrocoagulation</i>	<i>min</i>
<i>N_e</i>	<i>Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de dissolution</i>	
<i>X_i</i>	<i>Variable codée</i>	
<i>x_i</i>	<i>Valeur réelle</i>	
<i>x_i⁰</i>	<i>Valeur réelle du point centré</i>	
<i>Δx_i</i>	<i>Pas de la variation de la variable réelle</i>	
<i>Y_i</i>	<i>Fonction de réponse,</i>	
<i>R²</i>	<i>Coefficient de détermination,</i>	
<i>β₀</i>	<i>Terme constant du modèle,</i>	
<i>β_i</i>	<i>Coefficients du modèle de la variable X_i</i>	
<i>β_{ii}</i>	<i>Coefficients du modèle de la variable carrée X_j²</i>	

β_{ij}	<i>Coefficients du modèle d'interaction entre X_i et X_j.</i>
<i>ANOVA</i>	<i>Analysis Of Variance</i>
<i>H/E</i>	<i>Emulsion huile dans eau</i>
<i>EF</i>	<i>Électro-flottation</i>
<i>FEF</i>	<i>Floculation/Électro-flottation</i>
<i>EC</i>	<i>Electrocoagulation</i>
<i>RSM</i>	<i>Modélisation en surface de réponse</i>

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été consacrés aux effluents industriels contenant des résidus huileux et leurs impacts sur l'environnement. Ces rejets proviennent de plusieurs industries : mécanique, métallurgique et pétrolière. Ces industries génèrent de grandes quantités d'huile qui sont dans la majorité des cas rejetées dans la nature du fait de la non adaptation des procédés de séparation. La présence de l'huile dans l'eau peut se manifester de trois manières : mélange immiscible, émulsion huile/eau instables et émulsion secondaires huile/eau très stables. Dans les deux premiers cas, la séparation de l'huile est facile et nécessite l'utilisation de procédés mécaniques ou physico-chimiques. Cependant, dans les émulsions secondaires et, en raison de la présence d'agents tensioactifs et co-tensioactifs, les méthodes conventionnelles ne peuvent pas être appliquées. La méthode standard de traitement est la désémulsification chimique. Ce processus exige l'utilisation de grandes variétés de produits chimiques et la phase traitée nécessite une étape de purification secondaire accompagnée d'une consommation plus élevée d'eau et d'énergie [1].

Cependant, des normes environnementales de plus en plus draconiennes imposent dans les eaux épurées des teneurs en colloïdes et en résidus chimiques toujours plus bas. Les industries sont, en outre, confrontées au problème de l'élimination des boues formées par les floccs chimiques. Plusieurs procédés de prétraitement (filtration, centrifugation, coagulation, précipitation,) des émulsions huile/eau ont été développés ces dernières années pour limiter la pollution [2]. Les procédés membranaires ont ouvert de bonnes perspectives pour le traitement des émulsions ou la récupération de produits organiques. Néanmoins, ces techniques présentent à l'état actuel des limitations dues essentiellement à la polarisation de concentration à la surface de la membrane. Pour ces raisons, les procédés électrochimiques sont considérés comme des technologies concurrentielles et intéressantes pour ce type de traitement. Ces techniques reposent sur des phénomènes électrochimiques combinés à d'autres phénomènes physiques dans l'objectif du traitement des effluents liquides. Les techniques électrolytiques de flottation sont fortement souples comparativement à d'autres techniques de flottation.

Les technologies électrochimiques sont connues depuis longtemps, en particulier l'électrooxydation, l'électrocoagulation et l'électroflottation, qui ont été employées par plusieurs chercheurs dans différents domaines de traitement des effluents liquides.

Une revue complète sur les technologies électrochimiques pour le traitement des effluents industriels a été faite par *Chen* [3].

L'électroflottation constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Ce procédé réalise une séparation liquide-solide par flottation des floes par ascension des microbulles d'hydrogène et dans une moindre part de microbulles d'oxygène produites par l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées. L'électroflottation a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé.

L'électrocoagulation peut ainsi représenter une alternative au traitement physicochimique des eaux usées. Elle procède par la dissolution d'une électrode sous l'effet d'un courant électrique qui libère in situ des ions capables de coaguler-floculer des colloïdes en suspension. Cette technique ne nécessite pas ou peu d'ajout de produits chimiques coûteux et limite le volume de boues. Les floes formés sont éliminés généralement par décantation, flottation ou filtration. Dans la plupart des applications de l'électrocoagulation, les électrodes utilisées sont en fer et en aluminium à cause de leurs faibles prix et des valences élevées des cations qu'elles produisent. En effet, les avantages de l'électrocoagulation incluent la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sélectivité, la flexibilité et l'efficacité du coût.

En 19^{ème} siècle l'électrocoagulation a été considérée comme une technologie prometteuse pour le traitement de la pollution de l'eau, mais pendant 20 ans, le procédé de l'électrocoagulation a été ralenti par le coût élevé de l'investissement et de la concurrence avec d'autres processus de traitement chimique. Toutefois quelques applications de l'électrocoagulation sont restées très limitées et surtout à petite échelle.

Récemment, L'électrocoagulation est devenue une méthode électrochimique très importante à travers plusieurs succès qui ont été acquis dans le traitement des polluants solubles ou colloïdaux, tels que l'eau usagée contenant les métaux lourds, émulsions, suspensions, mais également dans le traitement de l'eau potable.

L'objectif de cette thèse est l'application des techniques électrochimiques dans le traitement des effluents huileux et l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité de traitement. L'électroflottation et l'électrocoagulation ont été choisies comme procédés électrolytiques pour le traitement d'une émulsion d'huile de coupe de type H/E.

L'émulsion choisie est souvent utilisée dans l'industrie mécanique et métallurgique pour remplir plusieurs fonctions dans diverses opérations d'usinage et elle engendre une pollution importante et difficile à traiter ce qui nécessite (exige) son traitement avant rejet dans le milieu naturel.

Nos recherches sont essentiellement consacrées à :

- ❖ L'étude des capacités et les limites de l'électroflottation dans la séparation des émulsions d'huile de coupe ;
- ❖ L'étude de l'efficacité du couplage de la floculation chimique avec l'électroflottation dans le traitement des émulsions ;
- ❖ L'optimisation et l'analyse des effets des paramètres opératoires dans le traitement des émulsions par électrocoagulation en utilisant une méthodologie expérimentale basée sur une modélisation en surface de réponse (*RSM*).

Ce manuscrit se décompose en sept chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons, à partir de la littérature, les principales propriétés des colloïdes et des émulsions. Nous nous sommes intéressés aux émulsions huile dans eau et leurs stabilités et instabilités.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique mettant en évidence l'état de l'art des procédés électrochimiques et l'histoire de ses progrès à travers les applications à différents domaines de traitement des effluents liquides.

Dans le troisième chapitre, une introduction aux plans d'expériences est présentée.

Le quatrième chapitre vise à décrire les méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans ce travail, ainsi que les principales caractéristiques physiques et chimiques des produits utilisés.

La technologie des procédés électrochimiques est très diverse, nous avons choisi de travailler avec un système simple, maniable et de petit volume. Il consiste en un réacteur électrochimique fonctionnant en régime discontinu et contenant des électrodes à plaques parallèles en fer ou en aluminium entre lesquelles nous avons appliqué une différence de potentiel à l'aide d'un générateur de courant continu.

Les conditions opératoires ont été choisies de telle sorte qu'elles soient les plus proches des applications industrielles. Nous avons testé les effets de plusieurs paramètres tels que ;

la concentration de l'émulsion, le pH, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte et le temps de traitement sur l'efficacité du traitement. Les mesures de la turbidité, de la demande chimique en oxygène (*DCO*) et de la conductivité électrique ont été utilisées pour l'évaluation du rendement d'élimination d'huile. En utilisant un logiciel de plan d'expériences, nous avons procédé à l'optimisation des conditions opératoires conduisant à une meilleure séparation d'huile.

Dans le cinquième chapitre, nous proposons le processus de l'électroflottation pour la déstabilisation des émulsions *H/E*. Ainsi, l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur l'efficacité de cette opération a été évalué.

Le sixième chapitre traite des résultats que nous avons obtenus dans le cas de couplage de l'électroflottation avec la floculation chimique. Nous avons essayé d'appliquer une méthodologie des plans d'expériences qui nous a permis de déterminer l'effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de l'opération.

Enfin, le chapitre sept est consacré à l'étude de l'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe en utilisant une méthodologie de plans d'expériences. Les effets des facteurs opératoires sur la diminution de la turbidité et la demande chimique en oxygène (*DCO*) de l'émulsion traitée ont été évalués par simulation. Des modèles polynomiaux ont été proposés par la modélisation de surface de réponse (*RSM*). Ce chapitre présente aussi une comparaison entre l'électrocoagulation et le procédé de l'électroflottation qui est basée sur l'efficacité du traitement et la consommation énergétique, afin d'identifier les avantages et les inconvénients des deux procédés.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale, dans la quelle nous présentons les principaux résultats obtenus et les perspectives pour l'amélioration du procédé.

PARTIE A

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

LES EMULSIONS ET LES PROCEDES DE LEUR DESTABILISATION

I.1 INTRODUCTION

La dispersion d'un liquide dans un autre liquide immiscible, est un processus très important dans le domaine industriel, où l'émulsification est un exemple de phénomène de dispersion. Les émulsions sont des systèmes hétérogènes constitués par deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes. Il est généralement admis que la tension interfaciale entre les deux liquides doit être faible pour que l'émulsion puisse se former. Ceci est réalisé par l'ajout des tensioactifs, encore appelés agents de surface ou surfactants.

La localisation de ces agents de surface au niveau de l'interface huile-eau, tout en abaissant la tension interfaciale, modifie aussi les propriétés physico-chimiques et rhéologiques du système.

I.2 PARTICULES COLLOIDALES

I.2.1 Définition et principe d'agrégation des particules colloïdales

Les colloïdes sont des particules solides organiques ou minérales ayant, des dimensions comprises entre 1 nm et $1\text{ }\mu\text{m}$. Ils se répartissent en fonction de leur dimension en trois catégories : les colloïdes moléculaires, macromoléculaires et micellaires [4]. De plus, on distingue dans chacune de ces catégories deux types de colloïdes en fonction de leur affinité avec l'eau :

- Les colloïdes hydrophiles entourés d'une enveloppe de molécules d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements OH , NH_2 , $COOH$ totalement ou partiellement ionisés. Les protéines se trouvent dans cette catégorie.
- Les colloïdes hydrophobes qui n'ont aucune affinité avec l'eau et dont la stabilité est due à leur charge électrique de surface : leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée, on doit la faciliter à l'aide de moyens chimiques (stabilisant) ou physiques (agitation).

En 1892, *Picton et Linder* [5] ont établi que les particules dans une suspension colloïdale migrent sous l'influence d'un champ électrique, indiquant qu'elles sont électriquement chargées. Le signe de leur charge est déterminé par leur direction de migration. La présence de charges électriques à leur surface engendrent alors des forces de répulsion ou d'attraction intercolloïdales qui deviennent aussi significatives que les forces de gravitation ou les forces hydrodynamiques [6-8]. Dans le cas de forces de répulsion

prépondérantes entre les particules colloïdales, celles-ci ne peuvent s'agréger en particules de masse plus grande ; le système est dit stable.

On distingue aussi les solutions de colloïdes hydrophiles et les solutions de colloïdes hydrophobes, ces dernières sont plus stables que les solutions de colloïdes hydrophiles.

Parmi les solutions colloïdales hydrophobes on cite :

- Les émulsions d'huile dans eau. L'ajout d'un stabilisateur permet d'éviter le phénomène de coalescence.
- Les solutions d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .
- Les suspensions d'hydroxyde de fer, $\{Fe(OH)_3\}$ et d'oxyde de fer, (FeO_3) .
- La suspension d'halogénure d'argent, obtenue en mélangeant du nitrate d'argent et un halogénure alcalin.

Pour établir le mécanisme de stabilisation ou de déstabilisation entre particules colloïdales, différentes théories ont été avancées suivant la répartition des charges électriques entourant les particules. La théorie la plus couramment utilisée est celle de la double couche électrique.

I.2.2 Théorie DLVO de la double couche électrique

Cette théorie a été établie par *Derjaguin et Landau* [9] et *Verwey et Overbeek* [10]. Il y est décrit que les propriétés des colloïdes et l'ensemble des phénomènes électrocinétiques sont essentiellement de nature électrochimique. Les particules colloïdales suivant leur nature acquièrent leurs charges de surface généralement négatives de diverses manières.

Ces charges jouent un rôle très important dans la stabilisation des émulsions et dans la caractérisation des particules. Les solides contiennent des groupes ionisables conduisant à la dissociation d'ions à l'interface solide-liquide [11]. Des ions spécifiques (Cl^- , OH^- , COO^- ...) peuvent être adsorbés par des complexes de surface ou par des composés formant la surface des particules [12]. Les charges de surface attirent les ions positifs en solution dans l'eau, lesquels adhèrent fortement à la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs. Ces ions forment une première couche rigide large de quelques Angströms au voisinage immédiat de la particule.

La charge de cette couche est proportionnelle à la surface des particules et à la conductivité du milieu. Elle influe sur l'épaisseur de la couche diffuse par son effet d'attraction électrostatique.

Le modèle *DLVO*, présenté sur la figure I.1, énonce alors que cette couche rigide, dite de Stern. Cette couche est suivie d'une large couche diffuse, dite de *Gouy-Chapman*, où les espèces ioniques sont soumises de façon compétitive, d'une part à une diffusion qui tend à les répartir uniformément dans la solution, d'autre part au champ électrostatique de la particule. Cette couche diffuse a une épaisseur comprise entre 10 \AA et une fraction de micromètre et possède une distribution inégale des charges électriques [13]. La couche diffuse joue un rôle très important dans les phénomènes de stabilisation des émulsions.

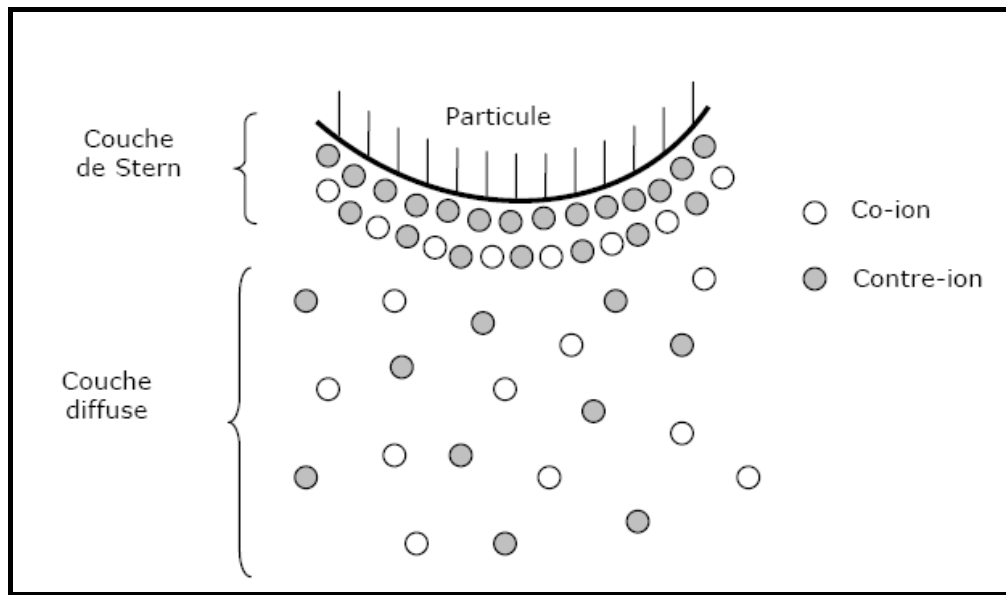


Figure I.1 : Double couche électrique

En 1924, *Stern* [14] a décrit la répartition du potentiel électrostatique dans la double couche électrique en fonction de la distance à la surface de la particule. Selon la figure I.2, la surface du colloïde peut être assimilée à un plan possédant une charge surfacique générant un potentiel de surface ψ_0 (*potentiel de Nernst*). Dans la couche mince, le potentiel décroît linéairement jusqu'au potentiel de Stern ψ_S marquant le début de la couche diffuse. Dans la couche diffuse, où existe un libre échange d'ions, la décroissance du potentiel électrique ψ en fonction de la distance, y , suit la loi de Poisson :

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = -\frac{\rho_r}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{I.1})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la constante diélectrique de la solution entourant la particule et ρ_r est la densité de charges volumiques telle que :

$$\rho_r = \sum z_i e c_i \quad (\text{I.2})$$

Avec z_i et c_i désignant respectivement les valences et les concentrations des ions i en solution; et e désigne la charge électrique de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

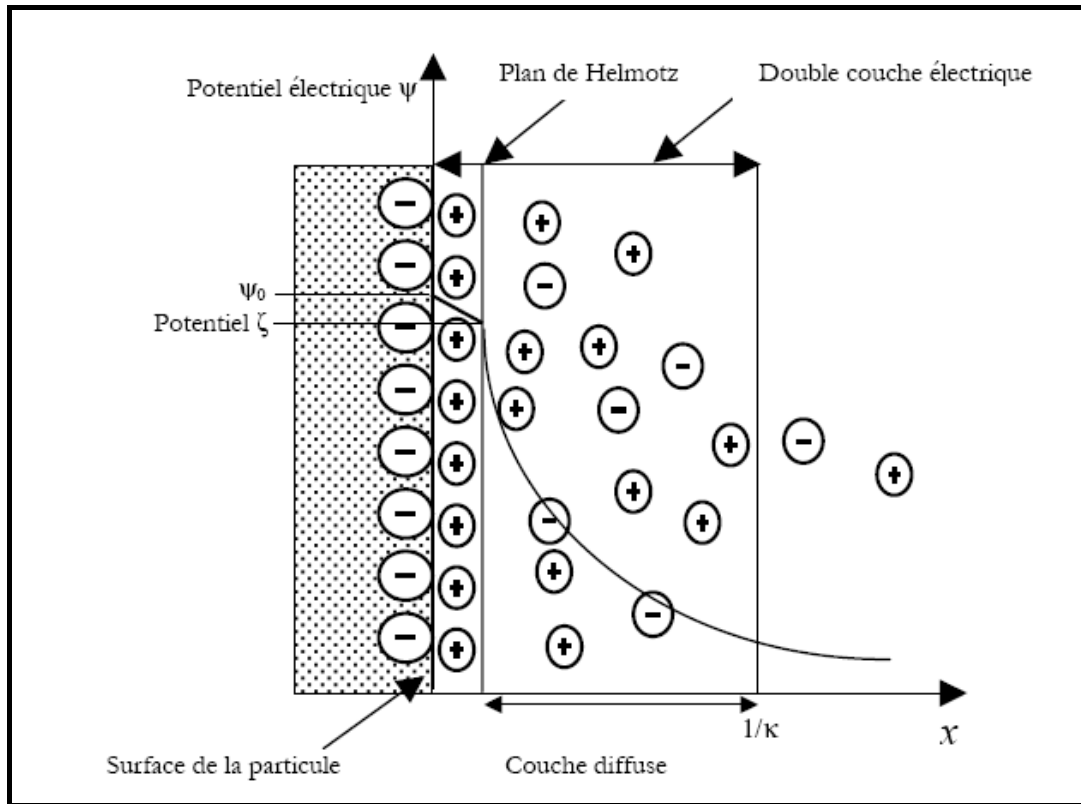


Figure I. 2 : Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule.

Dans la couche diffuse, la concentration C_i peut être définie en fonction de la distance au potentiel de Stern par l'équation de Boltzmann :

$$C_i = C_{iS} \cdot \exp\left(-\frac{Z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{I.3})$$

Il s'ensuit :

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} = -\left(\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right) \sum Z_i C_{iS} \exp\left(-\frac{Z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{I.4})$$

Où T est la température, k_B est la constante de Boltzmann et C_{iS} est la concentration ionique au plan de Stern. Selon les caractéristiques du milieu, il est alors plus ou moins aisé de résoudre cette équation différentielle. Le cas favorable est celui où $z_i e \psi \ll k_B T$

($\psi_S < 25 \text{ mV}$); on obtient alors :

$$\psi = \psi_S \cdot \exp(-K_Y) \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Avec } K^2 = \left(-\frac{e^2 \sum Z_i^2 C_{iS}}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T} \right) \quad (\text{I.6})$$

L'épaisseur de la couche diffuse, représentant à peu près l'épaisseur de la double couche, est définie par $1/k$ dite longueur de *Debye-Hückel*. Dans l'eau à 25°C , cette longueur de l'ordre de 30 à 100 \AA est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{K} = \frac{0,31}{\sqrt{\sum Z_i^2 C_{iS}}} \quad (\text{en mm}) \quad (\text{I.7})$$

I.3 LES EMULSIONS

Une émulsion est une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles l'un dans l'autre tels que l'eau et l'huile, à laquelle on ajoute généralement un agent de surface (tensioactif). Le processus de dispersion consiste à cisailer l'une des phases dans l'autre de manière à former des gouttelettes dont la taille peut varier de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ à environ $10 \text{ }\mu\text{m}$ [15,16].

Suivant les auteurs et leur domaine scientifique d'appartenance, le vocabulaire utilisé pour qualifier le système diphasique liquide-liquide varie. *Becher* [17] indique que la limitation de tailles inférieures à $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ ne repose sur aucune base théorique mais seulement sur les métrologies existantes à l'époque qui ne permettaient pas de faire des mesures de tailles de gouttes inférieures à $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. Plus généralement, pour des systèmes contenant des gouttelettes de tailles importantes, supérieures à quelques micromètres, on parle de macroémulsion, tandis que pour les systèmes dont la taille des gouttelettes de la phase dispersée se situe entre 1 à 50 nanomètres , on parle de microémulsion [18].

Les émulsions sont qualifiées de « directes » ou « inverses », selon la nature aqueuse ou huileuse de la phase continue. Ces différents systèmes sont décrits dans la figure I.3:

✚ Les émulsions directes huile dans eau (H/E) : la phase continue est une phase aqueuse et, la phase dispersée étant une phase organique.

✚ Les émulsions inverses eau dans l'huile (E/H) : la phase continue est une phase organique, alors que la phase dispersée est la phase aqueuse.

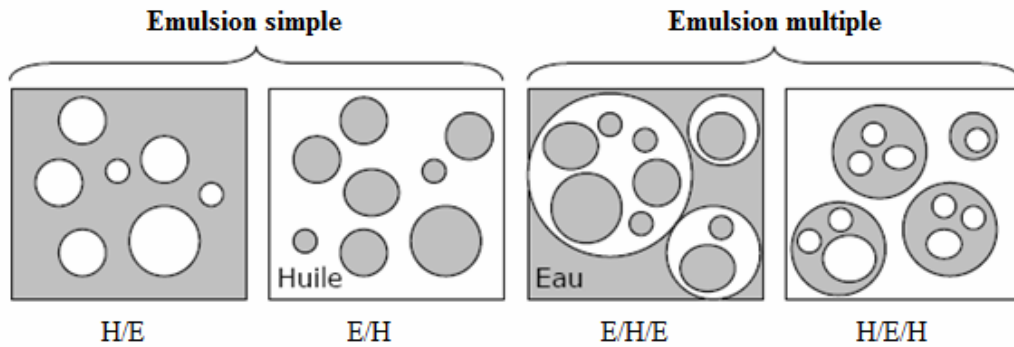


Figure I.3 : Différents types d'émulsions

Le type d'une émulsion simple, direct ou inverse, est fixé au premier ordre par la solubilité préférentielle du tensioactif dans l'une ou l'autre des phases, en accord avec la règle empirique de *Bancroft* [19] : le recours à un tensioactif hydrosoluble permet de former préférentiellement une émulsion directe, alors qu'un tensioactif liposoluble favorise une émulsion inverse.

I.3.1 Phénoménologie de la formation, stabilisation et déstabilisation des émulsions

I. 3.1.1 Formation des émulsions

Deux liquides non miscibles peuvent, sous l'effet d'une agitation mécanique, former un système dispersé. Pour avoir une émulsion suffisamment stable, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif pour diminuer la tension interfaciale eau/huile, afin de permettre la dispersion.

D'un point de vue pratique, la formation d'émulsion s'accompagne d'un accroissement considérable de l'aire interfaciale et nécessite un apport d'énergie fournie, par exemple, par agitation mécanique. L'interface se déforme alors jusqu'à la formation de gouttelettes, ce qui représente une étape critique du processus d'émulsification. Les gouttelettes peuvent recalescer aussitôt après leur formation. Ce qui constitue également une étape critique du processus d'émulsification. A ce niveau, le choix du tensioactif est primordial.

La vitesse de coalescence des gouttes de la phase dispersée dépend essentiellement de la nature et de la concentration du tensioactif [20].

1.3.1.2 Stabilité des émulsions

La stabilité d'une dispersion colloïdale peut être définie comme l'aptitude du système à conserver ses caractéristiques physiques de dispersion et d'homogénéité. D'après *Myers* [21], elle est une forme de résistance à une perturbation moléculaire ou chimique.

L'abaissement de la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée, en utilisant des surfactants, n'est pas le seul facteur qui détermine la stabilité des émulsions [15].

La stabilité d'une émulsion est déterminée par le comportement des gouttelettes dispersées dans la phase continue, qui sont soumises à un mouvement brownien très important par rapport à leur vitesse ascensionnelle.

De ce fait, les gouttelettes s'entrechoquent souvent. Si, alors de leur collision, les gouttelettes forment des gouttes plus grosses (phénomène de coalescence), il en résulte la séparation entre la phase aqueuse et la phase organique, l'émulsion est instable.

Généralement, la stabilité des émulsions est basée sur un aspect dynamique et un autre thermodynamique.

A) Aspect dynamique

La stabilité dynamique est caractérisée par la vitesse de coalescence et les interactions entre les gouttelettes dispersées. Ce phénomène est lié à deux types d'interactions entre les gouttelettes [15,16] :

🚫 Empêchement du rapprochement des gouttelettes (effets de répulsion)

Les particules colloïdales lipophiles possédant habituellement une charge électrique négative située à leur surface. *Derjagrin et Landan et Verwey et Overbeek*, ont montré, [9,10], selon leur théorie de la double couche (*DLVO*), le mécanisme de stabilité des colloïdes. Pour deux particules colloïdales amenées à se rapprocher sous l'effet de l'agitation ou par effet thermique, il y aura une interaction au niveau de leur double couche. L'énergie totale d'interaction (V_T) entre les deux particules peut alors se décomposer en énergie de répulsion (V_R) due au potentiel électrique et une énergie d'attraction (V_A) due aux forces de cohésion de *VanDeer waals* qui sont fonction de la distance entre les deux

particules [15,22, 23]. La figure I.4 illustre la variation de l'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales lipophiles.

$$V_T = V_R + V_A \quad (I.8)$$

$$V_R = \frac{2\sigma^2}{\varepsilon K} e^{(-2Kd)} \quad (I.9)$$

$$V_A = -\frac{h_A}{48\pi d^2} \quad (I.10)$$

Où h_A est la constante de *Hamaker* ($\sim 10^{-20}$), $2d$ est la distance entre les deux particules, σ est la charge surfacique de la particule, $1/k$ est l'épaisseur de la couche diffuse et ε , la constante diélectrique du milieu.

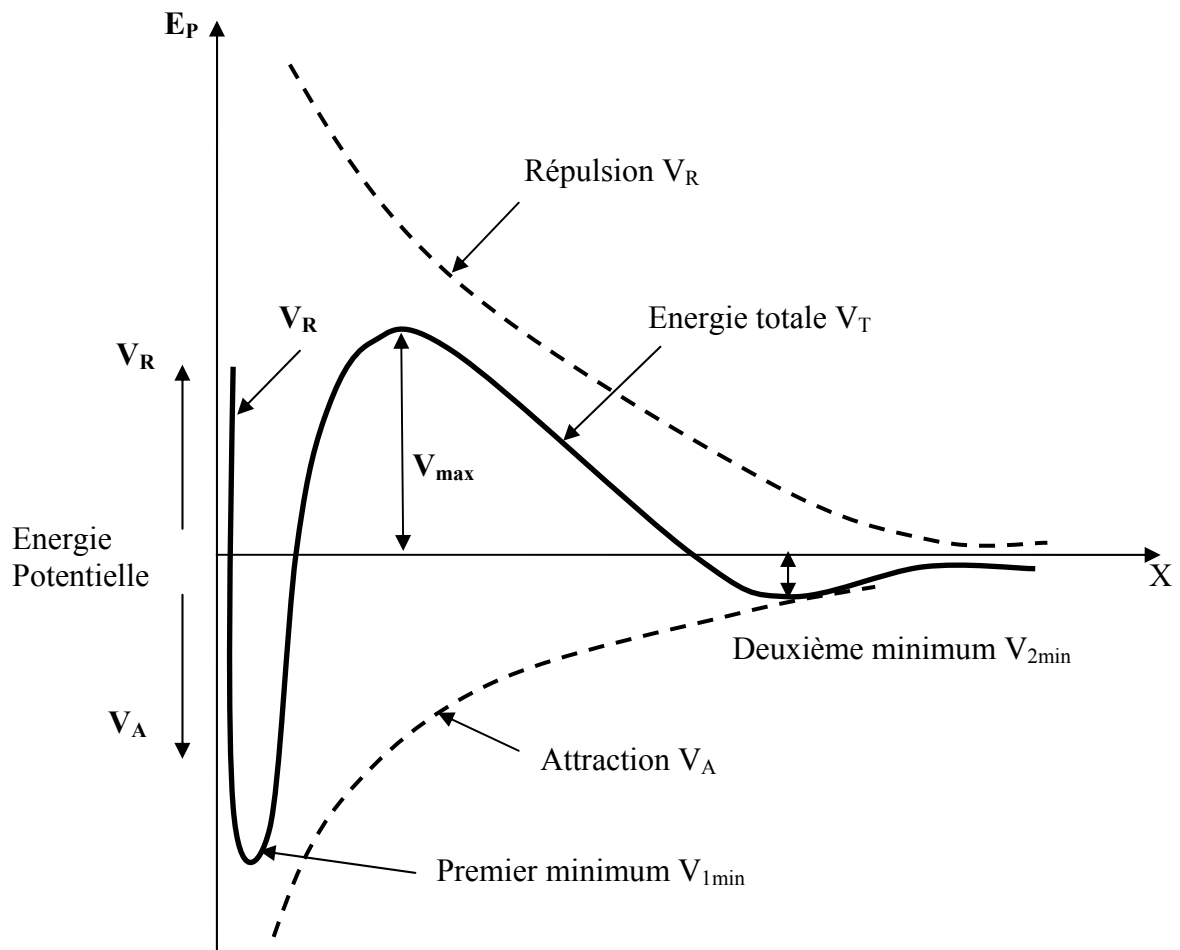


Figure I.4 : Energie potentielle d'interaction entre deux particules colloïdales en fonction de leur distance [24].

Empêchement de la rupture du film interfacial

Dans certains cas, la stabilité des émulsions est liée à l'existence d'une barrière stérique qui empêche la coalescence entre les gouttelettes dispersées. Cet effet de stabilisation stérique n'entre en jeu que si les particules sont très proches les unes des autres lorsque les couches adsorbées de tensioactifs sont pratiquement en contact [15]. Cette barrière stérique est liée soit au film interfacial de tensioactif et de cotensioactif adsorbés à l'interface, soit aux polymères adsorbés à l'interface.

B/ Aspect thermodynamique

Lorsque les gouttelettes coalescent sous l'effet du mouvement Brownien, l'aire interfaciale entre les deux phases diminue, la tension interfaciale devient négative, l'émulsion est instable thermodynamiquement.

Ce système déséquilibré va donc se redisperser spontanément jusqu'à ce que la tension interfaciale redevienne nulle. L'émulsion retrouve sa stabilité du point de vue thermodynamique [22].

1.3.1.3 Instabilité des émulsions

Au cours du temps, une émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent; les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories, schématisées sur la figure 1.5 :

- La première regroupe les phénomènes de migration de gouttes et met en jeu des phénomènes réversibles : floculation, sédimentation et crémage;
- La seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus irréversibles : coalescence, mûrissement *d'Ostwald* ou inversion de phase.

a) La floculation

Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes. Ce phénomène, appelé floculation, est souvent précurseur de la sédimentation des grappes ainsi formées. La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et forces de *Van der Waals* [25].

Les gouttelettes d'une émulsion sont en effet animées d'un mouvement brownien, qui induit des chocs entre les gouttelettes. Si une interaction attractive suffisante existe entre

les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées. La floculation ne conduit pas nécessairement à la coalescence mais elle est fréquemment le précurseur d'une rupture complète liée à la proximité des gouttelettes [15,26].

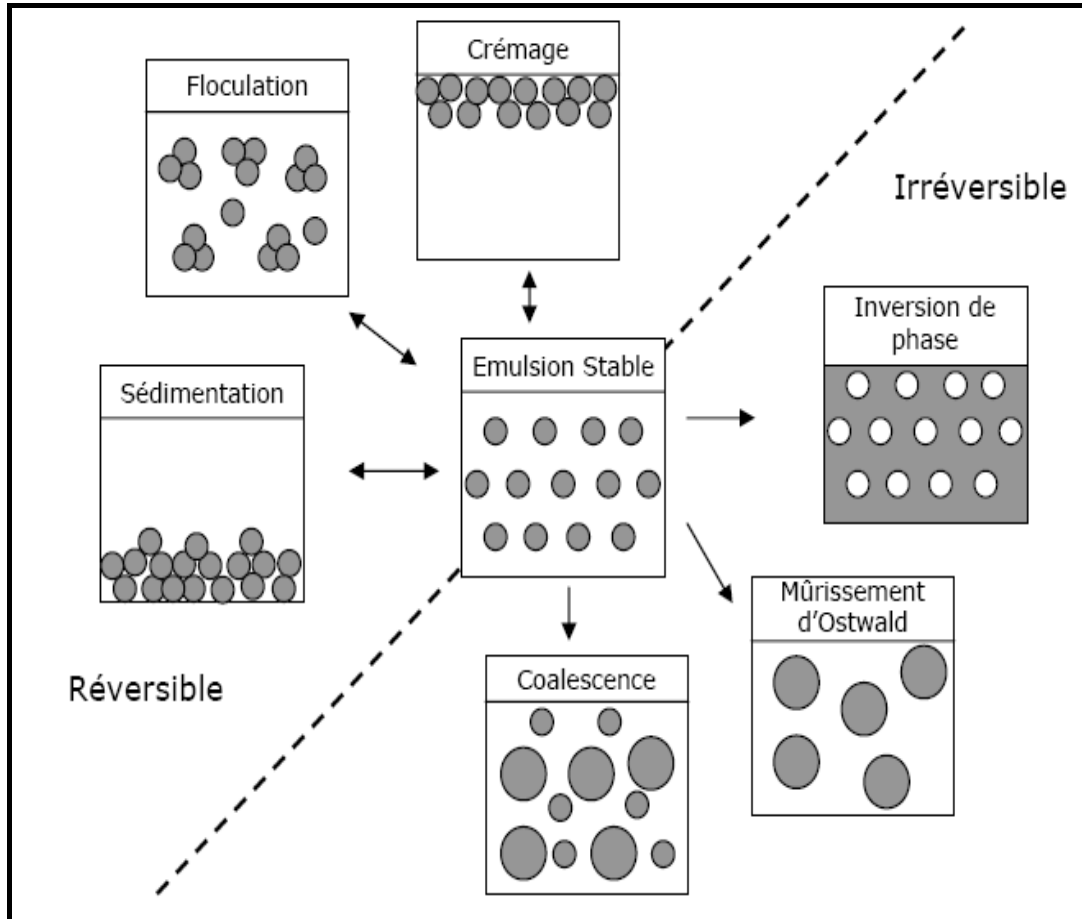


Figure I.5 : Phénomènes d'instabilité des émulsions

b) Le crémage ou la sédimentation

Le crémage ou la sédimentation des globules émulsionnés, aboutit à une perte d'homogénéité, ce phénomène est dû au champ de pesanteur qui va entraîner les gouttelettes vers le haut ou vers le bas et former une crème ou sédiment.

Une gouttelette de rayon r et de masse m , plongée dans une phase continue de viscosité η . Cette gouttelette étant soumise à une force due au champ de pesanteur:

$$\vec{F} = m\vec{g} \tag{I.11}$$

Du fait des frottements de la gouttelette sur le fluide constituant la phase continue, une résistance visqueuse se développe, proportionnelle à la vitesse de la gouttelette, exprimée par la loi de Stokes :

$$\vec{R} = 6\pi\eta r\vec{v} \quad (\text{I.12})$$

Lorsque ces deux forces se compensent, la gouttelette atteint sa vitesse limite, qui est la vitesse de sédimentation. Le crémage ou la sédimentation de la phase dispersée est due à la différence de densité entre phase dispersée et phase dispersante, la vitesse du processus est donnée par la loi de Stokes [27].

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta} \quad (\text{I.13})$$

Avec

v = vitesse de sédimentation ou de flottation,

m = masse apparente des gouttelettes,

η = viscosité de la phase continue,

r = rayon de la gouttelette,

$\Delta\rho$ = différence de masse volumique entre la gouttelette et la phase continue.

g : Accélération de la pesanteur.

c) *La coalescence*

La floculation, la sédimentation et le crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions [25]. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion, elle aboutit à une rupture irréversible de l'émulsion, et à une éventuelle séparation d'une partie de la phase huileuse. La coalescence fait suite au rapprochement de deux ou plusieurs gouttelettes, puis l'amincissement suivi de la rupture du film mince de la phase continue situé entre les gouttelettes [15, 16,26]. Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence.

Le processus se répétant, la phase dispersée se sépare, et l'on revient au système diphasique de départ.

d) Inversion de phases

Pour certains auteurs, l'inversion de phase est un phénomène de dégradation de l'émulsion. L'inversion de phases est un phénomène par lequel des émulsions, contenant des fractions volumiques élevées de phase dispersée, peuvent s'inverser en passant par exemple de E/H à H/E , et qui apparaît généralement après addition de certains agents, ou par modification de la température, ce qui change la valeur de la balance hydrophile lipophile (HLB) du surfactif ou du polymère stabilisant [15].

Toutes les théories décrivant les procédés d'émulsification sont le résultat de plus d'un demi-siècle de nombreuses recherches consacrées à la compréhension des phénomènes qui interviennent dans la formation et la destruction des émulsions.

L'étude de l'inversion de phases est beaucoup plus récente, et laisse entrevoir que les phénomènes à prendre en compte sont différents de ceux décrits par les études précédentes. A travers l'inversion on peut en effet obtenir des émulsions avec des caractéristiques particulières (par exemple, une très faible taille des gouttes) dans des conditions complètement différentes de celles décrites par les recherches portant sur l'émulsification directe. Il semblerait donc que l'inversion correspond à un phénomène discontinu, qui produit une perte de la « mémoire » du système, et est souvent caractérisé par des aspects fortement aléatoires.

e) Mûrissement d'Ostwald

À l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille: on observe généralement une granulométrie se rapprochant d'une distribution log-normale. Dans chaque classe de taille existe donc une surpression de Laplace différente, plus grande pour les faibles tailles. L'existence de cette surpression implique que le potentiel chimique dans les petites gouttes est plus élevé que dans les grosses gouttes. Le retour vers l'équilibre thermodynamique s'accompagne donc d'un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttelettes se vident au profit des plus grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène constitue le mûrissement d'*Ostwald* [25].

1.3.1.4 Déstabilisation des émulsions par coagulation–floculation chimique

La coagulation est un terme utilisé pour décrire le processus de l'agrégation des particules colloïdales dans de grands agrégats.

L'agrégation des particules est effectuée par deux mécanismes distincts : transport de particules pour affecter le contact interparticulaire, et déstabilisation de particules pour permettre l'attachement quand le contact se produit [28].

La coagulation est la déstabilisation ou l'agrégation des particules colloïdales pour favoriser leur agglomération [29,30]. *O'Melia* [31] a défini la coagulation comme étant le terme appliqué au processus global de l'agrégation des particules, y compris la déstabilisation et le transport des particules. Elle résulte d'une diminution de la charge statique surfacique ou d'une liaison inter particules qui revient au pontage des particules.

L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules colloïdales par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocs par absorption et agrégation. Les flocs ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite (*Figure I.6*).

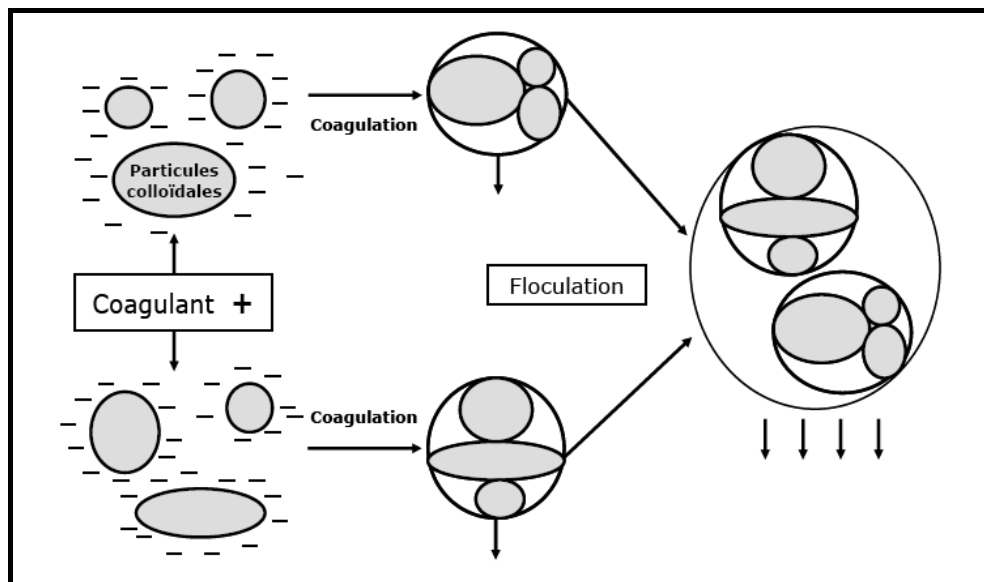


Figure I.6 : Phénomène de Coagulation-Floculation

La floculation recouvre le processus de collision des particules, la formation et la croissance par regroupement des micro-flocs, qui a lieu simultanément ou consécutivement à la coagulation. Pour coaguler des particules, l'alternative est d'ajouter des charges électriques dans la suspension sous forme d'électrolytes (*sels*) ou de polyélectrolytes (*polymères*). La coagulation demeure l'étape préparative la plus importante pour la floculation, cette dernière est imputable aux conditions suivantes [23, 32]:

- ✚ au mouvement brownien des particules (floculation péricinétique)
- ✚ au déplacement d'une partie du fluide (floculation orthocinétique).

Différents modes de coagulation-floculation peuvent être distingués : la coagulation électrostatique, par neutralisation de charges ou par pontage des particules.

a) Coagulation-floculation par des électrolytes

Depuis longtemps, les sels de métaux sont utilisés en tant qu'agents coagulants dans la purification de l'eau. L'ajout de coagulant va déstabiliser la suspension colloïdale. En effet, son rôle consiste à diminuer les forces de répulsion électrostatique, afin de compresser la double couche ionique autour de la particule. Quand la barrière d'énergie est abaissée, deux particules se rapprochant suffisamment peuvent entrer en contact. Les sels les plus souvent employés sont le sulfate d'aluminium $\{Al_2(SO_4)_3\}$ et le chlorure ferrique ($FeCl_3$).

Ces sels métalliques sont des électrolytes forts qui fournissent, par dissociation dans la solution, des cations trivalents à fort pouvoir déstabilisant. *Rios et al* [33] ont utilisé le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ pour le traitement des huiles de coupe. *Duan et Gregory* [34] ont utilisé le sulfate d'aluminium $\{Al_2(SO_4)_3\}$ pour le traitement des effluents chargés d'acide humique.

Plusieurs autres types de sels peuvent être utilisés tels que : les hydroxydes métalliques $\{Al(OH)_3, Fe(OH)_3\}$, des oxydes métalliques $\{Al_2O_3$ ou $Fe_2O_3\}$ et des sels métalliques $\{Al_2(SO_4)_3, Fe_2(SO_4)_3\}$. Le choix de type de coagulant prenant le plus souvent la forme d'un cation trivalent (Al^{3+} ou Fe^{3+}) permet de rendre la concentration critique de coagulation la plus faible possible. Néanmoins, suivant la concentration en coagulant et la valeur du *pH*, les formes que prennent ces coagulants peuvent être très différentes. De nombreuses études se sont attachées à la détermination de ces diverses formes [34-36].

b) Coagulation-floculation par des polyélectrolytes

La coagulation-floculation par des polyélectrolytes est un cas particulier de la coagulation par adsorption, où le coagulant est un polyélectrolyte (polymère) ou une macromolécule. Quand le polymère est assez proche d'une particule, une adsorption de surface par un de ses groupes fonctionnels peut se produire alors que le reste de la chaîne du polymère est momentanément libre. Deux principaux mécanismes de coagulation peuvent exister : par neutralisation de charge ou par pontage des particules.

Des polymères cationiques à faible poids moléculaire (< 300.000) sont ajoutés pour les coaguler par neutralisation de charge. D'après *Gregory* [37], le polymère cationique s'adsorbe localement et à plat sur la particule par lien électrostatique et occasionne un

renversement de charge à l'endroit adsorbé (*Figure I.7,a*). L'effet obtenu est une neutralisation de la charge globale de surface, entraînant la coagulation des particules.

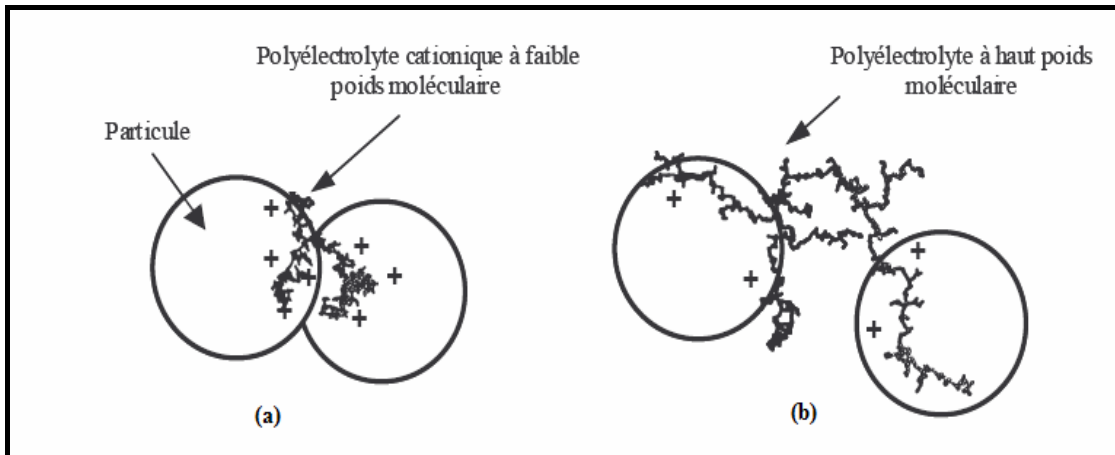


Figure. I.7 : Mécanisme de coagulation par adsorption de polyélectrolytes, (a) coagulation par neutralisation de charges, (b) coagulation par pontage [38].

Cependant, par analogie avec les électrolytes, il faut introduire une dose optimale de polymères, car tout excès inverse la charge de la particule et réstabilise la suspension.

Des polyélectrolytes synthétiques à haut poids moléculaire avec une chaîne moléculaire linéaire (*i.e.* non-cyclique) sont utilisés pour coaguler les particules par pontage. Ce type de polymère s'adsorbe sur les particules en peu de sites. Lorsque le polymère rattaché à l'une des particules s'adsorbe sur une autre particule en rapprochement, il se produit une coagulation par la formation d'un "pont" (*Figure I.7,b*). Dans ce type de mécanisme, l'extension spatiale du polyélectrolyte est importante. Il est nécessaire que les parties de polymère non rattachées au colloïde s'étendent suffisamment, d'une distance d'au moins deux doubles couches, de telle façon que les forces de répulsion électrostatique entre colloïdes ne soient pas opérantes.

I.3.2 Facteurs influençant le processus de coagulation-floculation

I.3.2.1 Effet de la dose de coagulant et du pH

La structure et la densité du floc formé avec l'ajout de coagulant dépendent fortement du *pH* et du coagulant [39].

- L'augmentation de la concentration en coagulant et donc de la taille des floccs fait diminuer la densité effective des floccs.

- La taille des floccs augmente quand on se rapproche de l'optimum de floculation.

1.3.2.2 Effet de la température

Plusieurs études ont été effectuées sur l'influence de la température lors du processus de coagulation floculation. *Mohtadi et Rao* [39] notent que l'abaissement de la température entraîne une décroissance de la taille des floccs et un déplacement du pH optimum de floculation vers des pH basiques. Par ailleurs, *Darme* [40] indique que la température a un effet inhibiteur sur les mécanismes de floculation pour des valeurs inférieures à 10 °C.

1.3.2.3 Effet de l'agitation

Quelques études montrent que la taille des floccs diminue lorsque l'intensité de l'agitation augmente [39]. La dimension fractale et donc la densité des floccs augmentent avec le gradient de vitesse.

1.3.3 Cinétique de floculation

Selon le modèle de *Smoluchowski* [41], la floculation résulte des processus de collision par agitation entre particules primaires et aboutit à la formation de doublets, triplets, quadruplets, etc., avec en bout de chaîne un flocc contenant un grand nombre de particules.

Dans un premier temps les contacts entre les particules sont causés par le mouvement brownien dans toutes les directions, cette étape de floculation est dite péricinétique.

D'après *Desjardin* [42], la vitesse de floculation ou la variation du nombre de particules de type *A* et *B*, par unité de volume et au cours du temps est donnée par la relation suivant :

$$F_p = -\frac{dN_{AB}}{dt} = \frac{4\mu K \theta N_{AB}^2}{3\eta} \quad (\text{I.14})$$

Avec :

N_{AB} : Nombre de particules par unité de volume

μ : Facteur de l'efficacité des collisions

K : Constante de Boltzman ($1,38.10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

θ : Température absolue (K)

η : Viscosité dynamique de l'eau (Pa.s).

Au cours du processus de floculation, le mouvement brownien a de moins en moins d'effet sur le mouvement des particules, dont la taille augmente progressivement.

Cette augmentation accroît aussi l'influence de la barrière énergétique et ceci réduit probablement encore le contact péricinétique [43].

Lorsque le contact entre les particules est induit par l'agitation produite au sein du fluide. L'agitation facilite l'agrégation en augmentant la probabilité de collisions entre les particules, dans ce cas la floculation est de type orthocinétique. La vitesse de floculation est décrite par l'équation suivante [42]:

$$F_o = -\frac{dN_{AB}}{dt} = \frac{2\mu G d^3 N_{AB}^2}{3} \quad (\text{I.15})$$

Avec :

d : diamètre des particules (cm)

G : gradient de vitesse (s^{-1})

Dans le modèle orthocinétique, le rayon de capture de l'agrégat est très important et dépend fortement d'un paramètre nommé dimension fractale [44]. Le coefficient de disparition des particules pour une agitation uniforme, définie par le gradient de vitesse G , s'écrit alors :

$$k_{AB} = \frac{4}{3} G a^3 \left(N_A^{\frac{1}{d_F}} + N_B^{\frac{1}{d_F}} \right)^3 \quad (\text{I.16})$$

Ici, les particules A et B sont supposées être des agrégats constitués de A et B particules primaires assimilées à des sphères de rayon a . Le rayon d'un agrégat de A particules, de dimension fractale d_F , est donné simplement par $a N_A^{\frac{1}{d_F}}$ [45].

I.4 LES FLUIDES DE COUPE

I.4.1 Introduction

Dans l'industrie mécanique et métallurgique, l'usinage des métaux est réalisé sur des machines-outils. Ce type d'opérations, qui mettent en contact de manière dynamique une pièce métallique et un outil, conduit à d'importants phénomènes de frottements qui se traduisent par une élévation de température et une usure de l'outil de coupe.

Afin de limiter ces phénomènes, les industries de transformation des métaux ont recours aux fluides de coupe, pour remplir plusieurs fonctions [46,47] :

- Refroidir l'outil de coupe et la pièce à usiner pour éviter toute déformation de ceux-ci

- Lubrifier l'interface copeau-outil afin de réduire les frottements, ce qui diminue ainsi la puissance consommée.
- Eliminer les copeaux et les impuretés pour limiter les risques de détérioration de la surface usinée des pièces.
- Protéger de la corrosion les pièces usinées ainsi que l'outil de coupe.

La diversité des opérations d'usinage et la grande variété des métaux à usiner nécessitent une gamme très large de fluide de coupe. De ce fait, on distingue deux catégories principales de fluides de coupe [48].

- Les fluides de coupe entiers : les produits anhydres, généralement sans eau, sont employés lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification.
- Les fluides de coupe aqueux : les produits sont livrés concentrés, ils sont utilisés à des faibles concentrations dans l'eau.

I.4.2 Classification des fluides de coupe aqueux

La diversité des opérations d'usinage et la grande variété des métaux à usiner nécessitent une gamme très large de fluide de coupe. Ces derniers sont livrés concentrés, ils sont utilisés à des faibles concentrations dans l'eau.

Les fluides de coupe aqueux sont obtenus après dispersion dans l'eau de produits concentrés de formulations complexes (huile minérale, agents émulseurs, inhibiteurs de corrosion, additifs divers). Ces produits, émulsifiables en toutes proportions avec l'eau, sont couramment utilisés à des concentrations variant de 1 à 10 % pour 90 à 99 % d'eau [23]. Selon la nature et la proportion relative des produits concentrés de départ, on distingue trois types de fluides de coupe aqueux [49, 50] :

- ❖ Les huiles hydrosolubles : le concentré, à base d'huile minérale émulsionnée dans l'eau, conduit à une émulsion d'aspect blanc laiteux. L'eau s'améliore les possibilités de refroidissement du fluide de coupe, tandis que l'huile fournit la lubrification.
- ❖ Les fluides semi-synthétiques: le concentré contient peu d'huile minérale qui est micro-émulsionnée dans l'eau et une forte proportion d'agents émulseurs et d'agents anticorrosion. L'aspect peut être laiteux bleuté ou translucide.

- ❖ Les fluides synthétiques: le concentré ne contient pas d'huile minérale, c'est un mélange complexe d'inhibiteurs de corrosion, d'agents mouillants et d'additifs divers. L'aspect de ce type de fluide de coupe est transparent.

I.4.3 Formulations générales

Le concentré d'un fluide de coupe aqueux a une formulation très complexe comportant une dizaine de produits, chacun a un rôle précis [23].

I.4.3.1 Huile de base

Généralement, les huiles minérales utilisés sont de types paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques. Ces huiles jouent le rôle de lubrifiant.

I.4.3.2 Agents émulseurs

Les agents émulseurs qui sont les tensioactifs et les cotensioactifs, engendrent la stabilité des macroémulsions et des microémulsions en diminuant la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Les tensioactifs utilisés sont de type anionique, les cotensioactifs sont principalement de type alcool partiellement solubles dans l'eau.

I.4.3.3 Inhibiteurs de corrosion

Ces composés limitent les phénomènes de corrosion lors de l'usinage. Il s'agit essentiellement de produits de type amines grasses, amides gras et de carbonate de sodium.

I.4.3.4 Agents antimousses

Afin de limiter la formation de la mousse au cours de l'usinage, des composés antimousses comme des cires microcristallines, des émulsions de silicones ou des savons d'aluminium sont utilisés dans la formulation des fluides de coupe.

I.4.3.5 Agents biocides

Les biocides (isothiazoline, dérivés d'hexhydrotriazine, etc.) sont incorporés dans la formulation pour éviter la contamination et la dégradation des fluides de coupe par les bactéries et les champignons.

1.4.3.6 Additifs

Parmi les additifs utilisés dans la formulation des fluides de coupe on peut citer :

- Les huiles grasses d'origine animale, ou végétale sont le plus souvent incorporées aux huiles minérales en vue d'améliorer leurs propriétés lubrifiantes.
- Les agents extrême pression, sous l'action de la température relativement élevée à l'interface outil surface, forment des produits de corrosion de faible résistance au cisaillement, ce qui diminue les frottements. Ce sont les composés organo-soufrés, organochlorés, organophosphorés ou des combinaisons de ces composés.
- Les réducteurs de friction sont des alcools gras, des acides gras ou des esters de ceux-ci. Ils recouvrent la surface métallique d'un film protecteur à partir duquel le frottement se fait plus aisément qu'avec l'huile minérale seule.
- Les additifs anti-usures jouent le même rôle que les sévères. Ce sont des composés phosphorés ou des composés à base de zinc.

1.5 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EMULSIONS STABILISÉES

1.5.1 Introduction

Les émulsions sont fréquemment tout à fait persistantes dans l'environnement et résistent à la décomposition de leurs constituants originaux : huile et eau. Selon la stabilité des émulsions, il peut être classifié comme : émulsions instables, stable et métastables.

La présence des huiles de coupe dans les eaux usées, même sous forme diluée, menace le milieu naturel par une nouvelle pollution. La demande chimique en oxygène (*DCO*) varie, selon le pourcentage d'huile, entre 30 et 200 g/l [47]. Ces fluides de coupe usés contiennent en outre des métaux (*fer, Zinc, plomb* etc.), à des concentrations allant jusqu'à 2 g/l et des biocides résiduels pouvant avoir un effet désastreux sur le milieu récepteur. En raison de ces risques, le traitement de ce type d'effluent est nécessaire avant décharge. On distingue trois types principaux de traitements pour les émulsions huile-eau (*Tableau 1.1*).

Les émulsions stabilisées ne peuvent pas être traitées par les procédés classiques de séparation utilisés pour les émulsions non stabilisées, à savoir : la décantation, la flottation, la centrifugation. Ceci est dû à plusieurs raisons, on peut citer entre autres:

- Les gouttelettes d'huile sont trop petites pour pouvoir se séparer par décantation.
- La présence des agents émulsifiants s'oppose à toute coalescence entre les gouttelettes d'huile du fait de l'existence d'une barrière électrique et stérique.

Tableau I.1 : Principaux types de traitements des émulsions huile/eau [51]

Traitement primaire	Traitement secondaire	Traitement tertiaire
Séparation d'huile non-miscible avec de l'eau qui flotte rapidement à la surface par : - sédimentation, - flottation, - centrifugation, -autres techniques relatives	Déstabilisation des émulsions huile-eau pour l'élimination des gouttelettes d'huile dispersées par : - traitement chimique, - coalescence de filtre, - autres techniques	Elimination des fines fractions d'huile soluble dispersée par : - ultrafiltration, - traitement biologique, - adsorption sur charbon actif, - autres techniques.

La démulsi­fication des émulsions huile/eau, conduit à une parfaite séparation huile-eau. La phase huileuse, qui flotte à la surface en fin d'opération est exempte d'eau et peut être ensuite séparée par une simple décantation. La déstabilisation est due à différents mécanismes :

- Suppression de la barrière électrique provenant des charges électriques portées par les gouttelettes d'huile pour favoriser l'efficacité des collisions, ce qui accélère le phénomène de coalescence.
- Destruction du film interfacial qui empêche la coalescence des gouttelettes d'huile.
- Augmentation de la tension interfaciale entre les deux phases, aqueuse et huileuse pour supprimer la stabilité thermodynamique du système.

Récemment, il y a eu intérêt considérable en identifiant des nouvelles technologies qui sont capables de répondre à des normes plus rigoureuses de traitement. A cet effet plusieurs procédés de traitement ont été proposés pour résoudre ce type de problème.

I.5.2 Procédés thermiques

Ces techniques consistent à évaporer l'eau contenue dans l'émulsion afin de concentrer la phase huileuse et ses additifs. L'élévation de la température entraîne une réduction de la viscosité et par conséquent destruction du film interfacial et diminution de l'efficacité des surfactants.

La distillation est un procédé thermique qui a connu un développement ces dernières années, il est souvent utilisé dans l'industrie pétrolière, et dans le traitement des eaux usées.

Aurette et al. [52] ont employé le processus de distillation dans le traitement des fluides de coupe.

D'autres travaux effectués par *Canizares et al.* [53] pour la séparation des fluides de coupe ont montré l'efficacité de la distillation simple avec un taux d'élimination de 90 %.

Une évaluation approximative des capitaux d'investissement et des frais d'exploitation a montré la viabilité économique de ce processus.

Les procédés par voie thermique s'adaptent aisément à la diversité des émulsions utilisées, mais présentent un inconvénient majeur, à savoir : une consommation d'énergie très importante.

I.5.3 Procédés physico-chimiques

L'objectif du traitement physico-chimique est d'éliminer les matières en suspension colloïdales en plus des matières en suspension décantable. Ces procédés regroupent les traitements chimiques et physiques.

Le traitement chimique consiste à déstabiliser ou casser l'émulsion à l'aide d'ajout des réactifs chimiques (acides, sels ou polyélectrolytes) pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles [54]. Cependant, la déstabilisation des émulsions du point de vue physico-chimie est réalisée à l'aide des agents coagulants et d'agents floculants pour agglomérer et coalescer les gouttelettes déstabilisées. Ces méthodes de traitement sont associées à traitement physique pour séparer l'huile et ses additifs solubles floculés ou coalescés par décantation, centrifugation [55,56].

Différents types d'agents de coagulation ou de floculation, organiques ou inorganiques ont été utilisés dans ce type de traitement. *Rios et al.* [33] ont étudié l'effet d'agents coagulants sur la stabilité des émulsions d'huile de coupe. Il suggère que la taille des gouttelettes augmente après l'addition de l'électrolyte ce indique que la coalescence des

gouttelettes se produit instantanément ; donc, le processus a pu être décrit par le modèle de Smoluchowsky's de la floculation rapide.

Pinotti et al. [57] ont traité une émulsion huile dans eau par l'ajout de Chitosan, polyacrylamide et de sulfate d'aluminium. *Zouboulis et Avranas* [58] ont provoqué la déstabilisation d'une émulsion par un coagulant organique, avec l'application de la technique d'air dissous (*D.A.F.*).

I.5.4 Procédés membranaires

Les procédés membranaires se rangent en plusieurs classes. La microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes permselectives.

Les procédés à membranes, et en particulier l'ultrafiltration, semblent être la technologie du futur pour le traitement des émulsions stabilisées. En effet selon *Rostain* [59], l'ultrafiltration présente les avantages suivants par rapport aux autres procédés de traitement des émulsions.

- pas d'ajout d'additifs chimiques et absence de boue,
- réduction des frais d'exploitation (énergie et main-d'œuvre),
- encombrement réduit,
- possibilité d'exploitation automatique du procédé.

L'ultrafiltration est une technique de séparation par membrane microporeuse dont la force motrice est un gradient de pression. Ce procédé peut être défini comme un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane permselective. Le diamètre des pores des membranes microporeuses est de l'ordre de 10^{-4} m et 10^{-6} m, ainsi tout constituant dont le poids moléculaire est égal ou supérieur au seuil caractéristique, sera retenu par cette membrane, tout constituant de poids moléculaire inférieur passera à travers la membrane [60].

Ces dernières années, les procédés membranaires ont connue un développement notable dans leurs technologies. Plusieurs auteurs ont utilisés ces techniques dans le traitement des émulsions huile-eau [61-66]. *Bodzek et Konieczny* [67], ont examiné la performance de deux types de membranes d'ultrafiltration, le polyacrylonitrile (PAN) et le polyvinyl chloride (PVC) dans le traitement de trois types d'émulsions, le résultat c'était plus de 95 % d'huile est éliminée par le processus de l'UF.

Lin et Lan [68], ont mené des expériences sur des émulsions huile /eau employées dans l'industrie de fabrication des câbles et des fils métalliques. Leurs résultats montrent une meilleure séparation avec la combinaison de l'ultrafiltration et l'osmose inverse.

La désémulsification d'une émulsion eau dans l'huile a été réalisé par *Dezli Sun et al* [69], ces auteurs montrent que la taille des pores de la membrane et la pression transmembranaire jouent un rôle très important sur l'efficacité du traitement.

Des essais réalisés par *Moulai-Mostefa et al.* [70] sur le traitement d'une émulsion d'huile de coupe ont montré que le flux stabilisé du perméat est augmenté de 100% lorsqu'on filtre avec un disque à ailettes par rapport à un disque lisse. L'augmentation de la vitesse de rotation de la membrane conduit à son tour à une augmentation du flux de perméat stabilisé.

Par ailleurs, il faut noter que l'efficacité de l'ultrafiltration est ralentie par :

- Le coût élevé des membranes,
- Le phénomène de polarisation de concentration et le colmatage,
- La séparation n'est pas parfaite : suivant les performances des installations, le concentré contient 50 à 70 % d'eau en fin d'opération.

Comme pour les procédés physico-chimiques, l'efficacité du traitement dépend de la formulation des fluides. La phase aqueuse obtenue l'or de l'ultrafiltration des émulsions à base d'huile minérale possède une *DCO* variant de 2 à 5 *g/l* [71]. Un traitement complémentaire (biologique, adsorption sur charbon actif ou résines échangeuses d'ions) est souvent nécessaire pour éliminer la pollution résiduelle pour obtenir une eau de bonne qualité.

I.5.5 Procédés électriques

L'inconvénient majeur du traitement des émulsions par les procédés physico-chimiques est la substitution d'une pollution saline ou acide. Pour éviter ce type de pollution, on doit chercher d'autres méthodes de traitements.

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, devrait permettre un développement important des techniques électrolytiques de traitement [72].

Les procédé électriques de traitement des émulsions, consiste à soumettre l'émulsion à l'action d'un champ électrique crée par un courant alternatif qui déstabilise la barrière des molécules polaires entourant les gouttes d'eau. Lorsque la charge atteint un potentiel suffisamment élevé, l'enveloppe diélectrique est percée et par conséquent, les fines

particules d'eau se joignent en formant des gouttes plus grosses qui se déposent au fond du réservoir.

Cette opération est due à deux mécanismes :

- Les forces d'attractions entre gouttelettes, sont dues à la polarité des molécules d'eau qui tendent à s'orienter
- L'agitation créée par le champ électrique.

Jong-Wook Ha et Seung-Man Yang [73] ont étudié la déformation d'une émulsion multiple dans un champ électrique uniforme. Ils suggèrent qu'il existe deux mécanismes principaux qui gouvernent ce phénomène, appelés : la pincée (éclatement de la gouttelette avec formation des terminaisons bulbeuses) et un bout de ruissellement.

En général, la pincée est un mode de rupture répandu de gouttes newtoniennes immergées dans un fluide newtonien isolant. D'autre part, quand l'interface de la gouttelette est contaminée par un tensioactif ou quand au moins l'une des deux phases est un fluide non newtonien, un mode de bout de ruissellement est observé.

Cependant, les détails de la caractéristique du mode de ruissellement sont légèrement différents dans le cas de petites gouttes ou de mince film liquide.

La démulsiification électrique d'une émulsion huile/eau a été étudié par *Ichikawa* [74]. L'étude montre que l'application d'un faible champ électrique externe déstabilise l'émulsion, en accélérant la coalescence des gouttelettes d'huile. L'accélération est induite par la réduction de la force répulsive de la double couche électrique due à la migration des ions adsorbés sur la surface des gouttelettes d'huile (*Figure I.8*).

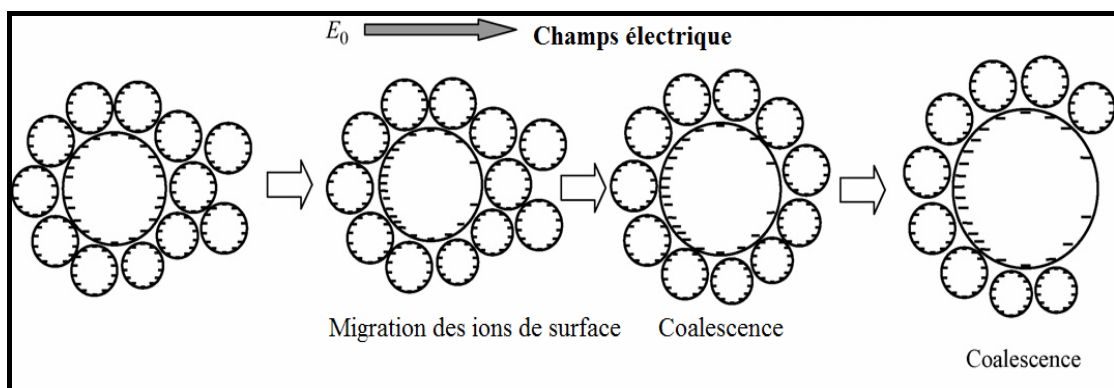


Figure. I.8 : Mécanisme de démulsiification des émulsions huile/eau par un champ électrique externe [74]

Les charges de surface des particules colloïdales leur confèrent des propriétés électrocinétiques. Ainsi, tels que les ions ou certaines molécules, les colloïdes migrent sous l'influence d'un champ électrique généré entre deux électrodes. Des procédés électriques ont été développés pour utiliser au mieux cette charge de surface des colloïdes. Combinés aux procédés mécaniques (décantation, filtration), ils améliorent la séparation des suspensions colloïdales. Parmi les procédés électriques on cite les procédés électrochimiques qui seront étudiés plus en détail dans la prochaine section de cette partie.

I.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, une étude générale sur les émulsions a été présentée. Les huiles de coupe, émulsions de type huile dans eau utilisées dans ce travail présentent une grande stabilité à cause de la présence d'agents émulgateurs qui rendent leur traitement très difficile par les méthodes conventionnelles. Nous nous sommes d'abord intéressés dans un premier temps au phénomène d'agrégation des particules colloïdales. Ces phénomènes sont décrits par la théorie *DLVO*. Nous avons décrit les différents phénomènes de stabilité et d'instabilité des émulsions huile/eau.

La déstabilisation des fluides de coupe, conduit à une parfaite séparation huile-eau. La phase huileuse, qui flotte à la surface en fin d'opération est exempte d'eau et peut être ensuite séparée par une simple décantation. A la fin de ce chapitre, une description des procédés de traitement des émulsions stabilisées a été faite en les classant en quatre catégories.

Chapitre II

PROCEDES ELECTROCHIMIQUES DE TRAITEMENT

II.1 INTRODUCTION

La technologie électrochimique contribue de plusieurs manières à un environnement plus propre et couvre une gamme très large de technologie. Pendant les deux dernières décennies, un champ spécial de recherches, à savoir l'électrochimie environnementale a été développée. L'électrochimie environnementale implique des techniques ou des méthodes électrochimiques pour éliminer des impuretés des gaz, des liquides et du sol pour empêcher ou réduire au minimum la pollution environnementale [75].

Le traitement chimique des effluents industriels, tel qu'il est pratiqué classiquement, nécessite l'addition de produits divers (coagulants, floculants) qui, même s'il diminue la toxicité du milieu, se traduit toujours par une augmentation des boues ou de salinité. De ce fait, l'application de traitements électrochimiques permet d'éviter ces inconvénients, avec possibilité d'obtenir des produits différents, en partant de la même substance [76,77].

les procédés électrochimiques sont considérés comme des technologies concurrentielles et intéressantes pour le traitement des effluents huileux [78]. Ces techniques reposent sur des phénomènes électrochimiques combinés à d'autres phénomènes physiques dans l'objectif du traitement des effluents liquides. Les techniques électrolytiques de flottation sont fortement souples comparativement à d'autres techniques de flottation [79].

Les processus électrolytiques impliquent le passage d'un courant électrique au sein de la solution à traiter et, en même temps, diverses réactions électrochimiques se produisent aux électrodes. Ces réactions peuvent mettre en jeu le dégagement de gaz, la séparation de substances, la dissolution de l'électrode ou l'apparition de nouvelles substances dans la solution [76].

II.2 CONTEXTE HISTORIQUE ET DEVELOPPEMENT DU PROCEDE ELECTROCHIMIQUE

Le concept électrochimique d'épuration des eaux usées est connu dès 1889, en Grande Bretagne et en 1912 aux Etats-Unis, en se basant sur les brevets américains respectifs de *Webster* et de *Harries* [80]. Des installations de traitement électrolytiques de la boue ont été mises en fonction dès 1911 à Santa Monica, Californie et à Oklahoma [81]. En URSS, [82], la méthode électrochimique de purification de l'eau en utilisant des anodes solubles est apparue sur la station Shature Power vers 1925. Cependant, à cette époque, l'électricité était trop coûteuse. Ces réalisations furent abandonnées à cause d'un coût de fonctionnement trop élevé. En 1946 aux États-Unis, la purification d'eau potable par le processus électrochimique a été appliquée pour la première fois [80]. Dans cette méthode,

des électrodes en aluminium ont été utilisées pour produire des floccs d'hydroxyde d'aluminium par la réaction à l'électrode suivie par l'hydrolyse. Les floccs électro-généré ont déposé rapidement, en réduisant la couleur de l'eau traitée.

En Grande-Bretagne et en 1956, *Holden* [83] a traité l'eau d'une rivière par la technique électrochimique en utilisant des électrodes en fer. Les investigations de 1946 et 1956 ont donné des résultats prometteurs, à savoir la bonne qualité d'eau obtenue et cela par la meilleure réduction de la turbidité et de la couleur, mais ces méthodes n'ont pas trouvé alors une large application mondiale en raison des frais financiers trop élevés par rapport aux méthodes chimiques.

Cependant, en raison de la recherche étendue aux *USA* et en *URSS*, le procédé électrochimique a acquis un grand nombre de connaissances. Avec les règlements environnementaux rigoureux concernant les normes dans les rejets, les technologies électrochimiques ont regagné une grande importance depuis les années quatre vingt. Récemment, plusieurs applications de procédés électrochimiques ont été réalisées sur différents types d'effluents provenant des industries de la tannerie, galvanoplastie, laiterie, textile, hydrocarbure, mécanique. En effet, le traitement des eaux résiduaires par les méthodes électrochimiques est devenu un secteur actif de la recherche et développement [84-86]. Le *tableau II.1* rassemble une revue bibliographique sur l'utilisation des ces procédés dans des applications diverses.

À l'heure actuelle, les technologies électrochimiques ont atteint un tel état qu'elles sont non seulement comparables à d'autres technologies en termes de coût mais, également sont devenus plus efficace et plus compact. Le développement, la conception et l'application des technologies électrochimiques dans le traitement de la pollution ont été focalisés en particulier à certaines processus telles que l'électro-oxydation, l'électrodéposition, l'électroflottation et l'électrocoagulation. plusieurs applications ont été récemment décrites dans une revue publiée par *Chen* [3].

II.3 THEORIE DE L'ELECTROLYSE

L'électrolyse est le processus au cours duquel des réactions chimiques se produisent sous l'effet du courant électrique ; les réactions sont très diverses suivant la nature du solvant, le matériau d'électrode et la présence de d'autres substances dans la solution.

Les particules chargées, les ions, sont attirées vers l'électrode de signe contraire à leur charge, les anions (-) vers l'anode et les cations (+) vers la cathode.

L'électrolyse d'une solution aqueuse provoque trois effets :

- L'effet Joule : le passage d'un courant électrique dans une solution de résistance non nulle provoque son échauffement.
- L'effet Hittorf : dans certaines conditions, l'opération entraîne un transport de matière d'une électrode vers l'autre.
- L'effet faraday : une réaction électrochimique se produit à l'interface solution / électrode.

Tableau II.1 : Historique des applications du procédé électrochimique

<i>Application du procédé électrochimique</i>	<i>Auteurs</i>	<i>Références</i>	<i>Année</i>
Eaux usées	Webster	[80]	1889
Eaux usées urbaines	Harries	[80]	1909
Traitement de la boue	Collier	[81]	1912
Eaux potables	Stuart	[87]	1946
Eaux usées	Bonilla	[88]	1947
Eau de rivière	Holden	[83]	1956
Eaux usagées municipales	Miller et al.	[89]	1963
Effluents d'industries agroalimentaires	Beck et al.	[90]	1974
Effluents contenant des détergents synthétiques	Novikova et al.	[91]	1982
Production d'eau potable	Vik et al.	[8]	1984
Emulsions d'huiles	Pazenko et al.	[92]	1985
Effluents d'industries minières	Gnusin et al.	[93]	1985
Particules minérales en suspension	Renk.	[94]	1988
Eau de teinture et d'impression	Shen et al.	[95]	1992
Séparation des suspensions aqueuses	Donnini et al., Matteson et al.	[96] [80]	1994 1995
Effluents de l'industrie de textile	Lin et al.	[97]	1996
Eaux usées contenant du fluor	Mameri et al.	[98]	1998
Eaux usées huileuses	Chen et al.	[99]	2000
Suspensions de latex	Larue et al.	[100]	2003
Traitement de la boue activée	Choi et al.	[101]	2005
Remédiation des eaux usagées huileuses	Marcos et al.	[102]	2006
Décoloration des solutions aqueuses	Muthukumara et al.	[103]	2007

Dans le processus d'électrolyse, le champ électrique est produit par un générateur de courant entre deux électrodes planes, disposées en parallèle, contenant le milieu électrolytique à traiter (*Figure II.1*).

Lors du passage du courant électrique, le transfert d'électrons entre l'électrode et la solution donne lieu à des réactions électrochimiques de deux types. Par définition, l'anode est le siège des réactions d'oxydation et la cathode des réactions de réduction. Pour qu'une réaction soit thermodynamiquement possible, il faut classiquement :

- Le potentiel U_A de l'anode soit supérieur à $U_{A(eq)}$, potentiel d'équilibre électrochimique du couple redox considéré,
- Le potentiel U_C de la cathode soit inférieur à $U_{C(eq)}$, potentiel d'équilibre électrochimique du couple redox considéré. Le potentiel d'équilibre électrochimique (potentiel de repos à courant nul) est donné par la loi de Nernst :

$$U_{eq}^0 = U_{Red/Ox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_{sol}]}{[Red_{sol}]} = U_{Red/Ox}^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[Ox_{sol}]}{[Red_{sol}]} \quad (II.1)$$

Où $U_{Red/Ox}^0$, le potentiel électrochimique standard du couple oxydo-réducteur, $[Red_{sol}]$ est la concentration en réducteur dans la solution, $[Ox_{sol}]$ est la concentration en oxydant dans la solution et n est la quantité d'électrons mise en jeu dans la réaction d'oxydation du type :



Par convention, n est positif dans le sens d'une oxydation.

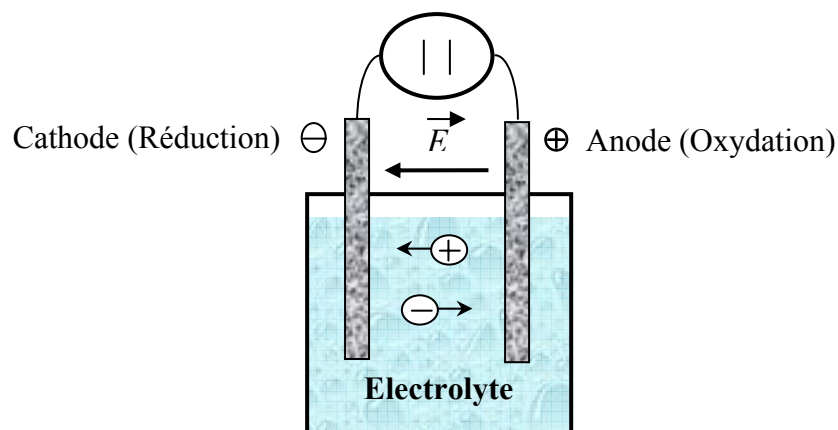
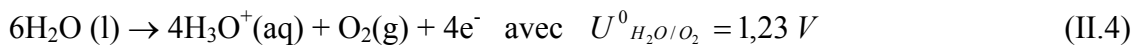


Figure II.1 : Réacteur simple d'électrolyse

II.3.1 Principales Réactions d'électrolyse

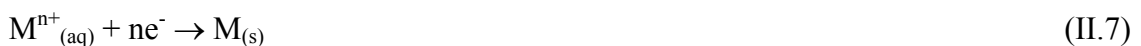
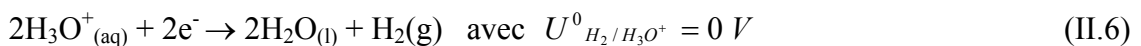
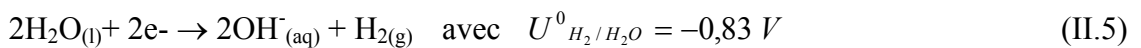
A l'anode

Lockart [104] a décrit les réactions d'oxydoréduction envisageables en milieu aqueux (réactions d'électrolyse). Les réactions possibles à l'anode sont :



A la cathode

Les réactions possibles à la cathode sont :



II.3.2 Principales lois d'électrolyse

En effet, *Rochaix* [105] propose un schéma des différentes étapes de transferts de charge et de matière qui constituent la réaction électrochimique, qui est présenté sur la *figure II.2*.

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

- le transfert de masse ou transfert de matière lui même influencé par la migration (champ électrique), la diffusion (effet d'un gradient de potentiel chimique dû à la double couche) et la convection (effet d'un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique) des composés dans la solution;
- les réactions chimiques au sein de la solution (acido-basique, complexation, déshydratation);
- les réactions de surface (adsorption, désorption);
- le transfert de charges.

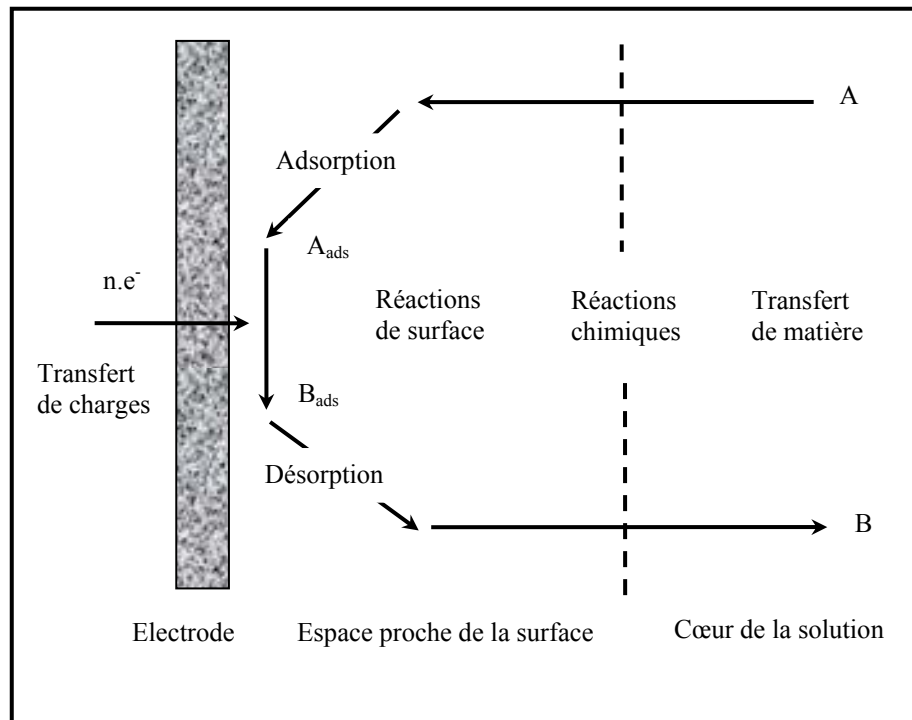


Figure II.2 : Mécanisme réactionnel d'une réaction électrochimique (Rochaix)[105]

II.3.3 Loi de Faraday

L'électrolyse est la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique dans le but de convertir des substances par oxydation ou réduction afin que les produits soient formés comme des éléments ou des composés appropriés [106]. *Michael Faraday* a été le premier, en 1832, à déterminer la relation entre la charge traversant le système et la quantité de substance oxydée ou réduite à une électrode.

La loi quantitative de *Faraday* (1855) est ordinairement utilisée pour calculer la quantité de matériel séparé d'une électrode par électrolyse. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis [8, 107, 108].

Ottewill & Walsh [109] expriment la seconde loi de *Faraday*, relative à une électrode, comme :

$$m_{th} = \frac{I.t}{n.F} M \quad (II.8)$$

Avec :

m_{th} : masse théoriquement dissoute en g

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

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

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A

t : durée d'électrolyse en s

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

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (R_{anode}) :

$$R_{\text{anode}} = \frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{the}}} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

Avec :

M_{exp} : Masse expérimentalement formée (g)

M_{the} : Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)

Selon de nombreux auteurs tels que *Kharlamova et Gorokhova* [110], *Groterud et Smoczynski* [111] et *Prétorius et al.* [107], le rendement anodique est de 100% pour des électrodes en fer. Pour l'aluminium, *Lewandowski* [112] avance qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement doit être supérieur à 100%. *Przhergorlinskii et al.* [113] et *Chen et al.* [99, 114] appuient cette hypothèse en annonçant que la masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de *Faraday*. *Picard et al.* [115] confirment ce rendement d'environ 120% et l'attribuent à la production d'ions Al^+ .

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de *Faraday*.

$$R_{\text{cathode}} = \frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{the}}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

II.3.4 Différence de tension entre les électrodes

La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes (*Figure II.3*) est due essentiellement à trois composantes [116,117].

- Potentiel thermodynamique (E_0) nécessaire à la réaction et qu'il est impossible de limiter.
- Les surtensions d'électrodes (η) qui dépendent de la nature des produits à hydrolyser et de la nature des électrodes.

- La chute ohmique RI qui dépend essentiellement de la distance inter électrode et de la conductivité de la solution. L'énergie perdue est alors dissipée sous forme de chaleur.

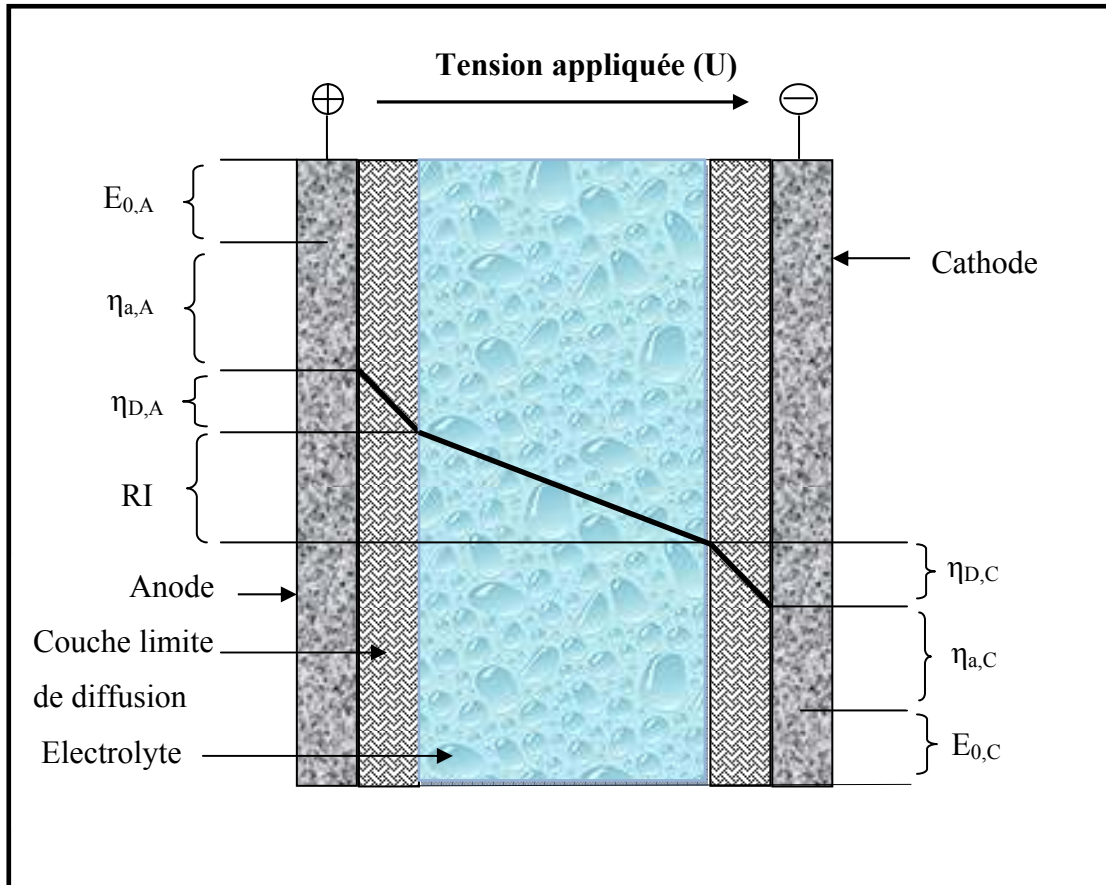


Figure II.3 : Evolution de la tension entre les électrodes dans une cellule électrochimique

En fait, le potentiel appliqué U nécessaire pour qu'une réaction ait lieu peut être défini comme la somme de plusieurs termes [116, 118] :

$$U = U_0 + \sum \eta + RI \quad (\text{II.11})$$

Avec :

U : tension aux électrodes

U_0 : potentiel d'équilibre du couple redox

$\sum \eta$: somme des surtensions

RI : chute ohmique (résistance de la solution).

$$RI = \frac{d}{\kappa S} I \quad (\text{II.12})$$

Où k est la conductivité de la solution, d est la distance entre les électrodes et S est la surface active de l'électrode. Rappelons que la densité de courant (i) est définie par :

$$i = \frac{I}{S} \quad (\text{II.13})$$

II.3.5 Energie consommée

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

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

Avec :

- E : énergie consommée (KW.h/m³) ;
- U : tension d'électrolyse (volt) ;
- I : intensité de courant d'électrolyse (A) ;
- t : temps d'électrolyse (h) ;
- V : volume de l'émulsion traitée (m³).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques. Lors de traitements électriques, le terme RI donne en général les plus grandes déperditions énergétiques [119]. Cette énergie perdue est dissipée par effet Joule et chauffe la suspension. L'Equation (II.12) montre que pour une intensité donnée, RI peut être diminué soit en rapprochant les électrodes, soit en augmentant leur surface active ou soit en augmentant la conductivité de la solution. Il est aussi recommandé d'employer un matériau d'électrode qui soit un bon conducteur électrique afin de réduire les surtensions aux électrodes.

II.4 ELECTROFLOTTATION

Le traitement des rejets liquides est une préoccupation constante de plusieurs industries de transformation. Depuis les premières tentatives pour produire une eau suffisamment pure et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnés ultérieurement, les recherches continuent afin d'améliorer les performances du traitement de ces effluents.

L'électroflottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électroflottation dépend de la génération des gaz d'hydrogène et de l'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau.

Les bulles de gaz formées sur la surface d'électrode entrent en contact avec les gouttelettes d'huile; alors que les combinaisons bulle-gouttelette attachée montent à la surface de la cellule où l'huile peut être enlevée la méthode d'écémage.

Cette technique, qui a été appliquée dans l'industrie agro-alimentaire au cours des dernières années, constitue un procédé alternatif ou complémentaire pour traitement des effluents huileux.

II.4.1 Principe de l'électro-flottation

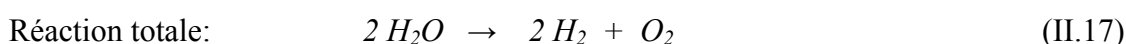
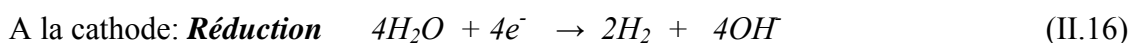
L'électroflottation (*EF*) est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide, entraînant avec elles les particules en suspension [120].

Ce procédé constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Il se distingue par son mécanisme de formation des bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées [121, 122].

L'EF a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé [122, 123]. Plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électro-flottation. L'électro-flottation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

Le mécanisme de l'opération est extrêmement complexe. Les améliorations obtenues avec ce procédé semblent liées non seulement à la faible dimension des bulles, mais aussi à une modification de la tension superficielle des particules colloïdales et des variations locales de *pH* [124].

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont formées.

Le processus physique d'évolution des gaz peut être divisé en trois étapes: la nucléation, la croissance et le détachement. Les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles croissent ensuite par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles des liants à l'électrode [125]. Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles [126].

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales [127]. L'efficacité de l'électroflottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont générées pendant l'électrolyse de l'eau.

II.4.2 Paramètres influençant le processus d'électro-flottation

La flottation est un procédé physico-chimique extrêmement complexe par le nombre important de paramètres qui peuvent influencer sa performance. Ces paramètres peuvent être classifiés de façon grossière selon leur nature physique ou chimique. Les bulles jouent un rôle très important dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est intimement liée au processus de séparation [128].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électroflottation tel que la composition de la solution, la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le *pH* du milieu [129].

a) Composition de la solution

La composition de la solution influe sur la phase gazeuse, ainsi que sur les propriétés physicochimiques des particules flottées. Au cours de l'électrolyse, la présence des ions exerce un effet négatif sur la performance du processus d'électroflottation.

b) Densité de courant

La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm^2 sont entraînées [123].

La quantité de gaz produite est proportionnelle à l'intervalle de courant, qui se situe habituellement à 100 A/m^2 . Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est évidemment petite et dans ce cas, l'efficacité du processus est peu importante.

Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter.

Burns et al.[120] ont étudié l'effet de la tension, l'intensité du courant et de la force ionique sur la dimension des bulles de gaz produites dans les processus d'électroflottation. Les résultats ont montré que le flux de gaz produit augmente en fonction de la tension et du courant.

Le flux augmente aussi avec la force ionique du milieu aqueux. Cependant, aucun lien évident n'a pu être établi entre ces paramètres et la taille des bulles. Les résultats expérimentaux obtenus n'indiquent pas de tendances claires du diamètre des bulles en fonction de la densité de courant pour des valeurs faibles ($4\text{-}21 \text{ mA/cm}^2$). D'autres auteurs ont établi la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène de plus grande dimension dans les *pH* acides et dans les *pH* alcalins respectivement. *Brandon et Kelsall* [126] ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas *pH* et faible à haut *pH*, à l'opposé des bulles d'oxygène.

c) Nature des électrodes

Des recherches sont encore menées à l'heure actuelle pour accroître la longévité des électrodes tout en diminuant la consommation d'électricité. La faible durée de vie des électrodes est en effet le principal handicap de l'électroflottation. Les anodes sont très sensibles à la corrosion due essentiellement aux polluants présents dans l'effluent [123]. Les cathodes subissent un entartrage par dépôts de carbonates qui réduisent progressivement leur efficacité.

Pour éliminer ces phénomènes et pour une meilleure tenue à la corrosion compatible avec la composition physico-chimique des effluents à traiter, des anodes peu solubles donnent d'excellents résultats.

Actuellement, on utilise des électrodes à âme en titane recouvertes de bioxyde de plomb et des électrodes en alliage de fer-silicium.

Les électrodes doivent assurer une bonne circulation de l'effluent ou le liquide à traiter à travers leur structure et donner une distribution harmonieuse du flux de bulles. De plus, le mouvement des bulles à l'intérieur de la cellule d'électroflottation est important pour le procédé. Leur trajectoire est affectée par l'hydrodynamique et la position des électrodes

dans la cellule. Le succès de la flottation dépend de la présence d'un volume suffisant de bulles de gaz par rapport aux particules en suspension. Cependant, un trop grand nombre de bulles peut amener à leur coalescence ou agrégation plutôt qu'à l'attachement aux particules [129].

Les deux types de structures d'électrodes les plus fréquentes sont:

- des grillages en métal déployé (pourcentage de vide de l'ordre de 75%),
- des plaques verticales parallèles disposées en peigne, quand on recherche une grande rigidité mécanique.

d) La température

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension interfaciale, ce qui intensifie le processus de séparation.

II.4.3 Application de l'électro-flottation

L'électro-flottation s'intègre facilement dans les ensembles de traitements électrolytiques notamment avec des techniques telles que l'électrocoagulation, elle permet en particulier de récupérer les métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièces qui ont subi des traitements électrochimiques. L'électro-flottation a été utilisée notamment dans l'industrie des transports (automobile, véhicules industriels, aéronautique et chemins de fer) ou elle est employée pour traiter les effluents des ateliers d'assemblage et des unités de réparation/maintenance [123]. L'électro-flottation est une méthode de flottation qui a aussi été utilisée dans l'industrie minière pour la séparation de fines particules dans une solution [127, 128]. De bons résultats ont été également obtenus pour la séparation des émulsions huile/eau [122], et pour le traitement de la boue activée [101].

Le traitement des eaux usées et la récupération des huiles et des protéines ont été les principales applications de l'électro-flottation dans l'industrie alimentaire. *Haba et Szoplik* [130] ont appliqué l'électro-flottation pour le traitement des effluents de l'industrie de transformation du poisson. Ils ont établi que pour une électro-flottation efficace, les effluents devaient être préalablement coagulés avec du sulfate d'aluminium et un polyacroamide modifié (*Rokrysol WF-2*). Les deux procédés, coagulation et électro-flottation des effluents, sont grandement influencés par l'ajustement du *pH*.

L'électro-flottation a aussi été utilisée pour l'épuration des effluents de l'industrie laitière [131].

Marcos et al [102] ont étudié l'application de la technologie électrochimique, en utilisant une anode dimensionnellement stable (*DSA*), pour la remédiation de l'eau usagée de l'industrie d'extraction de l'huile.

Honsy [129] a effectué des expériences pour la séparation de l'huile d'émulsions huile/eau par la technique d'électroflottation. Une anode en plomb et une cathode en acier inoxydable ont été utilisées dans cette étude. L'effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de la cellule d'électroflottation fonctionnant en batch ont été évalués. Les paramètres étudiés étaient le courant électrique, concentration en huile, temps de flottation et concentrations d'agent flocculant. Une corrélation empirique bien-adaptée représente le taux d'élimination d'huile dans le domaine de fonctionnement a été présentée.

La séparation d'huile a atteint 65% aux conditions optimaux ; 75% en présence de NaCl (3.5 wt. %) ; et 92% avec la présence du NaCl et à la concentration optimale de l'agent flocculant (16 mg/l) [129]. La consommation d'énergie électrique a varié de 0,5 à 10,6 kWh/m³ selon les conditions expérimentales.

Ho et Chan [121] ont étudié l'électroflottation d'un effluent du moulin d'huile de palmier en utilisant une anode en dioxyde de titane. Cette étude montre que 40% de la DCO des substances dissoutes a pu être détruit ainsi que 86% des particules en suspension, ont été flottées vers la surface de la cellule.

Ibrahim et al. [132] ont recommandé selon leurs études sur le traitement d'une émulsion huile/eau par l'électroflottation en régime discontinu que les conditions opératoires étaient comme suit : densité de courant de 5 à 20 mA/cm², pH 6, et température de 30 à 40° C.

Ainsi que selon les données obtenues à partir d'un régime continu, ou la séparation d'huile est presque complète, la consommation d'énergie minimum était 0,08 kWh/m³ d'une émulsion de 200 mg/l pour un débit de 300 ml/min.

L'effet des paramètres opératoires, tels que la densité de courant, la concentration en huile, le temps de flottation et la concentration de coagulant, sur la performance d'une cellule d'électroflottation équipée d'électrodes insolubles a été examinée par *Mansour et Chalbi* [133]. Cette étude a été consacré à la séparation d'huile dispersé dans une émulsion huile/eau a montré que l'élimination d'huile atteint 70% aux conditions optimales ; 75% en présence du NaCl (3.5 wt.%) ; et 99.5% en présence du NaCl et d'un optimum concentration du coagulant. La consommation d'énergie électrique varie de 0,4 à 1,6 kWh/m³ selon les conditions expérimentales. La performance du procédé d'élimination d'huile a été également représentée par un modèle cinétique du premier ordre.

Des expériences ont été réalisées par *Moulai-Mostefa et Tir* [134] sur la réduction de la concentration résiduelle de deux types de tensioactifs non ioniques (*Tween 20* et *Tween 60*) dans une solution aqueuse par électroflottation. Les résultats d'analyse ont montré que la concentration résiduelle du tensioactif diminuait avec l'augmentation de la densité de courant, de la concentration en additif et de la concentration initiale en tensioactifs. Selon les résultats obtenus, plus de 88 % de *Tween 60* et 75 % de *Tween 20* ont été efficacement séparés d'une concentration initiale de 200 mg/l.

La technique d'électroflottation a été aussi employé par *Khelifa et al.* [135] pour réduire les concentrations du cuivre et du nickel présents dans un effluent de l'industrie de galvanoplastie. Les effets des paramètres suivants ont été examinés : densité de courant, *pH*, concentration de métaux lourds, concentration en électrolyte, et la nature des électrodes. L'optimisation de l'opération, a montrée que le taux d'élimination des métaux lourds a atteint 98-99%, et a maintenu la concentration finale et globale à une valeur plus bas que la norme de l'organisation mondiale de la santé, qui est 1 mg/l pour le nickel et le cuivre.

Dans le domaine agro-alimentaire, peu d'applications ont été mises en place jusqu'à présent. Parmi celles-ci on peut citer: le traitement des effluents de l'industrie du vin [136], l'extraction de protéines du jus de luzerne [137] et la clarification du jus de pomme [138].

II.4.5 Avantages de l'électro-flottation

En général, la technique d'électroflottation présente trois avantages principaux qui la différencient des autres techniques de flottation:

- ❖ les bulles de gaz dispersées formées de l'électrolyse sont extrêmement fines et uniforme avec le diamètre moyen de bulle autour de 20µm. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles de gaz.
- ❖ Une densité de courant variable donne la possibilité de varier la concentration de bulles de gaz dans le milieu de flottation, augmentant de ce fait les probabilités de collision entre les bulles de gaz et les particules.
- ❖ La sélection de la surface d'électrode appropriée et le choix des conditions de la solution permet d'obtenir des résultats de séparation optimaux pour un procédé spécifique [129, 125].

Les autres avantages de l'électroflottation inclus :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- Réduction des installations en amont (coagulation-floculation).

- La technique demande une automatisation poussée, donc économe en personnel.
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à haute température (jusqu'à 100 °C) sans perte sensible d'efficacité.
- Un haut taux d'élimination de la *DBO* (Demande Biochimique d'Oxygène) due à l'oxydation des molécules organiques à l'anode et aussi à l'élimination des graisses et huiles.
- La montée des floccs à la surface donne une écume contenant de 9 à 12% de solides [123, 90].
- Présence des réactions secondaires utiles de l'électrolyse de l'eau, qui contribuent à réduire la charge polluante de l'effluent.

II.4.6 Contraintes de l'électro-flottation

L'électro-flottation présente certaines contraintes, parmi lesquelles, on peut citer :

- Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.
- L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues est important.
- Carbonatation des cathodes, impose un détartrage périodique.
- Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petites installations, nécessite de les protéger.

II.5 ELECTROCOAGULATION

II.5.1 Introduction

En 19^{ème} siècle l'électrocoagulation a été considérée comme une technologie prometteuse pour le traitement de la pollution de l'eau, mais avait presque disparu des 1930. Toutefois quelques applications de l'électrocoagulation sont restées très limitées et surtout à petite échelle. En 1947, *Bonnilla* [88] a traité les eaux urbaines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium. Pendant 20 ans, le procédé de l'électrocoagulation a été ralenti par le coût élevé d'investissement et de la concurrence avec d'autres processus de traitement chimique. Cependant, au cours des années il a commencé à regagner l'importance avec le progrès des processus électrochimiques et de l'augmentation des restrictions environnementales à l'eau usée. Ce nouvel essor de l'EC est

également partiellement dû à la relative réduction des frais d'investissement et d'exploitation. L'EC a le potentiel d'être le choix économique et environnemental distinct pour le traitement de l'eau usagée et d'autres issues relatives de gestion de l'eau.

Les premiers développements commerciaux de l'électrocoagulation datent seulement des années 1970.

En 1974, Beck et al [90] ont appliqué l'électrocoagulation dans le traitement des effluents de l'industrie agroalimentaires.

A l'issue de nombreuses recherches expérimentales, le procédé d'électrocoagulation a connu un essor commercial, à partir de 1990, en Amérique et en Europe. Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. Plus récemment, l'électrocoagulation est devenue une méthode d'épuration inévitable pour la diminution de la turbidité, de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biologique en oxygène (DBO), des matières en suspensions (MES), de la coloration et des métaux lourds.

Les paragraphes suivants montrent un état des lieux de l'avancement des connaissances relatives à ce traitement électrochimique.

II.5.2 Théorie de l'électrocoagulation

La technologie d'électrocoagulation (EC) offre une alternative au procédé conventionnel de coagulation, où les sels et les polymères métalliques sont ajoutés pour casser les émulsions et les suspensions colloïdales stables. Dans l'électrocoagulation, les coagulants sont produits in situ dans le réacteur sans addition directe des produits chimiques (Figure II.4). Ces coagulants sont produits par l'oxydation électrolytique des anodes de matériaux appropriés sous l'effet d'un courant électrique, qui ont comme conséquence la formation des espèces polymériques chargées d'hydroxyle métalliques. Ces espèces neutralisent les charges électrostatiques des particules colloïdales en suspension et facilitent leur agglomération ayant pour résultat leur séparation de la phase aqueuse. Les électrodes sont généralement en alliages d'aluminium ou de fer et peuvent être arrangées en mode mono-polaire ou bipolaire.

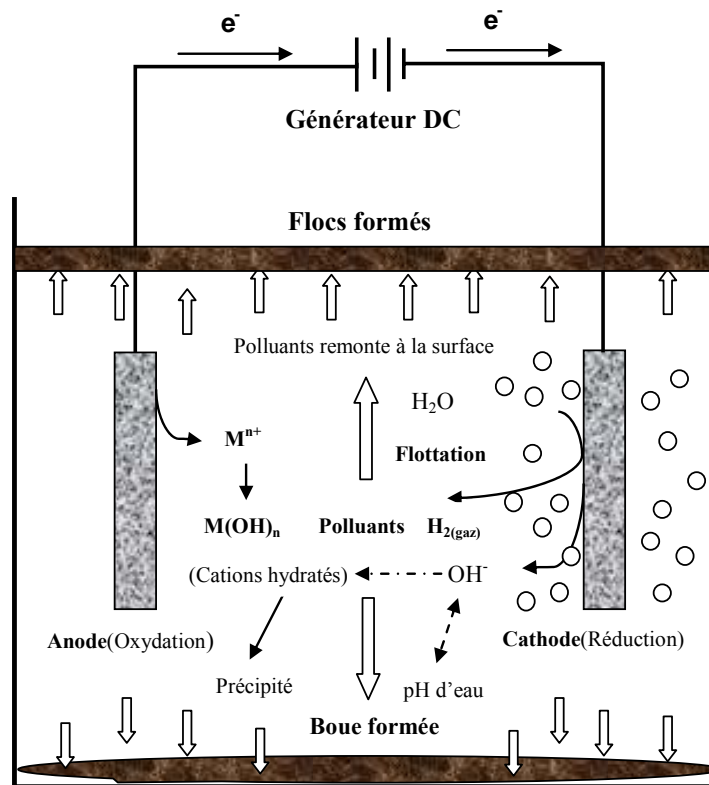


Figure II.4 : Schéma de principe du processus d'électrocoagulation-flottation

Le *pH* de la suspension à traiter doit être neutralisé entre 6 et 8 de manière à favoriser la formation d'hydroxydes métalliques. Les floes d'hydroxydes métalliques-colloïdes obtenus sont ensuite séparés du liquide purifié par électroflottation ou sédimentation. L'électroflottation est la conséquence de l'ascension des bulles de gaz qui entraînent les floes par flottation. En effet, l'électrolyse de l'eau génère des microbulles d'hydrogène à la cathode et dans une moindre part d'oxygène à l'anode. Leur densité et leur géométrie est un facteur important. De manière générale, plus le rapport surface/volume des floes est grand, plus ils pourront fixer les microbulles [116].

La théorie de l'EC a été discutée par un certain nombre d'auteurs [139]. En général, le processus de l'EC implique les trois étapes suivantes :

- (a) formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificatoire ;
- (b) déstabilisation des particules de la suspension, et le cassage de l'émulsion ;
- (c) agrégation des phases déstabilisées pour former des floes.

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales et des émulsions a été décrit dans de larges étapes et peut être récapitulé comme suit :

1. La compression de la double-couche diffuse autour des espèces chargées, qui est réalisée par les interactions des ions s'est produite par la dissolution de l'électrode sacrificatoire, due au passage du courant électrique dans la solution.
2. la neutralisation de charges des espèces ioniques présents dans l'eau usagée est provoquée par les contre-ions, produite par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificatoire. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique inter-particules et favorisent les forces d'attraction de *Van der Waals*, ce qui provoque la coagulation.
3. Adsorption de particules colloïdales neutralisées sur les hydroxydes métalliques $\{M(OH)_{3(s)}\}$ qui conduit à la formation de « flocs ».

Une étape de floculation correspondant à l'agrégation des flocs, est généralement intégrée à la fin de la coagulation afin de former des flocs plus importants, d'une meilleure décantabilité [140] et susceptibles de piéger les colloïdes restants. La mise en application de l'ensemble de ces phénomènes constitue le principe global de la coagulation-floculation.

Ainsi *Amirtharajah* [141] propose un diagramme de coagulation-floculation de la matière organique avec du sulfate d'aluminium représentant différentes zones en fonction du pH ou de la concentration en aluminium et correspondant à différents types de coagulation-floculation. Ce diagramme, présenté sur la *figure II.5*, définit trois grandes zones :

- ❖ Zone de coagulation-floculation par neutralisation des charges (adsorption-déstabilisation) : cette zone définit le domaine d'application de la théorie originale de la coagulation où les colloïdes sont déstabilisés par annulation des charges, abaissement des énergies de répulsion et compression de la double couche sous l'effet des espèces polycationiques de l'aluminium.
- ❖ Zone de coagulation-floculation par piégeage : dans cette zone les colloïdes sont piégés par recouvrement avec $Al(OH)_{3(s)}$ et précipitent.
- ❖ Zone mixte : cette zone indique le domaine où peuvent coexister les deux mécanismes mais qui selon *Rubin & Blocksidge* [142] dépend de la nature du particule colloïdale. Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale qui correspondent soit à la formation d'espèces ne permettant pas la coagulation comme $Al(OH)_4^-$, soit à une concentration en aluminium trop faible.

Le mécanisme de l'EC dépend fortement des caractéristiques de la solution à traiter tels que le pH , la taille des particules, la conductivité et la concentration des constituants chimiques. Le mécanisme d'EC sera expliqué avec deux exemples spécifiques impliquant l'aluminium et le fer, puisque ces deux métaux ont été intensivement employés dans l'épuration d'eau usagée.

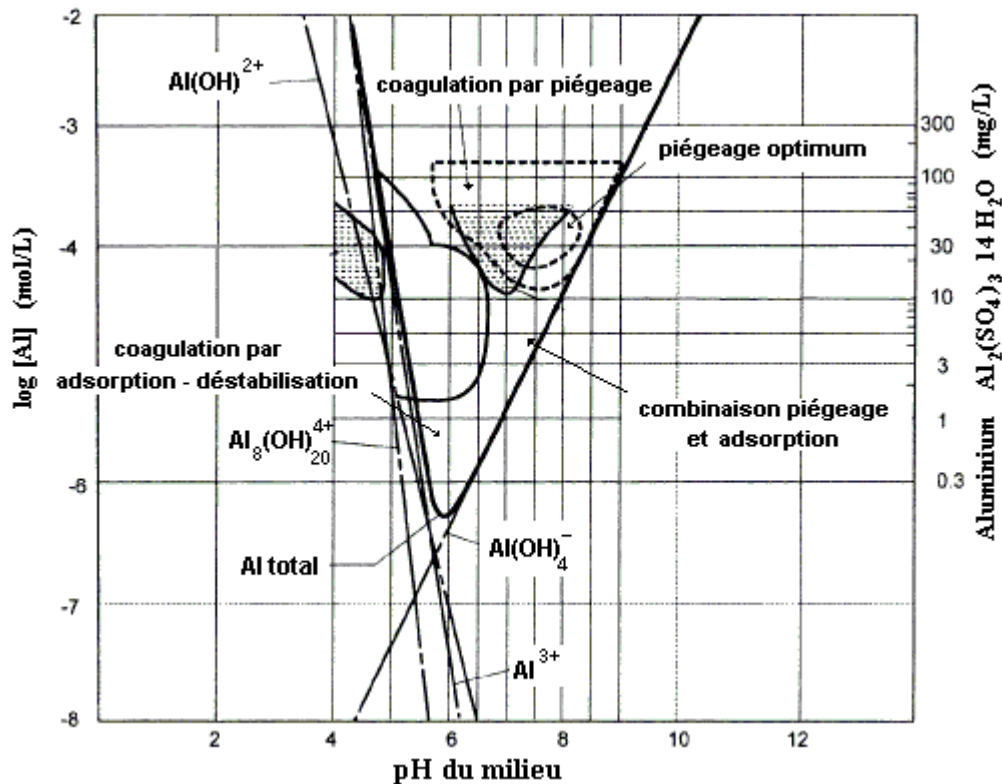


Figure II.5 : Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium d'après Amirtharajah (1988)[141].

II.5.2.1 Electrodes en aluminium

L'électrocoagulation de l'eau usagée en utilisant des électrodes en aluminium a été rapportée par plusieurs auteurs [139]. La dissolution électrolytique de l'anode produit des espèces monomériques cationiques telles que, Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ à pH faible, qui sont transformés en $Al(OH)_3$ aux valeurs du pH appropriées et finalement sont polymérisés en $Al_n(OH)_{3n}$.

Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en aluminium soumises un courant continu sont les suivantes [143]:

A l'anode, le métal est oxydé suivant la réaction:



Catonné [144] précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau:



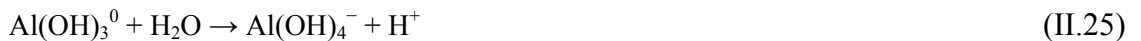
A la cathode, la principale réaction répertoriée dans la bibliographie conduit à la réduction de l'eau :



La production d'ions OH^{-} sur la face cathodique provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH [115]:



L'ensemble des ions Al^{3+} et OH^{-} générés en solution selon les réactions (II.18) et (II.20) réagissent pour former diverses espèces monomériques comme $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$, par les réactions (II.22), (II.23) et (II.25) et polymériques comme $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, qui se transforment finalement en $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ selon de complexes cinétiques de précipitation [145, 146].



Ces complexes jouent le rôle similaire à celui des coagulants chimiques dans les traitements chimiques classiques. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. La réduction de l'eau à la cathode conduit à la formation de micro-bulles d'hydrogène de taille moyenne de l'ordre de 10-20 μm qui s'adsorbent sur les floccs polymérisés $\{\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}\}$ et entraînent ainsi leur flottation.

La prédominance des espèces ioniques ou neutres est fonction des conditions opératoires tels que la température, le pH et de la présence de d'autres espèces chimiques. Cette prédominance est exprimée sous forme d'un diagramme (Figure II.6), mettant en évidence l'évolution de la concentration, sous forme de $\log [\text{Al}(\text{III})]$, en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés.

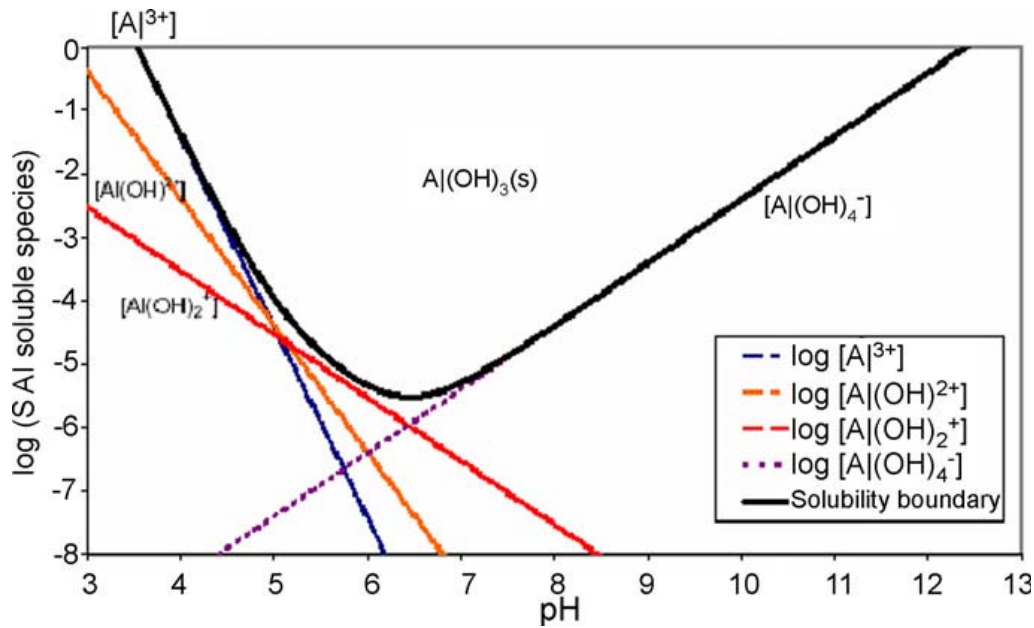


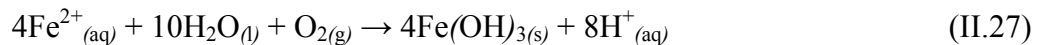
Figure II.6 : Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3(s)$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires [147, 148].

II.5.2.2 Electrodes en fer

L'oxydation du fer dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, où $n = 2$ ou 3 . Selon Mollah *et al.* [139], deux mécanismes peuvent être proposés pour décrire les réactions d'électrolyse aux électrodes.

• Mechanism 1

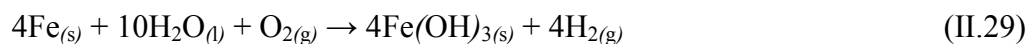
Anode:



Cathode:



Autre:



• Mechanism 2

Anode:





Cathode:



Autre:



Le $\text{Fe}(\text{OH})_n$ formé reste dans la phase aqueux comme suspension gélatineuse, qui peut éliminé les polluants de l'eau usagée par la complexation ou par attraction électrostatique, suivie de coagulation.

De même que l'aluminium, les ions ferriques produits par oxydation électrochimique d'électrode de fer peuvent former des espèces monomériques tel que $\{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}, \text{Fe}(\text{OH})_2^+, \text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}, \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}, \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+, \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ et } \text{Fe}(\text{OH})_4^-\}$ et des espèces polymériques $\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}_2^{4+}, \text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}_4^{2+}\}$ selon le pH du milieu aqueux dans le procédé de l'EC. Les complexes (c.-à-d. produits d'hydrolyse) ont une tendance prononcée pour polymériser à pH 3,5-7,0. Dans des conditions très acides ($pH < 2.0$), $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}$ reste en solution, mais comme le pH ou la concentration de coagulant augmente, l'hydrolyse du fer se produit pour former $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

Pourbaix [149] a déterminé, à l'aide d'un diagramme potentiel- pH du fer (Figure II.7) pour une concentration en fer dissout de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, le domaine de stabilité d'espèces générées par les réactions électrochimiques entre les métaux et l'eau. Pourbaix a supposé que, dans l'eau, les espèces prédominantes issues du fer ($\text{Fe}_{(s)}$) sont : $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

D'après ce diagramme, on distingue trois zones :

- la zone de stabilité thermodynamique du métal dite d'immunité ;
- la zone de corrosion où il y a une attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes) ;
- la zone de passivation où la surface du métal se recouvre d'une couche d'hydroxydes de fer en absence d'agitation.

Les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ n'existent qu'à pH acide. A pH basique, ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ insolubles (constante de solubilité à 20°C : $K_{S(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)})} \approx 1,6 \cdot 10^{-14}$ et $K_{S(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)})} \approx 10^{-36}$).

Selon le diagramme $U = f(pH)$, pour former des hydroxydes ferreux, on devra se placer à $pH > 7$.

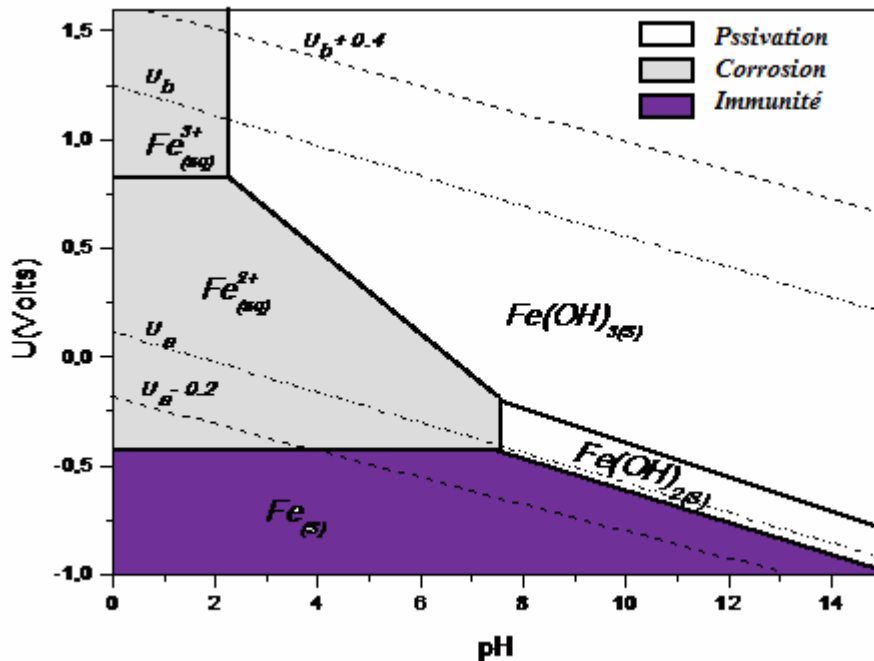
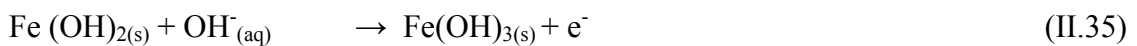


Figure II.7 : Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Pourbaix, 1963) [149].

L'oxydation de l'ion ferreux par de l'oxygène formé à l'anode est possible. Une oxydation lente par l'air peut conduire en milieu acide à :



Et en milieu basique à:



II.5.3 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

Comme tous les procédés d'épuration des eaux, l'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications. Plusieurs avantages du processus d'EC par rapport au processus de coagulation chimique ont été rapportés par *Mollah et al.* [139].

1. L'EC exige un équipement simple, compact et est facile à utiliser avec le suffisamment de l'attitude opérationnel pour traiter la plupart des problèmes produits sur le fonctionnement.

2. Le procédé d'électrocoagulation ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques. Il nécessite l'ajout de petites quantités d'additif pour améliorer la conductivité électrique de l'effluent. Les travaux de *Miquel et de Damien* ont affirmé cet avantage [150].
3. L'eau usagée traitée par l'EC donne de l'eau de goût agréable, claire, sans couleur et inodore.
4. Le procédé de l'EC a l'avantage d'éliminer les plus petites particules colloïdales. Cela a été montré par *Persin et Rumeau* [116]. l'application d'un champ électrique entre les électrodes entraîne les particules dans un mouvement plus rapide, facilitant de ce fait leur agglomération.
5. Les floes formés par l'EC sont semblables aux floes obtenus par floculation chimique, sauf que les floes de l'EC tendent à être beaucoup plus larges, contiennent de moins d'eau, sont plus résistants aux acides et plus stables, et peuvent donc être séparés plus rapidement par filtration.
6. *Poteaux* [151] a montré que les boues obtenues par l'EC sont plus denses et moins hydrophiles, tendent à être aisément settables et faciles à sécher, parce qu'elles se composent principalement d'oxydes/d'hydroxydes métalliques. Cela rend la décantation et la flottation plus faciles et diminue le volume des boues.
7. Les micro-bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter le polluant jusqu'au dessus de la solution où il peut plus facilement être concentré, rassemblé et éliminé.
8. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfates, les chromates et les ions fluor.
9. *Cenkin et Belevtsev* [152] ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
10. La technique de l'EC peut être commodément employée dans des secteurs ruraux où l'électricité n'est pas disponible, puisqu'un panneau solaire attaché à l'unité peut être suffisant pour suivre le processus.

En plus de ces avantages, l'électrocoagulation présente quelques inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- a. L'effluent traité par électrocoagulation doit être un électrolyte ce qui impose un ajout de sel pour certains effluents faiblement conducteurs.
- b. Les électrodes sacrificatoires sont dissoutes dans l'effluent à traiter en raison de l'oxydation, et doivent être régulièrement remplacées.
- c. Une pellicule d'oxyde imperméable peut être formé sur la cathode menant à la diminution d'efficacité de l'unité de l'EC.
- d. Les coûts de fonctionnement, y compris celui des électrodes consommables et l'énergie électrique, semblent les principaux inconvénients. L'utilisation de métaux recyclés ainsi que l'utilisation des nouvelles technologies a permis de palier partiellement ces problèmes.
- e. La maintenance des installations est parfois coûteuse. Le nettoyage et changement des électrodes nécessite l'arrêt du procédé au cours de ces opérations.

II.5.4 Application du procédé d'électrocoagulation

Actuellement, les avantages du processus d'électrocoagulation le placent parmi les processus les plus prometteurs dans différents domaines du traitement. Ses domaines d'applications sont très vaste et l'amélioration des procédés électrochimiques a réduit la plupart des inconvénients qui ont freiné l'utilisation de l'électrocoagulation. L'électrocoagulation a le potentiel d'être le choix économique et environnemental distinct pour le traitement de l'eau usagée et d'autres issues relatives de gestion de l'eau.

L'électrocoagulation a été appliquée avec succès dans le traitement de plusieurs types de pollution : effluents de l'industrie de textile [153-155]. Défloration de l'eau potable [98], eau usagée industrielle contenant les colorants [156-158], émulsions l'huile-eau [159, 160], eau usée huileuse [99, 114, 161], suspensions aqueuses [80, 100], traitement d'eau usagée de blanchisserie [162]. De plus, dans les dernières décennies l'EC a été proposé comme procédé efficace pour éliminer les espèces ioniques solubles des solutions, en particulier les métaux lourds [163-165].

Le processus d'électrocoagulation a été trouvé très efficace dans la séparation solide/liquide [8, 96]. *Abuzaid et al*, [166] ont étudié l'efficacité des électrodes solubles d'acier inoxydable pour la réduction de la turbidité des eaux souterraines. Cette étude est basée sur l'effet de plusieurs paramètres opératoires telque, l'intensité du courant électrique, le temps du traitement, le *pH* et la conductivité du milieu sur la performance de l'électrocoagulation. l'étude a également indiqué les aspects importants de divers

phénomènes tels que la neutralisation de charge, la compression de la double couche et les phénomènes de l'embroglio qui ont lieu pendant le procédé de l'EC. Des résultats excellents ont été obtenus où la réduction de la turbidité atteint (95%) avec une intensité de courant $1A$ au bout de 5 minutes de traitement.

Pouet et Grasmick, [167] ont étudié le traitement de l'eau usée municipale par l'EC en combinaison avec le processus de l'aire dissout (DAF). Ils ont trouvé que le processus est efficace dans l'élimination des solides en suspension et de la turbidité en plus de la DCO avec un taux d'élimination qui presque de 85%, de 90%, et de 70% des solides en suspension, de la turbidité et de la DCO respectivement.

Larue et al., [100] ont étudié la coagulation des fines particules dispersées de la suspension de latex en utilisant des électrodes de fer. Le but de leur travail était d'accroître la clarification de la suspension, de favoriser la sédimentation et d'améliorer leur filtrabilité. Deux genres de dosage de fer ont été étudiés ; en ajoutant directement le chlorure de fer ou le sulfate de fer aux suspensions et par dissolution électrolytique des électrodes de fer. Des arrangements optimales des conditions opératoires dans l'EC (pH , temps de séjour, conductivité, densité du courant) ont été trouvés. l'ajustement de la conductivité autour de $0,6 S/m$ s'est avéré approprié pour réduire la consommation d'énergie sans affecter la performance de l'EC. La conductivité et le pH ont été ajustés à $0,6 S/m$ et à $7,5$, respectivement. À ces valeurs la consommation d'énergie augmente sensiblement et proportionnellement avec l'augmentation de la densité de courant. De $4,4$ à $8,8 A/dm^2$, la performance de l'EC a clairement diminué.

Xu et al. [84] ont étudié l'efficacité de traitement de l'eau usagée réfractaire avec le contenu élevé de pétrole et de graisse. conditions de fonctionnement qui étaient pH , densité de courant, temps de réaction, conductivité, distance d'électrode et concentration inclus examinés d'admission. Pour une densité de courant de $18,5 A/m^2$, 96% de la DCO et plus de 99% d'huile et de graisse ont été éliminés après 30 minute de traitement. un ajustement de densité de courant de $2,5$ à $18,5 A/m^2$ a causé une augmentation de la consommation d'énergie électrique de $0,15$ à $1,11 kWh/m^3$. Par conséquent le temps de réaction optimal était 20-30 minutes pour l'équipement, vu le coût de traitement et l'efficacité.

Canizares et al. [168] ont étudié l'électrocoagulation d'un rejet polluée par colloïde, dans une cellule électrochimique à courant continue équipée des électrodes en aluminium. L'étude a montré que des déplacements de la turbidité plus haut que 75% peuvent être obtenus avec de bas courants. On l'a constaté que les variables plus importantes dans le processus sont la concentration en aluminium produite dans le système et le pH . La

quantité de l'aluminium produite dans le processus était toujours au-dessus de la valeur prévue, et est fortement influencée par le *pH* et la densité de courant, parce que la dissolution chimique et électrochimique se produisent dans la cellule électrochimique. Pour le *pH* acide, les petites concentrations de l'aluminium ont réalisé de bonnes efficacités de coagulation (déplacement de 80% de turbidité), tandis que pour le *pH* alcalin ni haut ni les basses concentrations de l'aluminium donnaient de bons résultats de coagulation. On l'a observé que le pourcentage de déplacement augmente avec l'augmentation de la concentration en kaolin et atteint une valeur constante pour la concentration en kaolin plus haut que $1g/dm^3$.

Khemis et al. [169] ont entrepris une étude en batch dans une cellule électrochimique avec le recyclage pour différents gaspillages de signification industrielle. L'eau usagée synthétique a été produite en diluant la suspension d'huile, l'émulsion de latex et la silice dans l'eau désionisée. La technique a été montrée pour permettre la réduction efficace de la suspension avec la concentration de l'aluminium dissous s'étendant de 150 à 500 mg/l. À un *pH* de 6.5, le traitement des dispersions était généralement efficace, avec la réduction de la DCO s'étendant de 92% à 97%. la densité de courant a eu un grand effet sur la cinétique du traitement des déchets pour la DCO et les variations de turbidité : des densités de courant plus élevées ont accordé des périodes plus courtes de latence, et le traitement est globalement effectué au cours des périodes plus courtes. L'effet de la densité de courant est lié à la cadence de fabrication des espèces d'*Al (III)*.

I.5.5 Technologie du procédé d'électrocoagulation

Plusieurs technologies d'électrocoagulation ont été mises au point au niveau laboratoire et industriel. Les cellules électrochimiques sont montées seules ou en séries avec d'autres types de procédé. Dans les petites installation de laboratoire, les géométries des électrodes sont diverses tels que les plaques planes, cylindrique, des lits fixes de billes shériques et des électrodes rotatives. Plusieurs modes de connexions électriques peuvent être réalisés. On distingue généralement trois modes (*Figure II.8*):

- Mode monopolaire en série ;
- Mode monopolaire en parallèle ;
- Mode bipolaire en série.

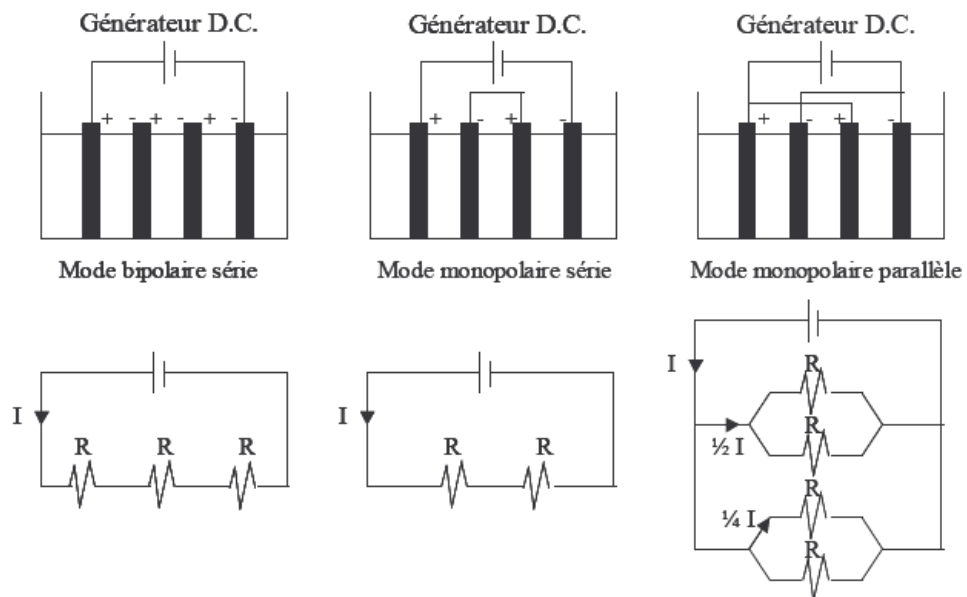


Figure II.8: Les différents modes de connections électriques pour une cellule d'électrocoagulation et les circuits électriques associés [118].

Dans la plupart des installations industrielles, les électrodes sous forme de plaques sont placées verticalement les unes face aux autres. Cela s'explique par la simplicité de montage, de remplacement et de nettoyage.

Trois possibilités s'offrent à l'utilisateur pour la circulation de l'effluent:

- Système discontinu (*batch*) : l'effluent est introduit dans le réacteur puis après l'électrocoagulation, la totalité du volume traité est évacué. Cependant, en cas d'agitation insuffisante, les hydroxydes de fer peuvent précipiter sur les électrodes et induire leur passivation [144]. Ce système est approprié pour de faibles volumes ayant une charge polluante élevée, de manière à mieux contrôler le temps de séjour.
- Système continu : l'effluent circule en continu avec un débit constant ou variable. Ce système est utilisé lorsque les volumes sont plus importants.
- Système continu avec recirculation : une partie de l'effluent déjà traité est réintroduit en tête de réacteur. La réintroduction de floes favorise la formation de nouveaux floes dans le réacteur.

II.5.6 Cinétique d'électrocoagulation

A ce jour, le seul modèle théorique sur la cinétique d'électrocoagulation est redevable à *Matteson et al.* [80]. Ils ont élaboré un modèle simplifié d'électrocoagulation pour une suspension monodispersé agitée entre deux électrodes planes et parallèles. Il y est supposé que les particules qui migrent par électrophorèse sont neutralisées à l'anode par les hydroxydes de fer. Considérons C le nombre de particules par unité de volume qui ont rencontré l'anode au temps t . Le nombre de particules dC par unité de volume rentrant en contact avec l'anode pendant le temps dt est donné par :

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C \quad (\text{II.37})$$

Après intégration de l'équation (II.37) on obtient :

$$\frac{C}{C_0} = e^{-K_2 t} \quad (\text{II.38})$$

Avec C_0 est le nombre de particules par unité de volume à $t = 0$. La fraction de particules neutralisées par les hydroxydes de fer à l'anode s'exprime alors par :

$$1 - \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-K_2 t} \quad (\text{II.39})$$

Matteson et al [80] ont supposé que les particules neutralisées circulent ensuite dans la solution et coagulent avec les autres particules neutralisées par choc brownien. La cinétique de disparition des particules dans le floc est donnée par la relation du second ordre suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C^2 (1 - e^{-K_2 t})^2 \quad (\text{II.40})$$

Où t est donné en s.

Pour la coagulation brownienne, les constantes, K_1 et K_2 s'écrivent :

$$K_1 = \frac{4KT}{3\mu} ; \quad (\text{II.41})$$

$$K_2 = \frac{u.A}{V} \quad (\text{II.42})$$

Avec :

K : constante de Boltzman ; $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$

T : température (K) ;

A : surface active de l'anode (m^2)

V est le volume de la suspension (m^3)

u : vitesse électrophorétique des particules (m/s).

La vitesse électrophorétique u des particules est exprimée à partir de l'équation de Henry pour des particules non conductrices.

$$u = \frac{E \xi \varepsilon}{1,5 \mu} f(Ka) \quad (\text{II.43})$$

Avec :

E : intensité du champ électrique entre les électrodes (V/m)

ξ : potentiel Zéta (V) ;

ε : constante diélectrique de la solution ;

μ : viscosité (Pa/s)

$\frac{1}{K}$: Longueur de la couche diffusé ;

a : rayon de la particule ;

$f(Ka) = 1,2$ pour $Ka = 10$.

La résolution de cette équation du second ordre donne pour l'électrocoagulation par batch, la fraction de concentration résiduelle non floculée en temps t .

$$\frac{C}{C_0} = \left[1 + K_1 C_0 t + \frac{K_1}{K_2} C_0 \left(-1,5 + 2 e^{-K_2 t} - 0,5 e^{-2 K_2 t} \right) \right]^{-1} \quad (\text{II.44})$$

La validité de ce modèle a été confirmée par *Matteson et al* [80] sur l'électrocoagulation de particules de Kaolin.

II.6 CONCLUSION

Cette revue bibliographique sur les procédés électrochimiques nous montre l'importance du travail accompli ces 20 dernières années pour développer ce type de procédés. Ces efforts de recherches ont permis de concevoir des réacteurs électrochimiques industriels traitant avec succès des effluents à forte charge polluante dans diverses industries (pétrolières, agroalimentaire, chimiques...).

L'application des procédés électrochimiques (électroflottation, électrocoagulation) dans le cassage des émulsions d'huile de coupe sont devenus plus avantageux par rapport à d'autres procédés: par leur simplicité d'installation, cout moins élevé, possibilité d'un contrôle automatique et élimination des problèmes de manutention des réactifs.

Des solutions technologiques ont été trouvées pour remédier à la passivation des électrodes (changement périodique de polarité d'électrodes, ajout de sels) et diminuer la consommation énergétique (ajustement de la conductivité, de l'espace inter-électrodes). Quelques recherches ouvrent de nouvelles perspectives de couplage de ces procédés électrolytiques par exemple, le couplage de l'électroflottation avec un procédé chimique pour favoriser le phénomène de floculation et améliorer l'efficacité de traitement ou avec le procédé de flottation par air dissous pour accroître l'effet d'électroflottation associé à l'électrocoagulation.

Il apparaît donc que l'électrocoagulation offre actuellement un moyen de traitement physico-chimique des émulsions huile/eau sans ajout en solution d'ions non désirés. Ceci favorise aussi la réduction de la quantité de boues.

Chapitre III

LES PLANS D'EXPERIENCES

III.1 INTRODUCTION

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. Ainsi, avec 5 variables à 4 niveaux (c'est-à-dire en utilisant 4 valeurs différentes pour chaque variable), l'expérimentateur doit effectuer $4^5 = 1024$ expérimentations. Pour beaucoup de problèmes, il est difficile de mener un si grand nombre d'essais. Les essais classiques ne permettent pas toujours d'optimiser le processus. En effet, le principe de ces essais conduit le plus souvent à s'arrêter dans le meilleur cas à la première solution jugée satisfaisante. Notre problématique était donc de trouver un outil permettant d'obtenir un jeu de paramètres intéressant pour le traitement d'une émulsion huile-eau tout en menant un nombre réduit d'expériences.

Selon la définition donnée par *Fisher* [170], les plans d'expériences constituent un essai technologique d'utilisation maximale des données. Leur essor est cependant freiné par les difficultés à maîtriser la méthode. En effet, les problèmes complexes font appel à des connaissances approfondies sur les mécanismes de construction et d'analyse des plans [171]. L'utilisation des plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences [172].

Dans ce chapitre, nous allons donc nous attacher à présenter les plans d'expériences, afin de montrer quelle peut être leur utilité et ce qu'ils peuvent apporter dans le domaine de traitement. Nous présenterons ensuite les deux grandes catégories de plans qui existent et qui ont été utilisées lors de nos travaux.

III.2 APERÇU HISTORIQUE

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Historiquement, Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est *Fisher* [170, 171], qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle

on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Toute fois, les plans d'expériences n'apportent une information optimale que dans le cas où le modèle du procédé prend une structure simple, c'est-à-dire linéaire (plans factoriels) ou polynomiale. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du Docteur *Taguchi*, [173]. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel au Japon dans les années 1960. *Fedorov* [174] et *Box* [175] furent parmi les premiers à s'intéresser à la planification d'expériences pour l'estimation de paramètres dans le cas de modèles non linéaires.

Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

III.3 PRINCIPE

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association Expérimentique [176] présente de façon claire les plans d'expériences et propose une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants [177]:

- La sélection des facteurs influent sur la réponse,
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle,
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- définitions des objectifs et critères,
- définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- construction du plan d'expériences,
- expérimentation,
- analyse des résultats,
- conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- validation des résultats,
- conclusion de l'étude.

III.4 ETUDE DES EFFETS DES FACTEURS

Cette partie est consacrée à la présentation des plans d'expériences dont l'objectif est d'estimer et comparer les effets des facteurs étudiés. Il existe de nombreux plans qui permettent de réaliser une telle étude et de nombreux ouvrages détaillent leur utilisation [178].

Nous nous contenterons ici de présenter les plans d'expériences factoriels qui sont les plus simples et les plus utilisés et qui ont donné de bons résultats dans plusieurs études.

III.4.1 Plans factoriels complets

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Les plans factoriels complets avec deux niveaux et k facteurs sont notés 2^k . Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à k facteurs,

il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental.

Dans le cas d'un plan factoriel complet à 2 facteurs, noté : 2^2 . La meilleure stratégie consiste à choisir les points de mesures aux extrémités du domaine expérimental, ce qui accroît la précision du résultat et ne demande que 4 essais notés *A*, *B*, *C* et *D* sur la figure III.1.

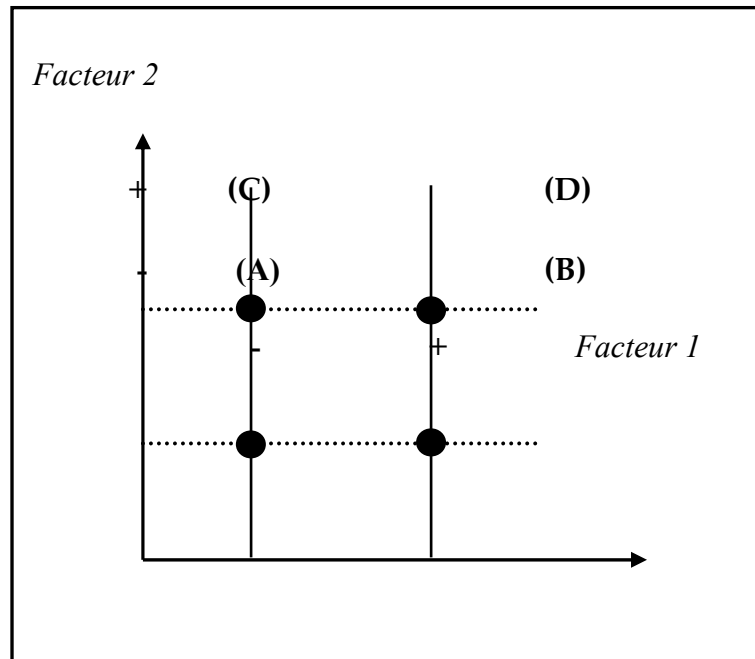


Figure. III.1 : Disposition des points expérimentaux dans le domaine expérimental

La notation de Yates va alors être utilisée pour définir les niveaux des facteurs, c'est-à-dire que l'on va attribuer la valeur $(-I)$ au niveau bas du facteur et la valeur $(+I)$ au niveau haut. Cela revient à utiliser des variables centrées réduites au moyen d'un changement d'unité de mesure et d'origine. La matrice d'expériences (*Tableau III.1*) peut alors être définie. Elle permet de rassembler les essais dans une table. Chaque ligne de cette table représente une expérimentation et chaque colonne est dédiée à un facteur. Pour chacune des expérimentations, on associe le critère que l'on cherche à améliorer. Il apparaît bien que l'ensemble des combinaisons des deux facteurs va être testé.

Tableau. III.1 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet à deux facteurs

Numéro de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Interaction 12	Moyenne	Critère
1	-	-	+	+	Y_1
2	+	-	-	+	Y_2
3	-	+	-	+	Y_3
4	+	+	+	+	Y_4
Effets	E₁	E₂	E₃	M	

A partir de l'ensemble des réponses obtenues pour le critère sélectionné, l'effet des différents facteurs, c'est-à-dire l'influence qu'ils ont sur le critère, va, grâce à cette table, pouvoir être déterminé. Par définition, l'effet d'un facteur est donné par la différence entre les moyennes des réponses (critère) au niveau haut et la moyenne au niveau bas. L'équation III.1 donne le calcul de l'effet du facteur 1, noté E_1

$$E_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4}{4} \quad (\text{III.1})$$

L'utilisation de variables centrées réduites permet d'obtenir directement la valeur des effets à partir de la matrice d'expériences en multipliant la transposée de la colonne associée au facteur considéré avec la colonne de la réponse obtenu pour chacune des expériences et en divisant par le nombre d'essais.

Les plans complets ne sont pas intéressants par eux mêmes car ils nécessitent d'effectuer un grand nombre d'essais mais ils posent les bases pour la création d'autres types de plans nécessitant un nombre considérablement plus faible d'essais.

III.4.2 Plans factoriels fractionnaires

La section précédente a montré que les plans factoriels complets sont très gourmands en nombre d'expériences dès qu'il y a plus de quelques facteurs à étudier. En effet, il faut réaliser 2^k expériences avec k facteurs à deux niveaux. Pour diminuer le nombre d'essais à mener, les plans d'expériences factoriels fractionnaires vont pouvoir être utilisés, plans qui se basent sur la notion de plans factoriels complets.

Les plans factoriels fractionnaires sont un des aspects les plus intéressants de la méthode des plans d'expériences. Ils donnent la possibilité de réaliser des plans factoriels à k facteurs avec moins de $2k$ expériences [178].

Le principe consiste à accepter une certaine indétermination sur l'effet des facteurs pour diminuer le nombre d'expériences. Les essais sont alors organisés dans le domaine expérimental de façon à mener un minimum d'expériences tout en obtenant la meilleure précision possible.

L'idée consiste à réduire le nombre d'essais en utilisant un plan complet d'ordre inférieur au nombre de facteurs à étudier et en se servant des interactions entre les facteurs de ce plan complet pour étudier les facteurs supplémentaires. De tels plans factoriels fractionnaires à deux niveaux seront noté 2^{k-p} où k représente le nombre de facteurs étudiés et p la différence entre le nombre de facteurs étudiés et le nombre de facteurs du plan complet utilisé. Ainsi, en reprenant l'exemple du *tableau III.1*, il est possible d'étudier un troisième facteur dont l'effet va s'ajouter dans la colonne 3 à celui de l'interaction entre les facteurs 1 et 2. Un tel plan, noté 2^{3-1} , est représenté (*tableau III.2*).

Tableau. III.2 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel fractionnaire à deux facteurs

Numéro de l'expérience	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3 = Interaction 12	Moyenne	Critère
1	-	-	+	+	Y_1
2	+	-	-	+	Y_2
3	-	+	-	+	Y_3
4	+	+	+	+	Y_4
Effets	E₁	E₂	E₃	M	

Les plans factoriels permettent donc d'étudier les effets de facteurs sur une ou plusieurs réponses et de définir un optimum. Cependant, ce point optimal est dépendant de la valeur des niveaux choisis pour chacun des paramètres lors de l'étude. La méthodologie des surfaces de réponses, présentée dans la section suivante va permettre de modéliser l'évolution du critère entre ces niveaux afin d'obtenir un point optimal indépendant de ceux-ci.

III.4.3 Méthodologie des surfaces de réponses

La méthodologie des surfaces de réponse constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne *RSM*, (***Response Surface Methodology***). Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative [172]. Elle vient ainsi s'appliquer à la suite de l'étude de screening, puisque logiquement, elle n'utilise que les facteurs précédemment jugés influents. Historiquement, cette technique s'est appuyée sur l'usage de modèles de nature polynomiale. Dans ce cadre, le placement des points d'expériences dans le domaine expérimental a été pensé afin de conférer les meilleures propriétés à ces surfaces de réponse. C'est ainsi que l'erreur de modélisation se trouve au centre de ces considérations, justifiant l'utilisation courante des plans de *RSM*. Le recours à la modélisation par relations non polynomiales est également possible. L'objet « surface de réponse » devient alors un support de connaissance, à partir duquel une étude plus complète de la fonction réponse peut être menée. Pour un grand nombre de facteurs, comprendre l'évolution des valeurs de la réponse en fonction de celles des facteurs est problématique. Des outils mathématiques spécifiques peuvent alors être utilisés à ces fins. Les modélisations de la fonction réponse peuvent également servir de base à la recherche de conditions optimales. La méthode des surfaces de réponse doit donc être vue comme un ensemble d'outils permettant la compréhension et l'exploitation d'objets simplificateurs de la fonction réponse étudiée, plus largement et plus aisément exploitables.

Dans cette partie, les plans d'expériences permettant d'évaluer les paramètres pour atteindre un optimum entre les niveaux des facteurs vont être présentés.

Le principe est ici de modéliser la surface de réponses expérimentale, c'est-à-dire l'évolution de la réponse sur un univers de discours des variables borné et de chercher l'optimum de la surface estimée. Là encore, de nombreuses références sur le sujet existent [176, 179]. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que les plans D-optimal.

III.4.3.1 Définition du modèle

Les plans que nous avons présentés précédemment permettent d'étudier et de comparer les effets de facteurs sur une réponse. L'objectif est maintenant d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres sur le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Il est donc souhaitable de pouvoir faire la recherche de ces coefficients entre les niveaux donnés aux variables. Des variables centrées réduites vont de nouveau

être utilisées, prenant des valeurs dans l'intervalle $[-1, 1]$ sur le domaine expérimental étudié par rapport au centre de celui-ci. La relation de codage suivante est employée pour transformer la valeur de $z \in [z_{\min}, z_{\max}]$ du facteur Z où z_{\min} et z_{\max} représentent les valeurs extrêmes du facteur Z sur le domaine expérimental en variable centrée réduite $z \in [-1, 1]$:

$$x_i = \frac{z_i - \frac{z_{\min} + z_{\max}}{2}}{\frac{z_{\max} - z_{\min}}{2}} \quad (\text{III.2})$$

Avec:

z_i : Valeur de la variable Z_i initiale

x_i : Valeur de la variable codée X_i

Il va falloir maintenant positionner judicieusement les essais au sein du domaine expérimental afin de pouvoir modéliser en un nombre réduit d'expériences la surface expérimentale étudiée. Pour ce faire, il existe de nombreux types de plans, apportant chacun des éléments de réponses à différents types de problèmes, [176]. La première interrogation repose sur le type de modèle qui va être utilisé pour estimer la surface expérimentale. Il faudra alors choisir le plan en conséquence et mener une analyse statistique du modèle obtenu afin de vérifier si la surface de régression donne une approximation utilisable du phénomène réel. Enfin, la surface obtenue sera analysée pour trouver le réglage optimal dans le cadre de la problématique choisie. Cette analyse sera d'autant plus facile que le choix du modèle sera judicieux. Ainsi, une légère perte d'information au niveau de la corrélation, c'est-à-dire l'adéquation entre le modèle et la réponse réelle, pourra se révéler intéressante en termes d'exploitation du modèle si celui-ci est facilement exploitable.

En conséquence, l'hypothèse selon laquelle la surface de réponse peut être estimée par une forme particulière de modélisation : une forme quadratique est couramment adoptée, [179, 180]. Ce choix repose sur le fait que ce modèle est bien connu et facile à exploiter et que sa forme particulière, basée sur des polynômes du second degré, est applicable à de nombreux problèmes. En effet, il est toujours possible de définir au voisinage d'un point un développement en série de toute fonction. En posant (Y) l'estimation de la valeur de la réponse étudiée pour un point de fonctionnement donné, β_m et β_{mn} les coefficients du polynôme et x_l la variable associée au facteur l et $l \in [1, k]$, la forme générale du modèle peut être définie.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^k \beta_i X_i + \sum_1^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{III.3})$$

Avec :

β_0 : Moyenne arithmétique des réponses ;

$\beta_i \beta_{ii} \beta_{ij}$: Coefficients du modèle ;

ε : L'erreur

III.4.4 Plan D-optimal

Les plans D-optimaux sont souvent utilisés lorsque le domaine expérimental n'est pas entièrement accessible. Il existe des contraintes qui interdisent l'accès à certaines régions du domaine d'étude. Ces plans permettent d'explorer la plus grande partie possible du domaine expérimental malgré les restrictions dues aux contraintes.

Les plans D-optimaux sont aussi souvent utilisés lorsque l'on veut diminuer le nombre d'essais d'un plan classique. On impose un nombre d'essais et l'algorithme de calcul des plans D-optimaux conserve, pour un modèle donné, les meilleurs points d'expériences.

III. 4. 5 Analyse statistique des résultats

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs (somme d'erreurs systématiques et aléatoires) qui se transmettent aux coefficients β_i du modèle puis aux valeurs estimées.

Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (Analyse de la variance) et la significativité des coefficients (test de Student). Cette étude peut être décomposée en trois étapes :

- l'analyse globale du système,
- l'étude des coefficients du modèle,
- l'analyse des résidus.

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau *ANOVA*). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies.

III.4.5.1 Qualité descriptive

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses expérimentales et les réponses estimées. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle $\{\text{réponses estimées} = f(\text{réponses expérimentales})\}$. Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$, la qualité descriptive du modèle sera a priori plutôt bonne.

En plus, la qualité descriptive du modèle polynômial est exprimée par les coefficients de détermination R^2 et $R^2_{ajusté}$ donnés par les équations (III.4) et (III.5), respectivement. La signification statistique doit être vérifiée avec la précision d'adéquation, Eqs. (III.6) et (III.7), et par le F-test.

$$R^2 = 1 - \frac{SCRES}{SCM + SCRES} = \frac{SCM}{SCT} \quad (III.4)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{\frac{SCRES}{DLM + DLRES}}{\frac{SCM + SCRES}{DLM + DLRES}} \quad (III.5)$$

$$\text{Précision d'adéquation} = \frac{\max(\hat{Y}) - \min(\hat{Y})}{\sqrt{\bar{V}(\hat{Y})}} \quad (III.6)$$

$$\bar{V}(\hat{Y}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V(\hat{Y}) = \frac{P\sigma^2}{N} \quad (III.7)$$

Où P est le nombre de paramètres du modèle, σ^2 la moyenne carrée résiduelle et N est le nombre d'expériences.

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N \left(Y_i - \bar{Y} \right)^2 \quad (III.8)$$

Cette somme peut être décomposée comme une somme de deux termes, SCM , la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et $SCRES$, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCM + SCRES \quad (III.9)$$

SCM est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCM = \sum_{i=1}^N \left(\hat{Y}_i - \bar{Y} \right)^2 \quad (\text{III.10})$$

SCRES est la somme du carré des écarts entre les réponses mesurées et estimées :

$$SCRES = \sum_{i=1}^N \left(Y_i - \hat{Y}_i \right)^2 \quad (\text{III.11})$$

Quand $R^2 = 1$, les estimations \hat{Y}_i coïncident avec les mesures alors que pour $R^2 = 0$, les données ne sont pas du tout alignées. Le coefficient de détermination indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression. Ainsi, pour $R^2 = 0.8$, 80% de la variation des essais est expliquée par le modèle.

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles [181]. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du R^2 ajusté. Le $R^2_{ajusté}$, est maximal quand l'estimateur des erreurs s^2 , d'équation (III.12), est minimal.

$$s^2 = \frac{SCRES}{N - P} \quad (\text{III.12})$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que R^2 ajusté sera proche de 1.

III.4.5.2 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA ou Analysis Of Variance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus (Tableau III.3).

Tableau III.3 : ANOVA : analyse de régression

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F _c
Régression	$P - 1$	SCM	$\frac{SCM}{P - 1}$	$\frac{SCM}{SCRES}$
Résiduelle	$N - P$	SCRES	$\frac{SCRES}{N - P}$	
Totale	$N - 1$	SCT		

PARTIE B

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

MATERIELS ET METHODES

IV.1 INTRODUCTION

Les traitements d'électroflottation, coagulation-floculation et d'électrocoagulation, décrits dans la partie bibliographique, ont fait l'objet d'études séparées sur des dispositifs expérimentaux adaptés. Ce chapitre présente ces dispositifs, la méthodologie expérimentale, l'émulsion à traiter, le matériel et les méthodes d'analyses utilisées.

IV.2 PRODUITS ADDITIFS

Le Tableau *IV.1* présente les additifs utilisés lors de ce travail et leur provenance. Les produits concentrés d'hydroxyde de sodium, d'acides chlorhydrique et d'acides sulfurique ont été dilués. Les solutions diluées obtenues ont servi à modifier le *pH* de l'émulsion. Les sels de sulfate de sodium sont ajoutés à ces dernières pour augmenter leur conductivité. Les sels de fer et d'aluminium sont employés comme agent de coagulation-floculation.

Tableau IV.1 : Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés.

<i>Non usuels</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Propriétés physiques</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Sulfate de sodium</i>	Na_2SO_4	<i>pureté</i> = 99,5% $142,04 \text{ g.mol}^{-1}$	Riedel-de Haën
<i>Hydroxyde de sodium</i>	$NaOH$	<i>pureté</i> > 98 % 40 g.mol^{-1}	Panreac
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl ,	<i>pureté</i> = 37,5% $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$	Cheminova
<i>Acide sulfurique</i>	H_2SO_4	<i>Pureté</i> = $4,9 \pm 0,5\%$	PROLABO
<i>Polyacrylamide non ionique</i>	$(CONH_2-CH-CH_2)_n$	$M_{moyenne} = 50000$	FLUKA
<i>Sulfate Ferrique hydraté</i>	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	$399,88$ g.mol^{-1}	Riedel-de Haën
<i>Sulfate d'Aluminium hydraté</i>	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	$630,39$ g.mol^{-1}	BDH Chemical

IV.3 EMULSION D'HUILE DE COUPE UTILISEE

L'étude du processus électrochimique a porté sur une émulsion synthétique d'huile de coupe de type *Tasfalout 22/B* fabriquée par *NAFTAL (Sonatrach, Algérie)*. Elle est utilisée dans les ateliers mécaniques pour des opérations de fraisages, tournage, perçage et sciage. Cette huile présente les caractéristiques d'un lubrifiant. L'huile de coupe *Tasfalout 22/B* est une l'huile soluble de qualité supérieure, donnant des émulsions stables, dotées d'un bon pouvoir mouillant et de propriétés antirouilles. Elle présente la meilleure stabilité avec des eaux de grande dureté et avec des *pH* acide ou alcalin. Emulsionnée dans l'eau, l'huile de coupe *Tasfalout 22/B* forme des émulsions huile-eau d'aspect blanc laiteux.

Le concentré d'huile de coupe *Tasfalout 22/B* contient une huile minérale de base naphénique (80 %), un tensioactif anioniques (*sulfonâtes de sodium 10 %*), un cotensioactifs (alcool benzylique 5-6 %) et d'autres additifs (4 %). Les propriétés rhéologiques de ce fluide newtonien est données par un rhéomètre de type MC Lab, Physica (*figure IV.1*).

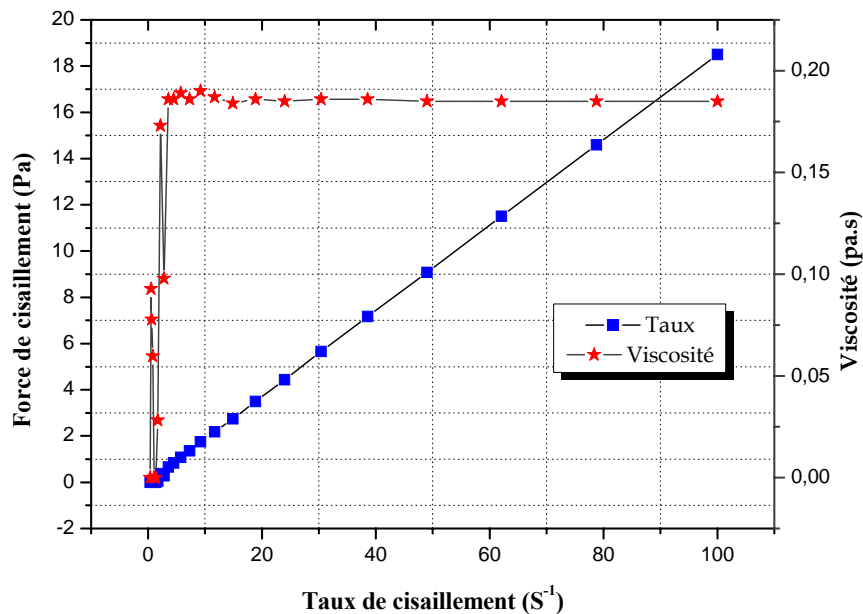


Figure IV.1 : Propriétés rhéologiques du fluide de coupe Tasfalout 22/B

IV.2.1. Méthodes de préparation et caractérisation des émulsions

Dans cette étude, une émulsion modèle initialement est préparée à partir d'un concentré de fluide de coupe *Tasfalout 22/B*.

Pour que les résultats expérimentaux soient comparables, les émulsions sont toujours préparées de la même manière. La phase organique est diluée dans une phase aqueuse avec des concentrations initiales variant de 1 à 5 % (*massique*). Généralement la concentration en huile de 4 à 5% (*vol*) correspond à l'ordre de grandeur des utilisations industrielles [65,121]. L'eau utilisée pour la préparation des solutions est désionisée.

L'eau de dilution est versée dans un erlenmeyer. Le système est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. La quantité d'huile soluble désirée est versée graduellement dans l'erlenmeyer. Après l'introduction complète de l'huile on poursuit l'agitation pendant 15 mn. Pour éviter la formation d'une émulsion inverse, il faut toujours que l'huile soit versée dans l'eau de dilution et non pas l'inverse. Les caractéristiques des émulsions préparées sont données dans le *tableau IV.2*.

Tableau IV.2 : Caractéristiques des émulsions préparées

C_h (% vol)	pH	Conductivité (ms/cm)	Turbidité (NTU)	DCO (mgO₂/l)
1	8.50	1.81	4830	24000
2	8.60	1.98	10500	35104
3	8.62	2.09	16760	45120
4	8.64	2.18	21900	55680
5	8.68	2.32	27900	62300

Les émulsions formées sont très stables durant plusieurs jours. La turbidité et le pouvoir polluant de cette émulsion sont très élevés. *La figure IV.2* présente la turbidité et la *DCO* initiales pour différentes concentrations massiques. La conductivité initiale dépend de la concentration en huile, elle varie entre 1,81 mS/cm pour l'émulsion à 1% à 2,32 mS/cm pour celle à 5% (*Figure IV.3*). L'analyse au microscope optique d'une émulsion à 5%, montre une dispersion uniforme des micro-gouttelettes. Le diamètre moyen est de l'ordre de 10 µm (*Figure IV.4*).

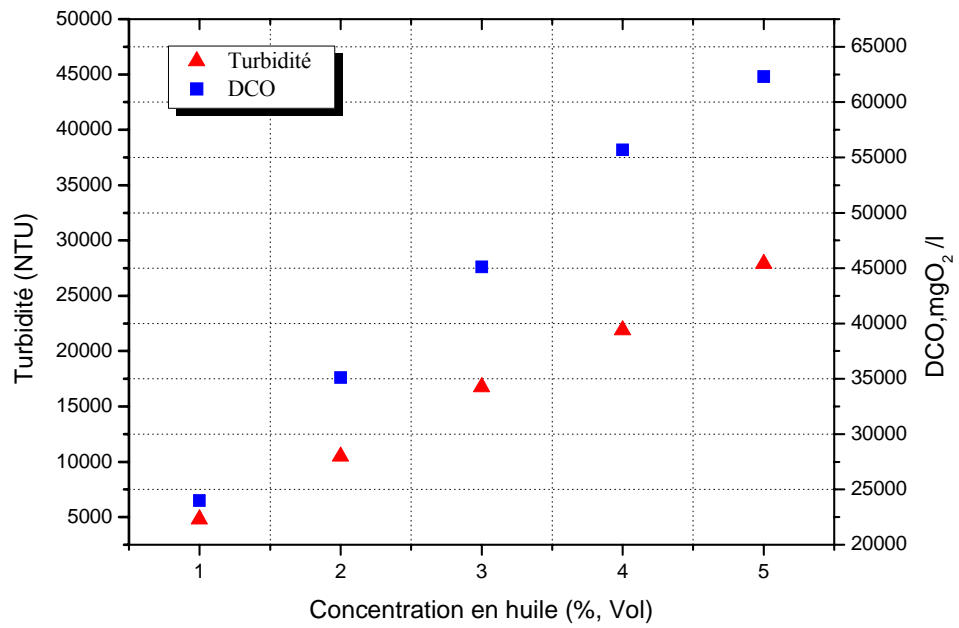


Figure IV.2 : Turbidité et DCO initiales des émulsions d'huile de coupe à plusieurs concentrations d'huile.

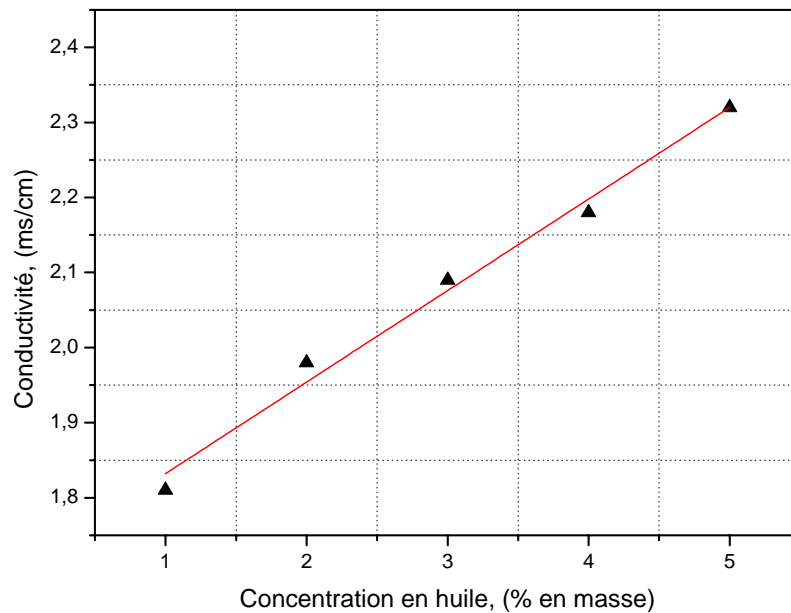


Figure IV.3 : Conductivité électrique initiales des émulsions d'huile de coupe à plusieurs concentrations d'huile.

Le potentiel Zêta de cette émulsion d'huile de coupe a été mesuré à l'aide d'un zétamètre laser ZETASIZER 3000HS (*Malvern Instruments*) est de l'ordre de -83.1 mV . La *figure IV.5* présente ces mesures pour un *pH* de 8,68.

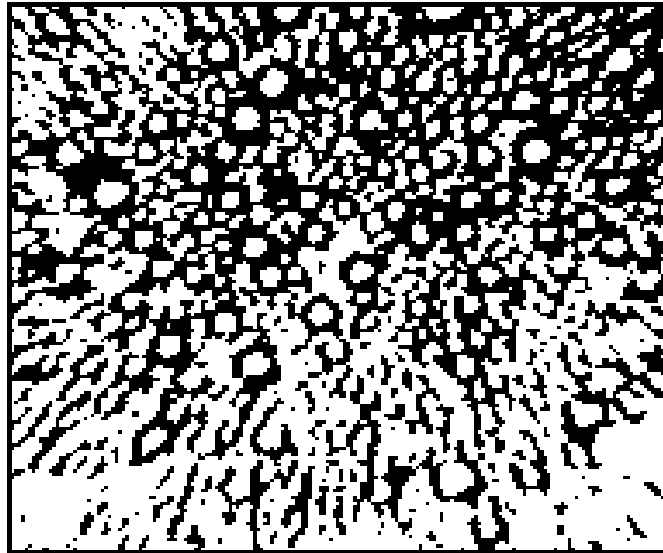


Figure IV.4 : Image microscopique d'une émulsion huile-eau à 5%

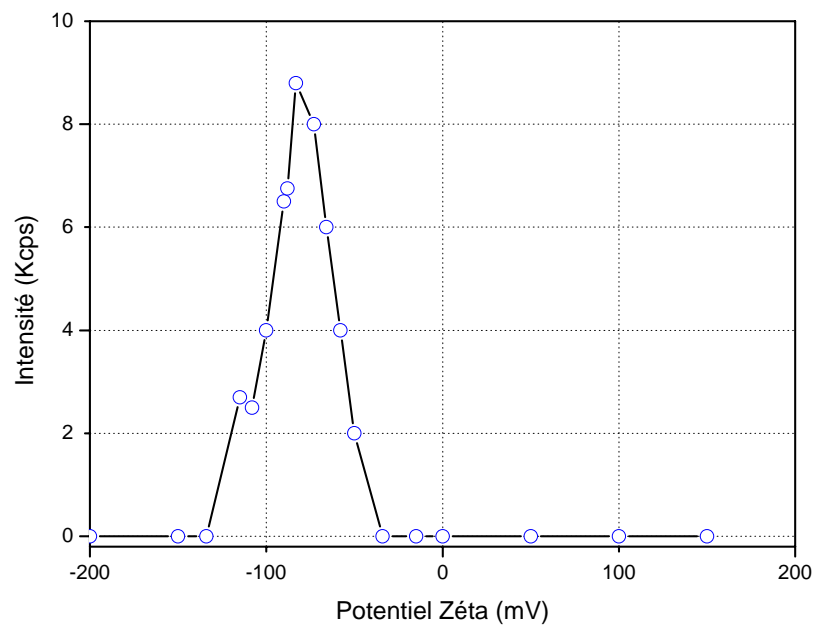


Figure IV.5 : Distribution du potentiel Zêta d'une émulsion d'huile de coupe

IV.3 TECHNIQUES D'ANALYSE

IV.3.1 Turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des fines particules de matières organiques ou minérales. La turbidité se mesure par la technique optique : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension.

Les mesures de la turbidité des émulsions sont réalisées à l'aide d'un turbidimètre de type HACH ; Ratio / XR au sein du laboratoire de L'E.P.E.M de Médéa. La turbidité est exprimée en NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*), différentes dilutions sont effectuées en cas de nécessité pour rentrer dans la gamme choisie.

Le turbidimètre comporte une sonde optique que l'on place dans l'émulsion. La sonde est équipée d'une source de lumière (longueur d'onde : 880 nm) et d'un capteur qui permet à l'appareil de mesurer l'intensité de lumière en retour. La mesure de turbidité est relative. L'appareil est étalonné pour mesurer une turbidité de 100% pour la suspension initiale sans traitement, et de 0% pour l'eau claire.

IV.3.2 La pollution organique

La Demande Chimique en Oxygène (*DCO*) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'un échantillon à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes puisque certains hydrocarbures ne sont pas oxydés sous ces conditions. De plus la méthode est sensible à certaines interférences, notamment celles des chlorures et des agents réducteurs inorganiques qui contribuent à accroître le résultat. La mesure de la *DCO* a été essentiellement effectuée suivant la **norme AFNOR NFT 90-101** et elle est exprimée en milligrammes d'oxygène par litre de solution.

IV.3.3 La conductivité électrique

Les mesures de conductivités sont réalisées à l'aide d'un conductimètre INOLAB, WTW (*SNR-00060011*, Germany). La gamme de mesures s'étend de 0 à $9,99\text{ S.m}^{-1}$. Le conductimètre est étalonné avec deux solutions étalons de $0,141\text{ S.m}^{-1}$ et $1,288\text{ S.m}^{-1}$.

IV.3.4 Le pH

Les mesures de *pH* des émulsions traitées sont réalisées à l'aide d'un *pH*-mètre digital INOLAB, WTW modèle 60027 (Germany) permettant une mesure simultanée de la température ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Le *pH*-mètre est étalonné avec des solutions étalons de *pH* 4,00 ; 7,00 et 10,00. L'erreur sur la mesure, indiquée par le constructeur, est de $\pm 0,01$ unité de *pH*.

IV.3.5 La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance OHAUS (SNR, 1121402117. CHINA) La gamme de mesure est comprise entre 0.01 g et 410 g avec une précision de 0.001 g dans une zone de température comprise entre 10 et 30°C. Cette balance est utilisée aussi pour la pesée de perte de masse d'électrode lors de procédé d'électrocoagulation.

IV.3.6 Analyse microscopique

Un microscope optique Biostar B4, (Germany) est utilisé pour la visualisation des émulsions avant et après traitement ainsi que pour analyser la structure des floes formés. Ce microscope est muni d'une caméra CCD couleur reliée à un logiciel de traitement d'images. Les floes ont une structure fragile pouvant être affectée par des effets de cisaillements causés par les opérations d'échantillonnage ou d'observation.

IV.4 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

IV.4.1 Procédure expérimentale d'électroflottation

L'installation pilote de l'électroflottation est présentée sur la *figure IV.6*. Elle consiste en un réacteur de flottation en plexiglas, qui comprend deux électrodes en acier inox, situées au fond de la cellule, et connectées à un générateur de courant continu (HANDYKIT, HPS 3025). Les deux électrodes sont des plaques de dimension $90 \times 40 \times 1 \text{ mm}$, l'anode est une plaque perforée en 36 perforations de 3mm de diamètre. La distance entre les électrodes est 10 millimètres. Les fines bulles qui fournissent la force ascensionnelle nécessaire pour séparer la phase huileuse proviennent de l'électrolyse de l'eau (H_2 , O_2).

L'additif utilisé pour cette opération, le sulfate de sodium Na_2SO_4 , permet d'améliorer la conductivité électrique de la solution.

Les bulles de gaz produites au niveau de la cathode et de l'anode (H_2 , O_2) passent à travers la phase liquide, représentent une augmentation d'aire superficielle gaz-liquide. La nouvelle surface créée est donc disponible pour que les surfactants s'adsorbent à l'interface des microbulles et remontent à la surface du réacteur sous l'effet de leur grande différence de densité avec le liquide.

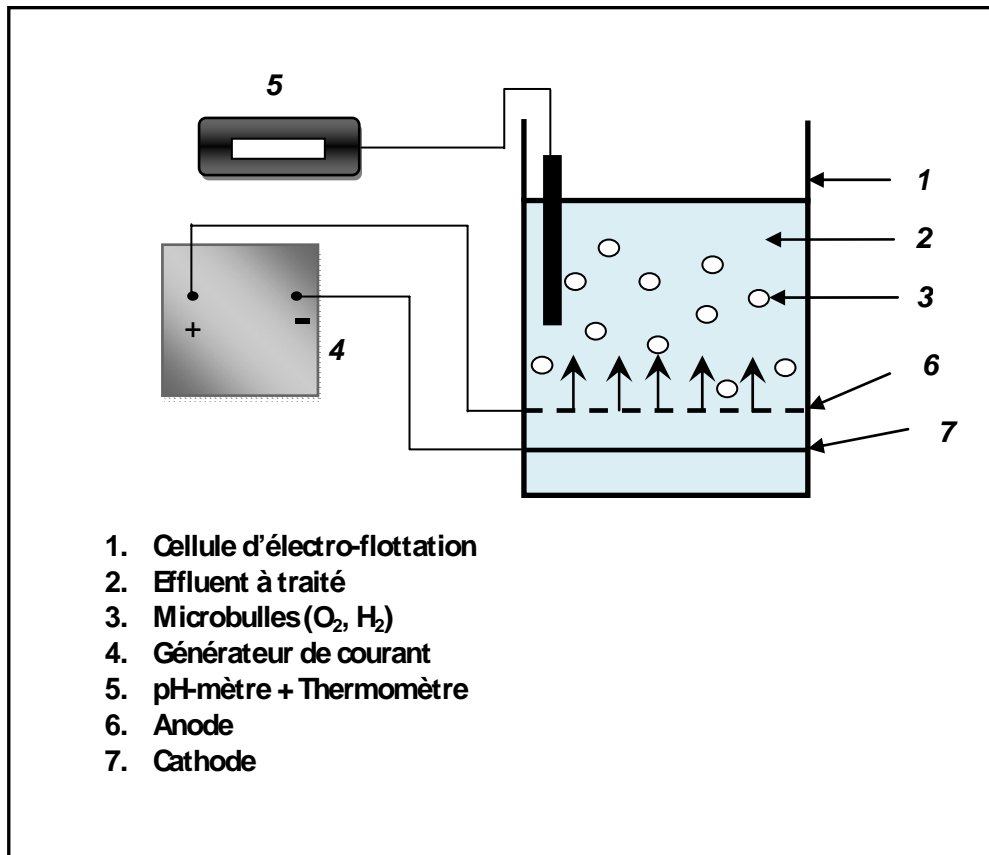


Figure IV.6 : Dispositif expérimental d'électro-flottation

IV.4.2 Procédure expérimentale de Flocculation-Electroflottation

Dans cette étude, le même fluide de coupe (*Tasfalout 22/B*), est utilisé pour la préparation des émulsions traitées. Trois différents agents flocculants, l'un organique (polyacrylamide non ionique) et deux autres inorganiques {sulfate ferrique ($Fe(III)$) hydraté et sulfate d'aluminium hydraté}, dont leurs caractéristiques sont représentées dans le *Tableau IV.2*.

L'huile de coupe *Tasfalout 22/B* diluée à des concentrations variant de 1 à 4 % (vol) est placée dans un récipient, le système est mis sous agitation pendant 10 minutes avec l'ajout de la quantité d'agent flocculant graduellement afin de favoriser le processus de flocculation. L'étape de flottation commence par l'introduction de la solution dans une cellule

d'électroflottation, dans laquelle les bulles de gaz produites au niveau des électrodes vont entraîner les floccs formés par floculation à la surface de la cellule (*figure IV.7*)

Le suivi de l'opération de traitement des émulsions se fait par des mesures de la turbidité, de la demande chimique en oxygène (*DCO*), de la conductivité électrique et du *pH* de la solution.

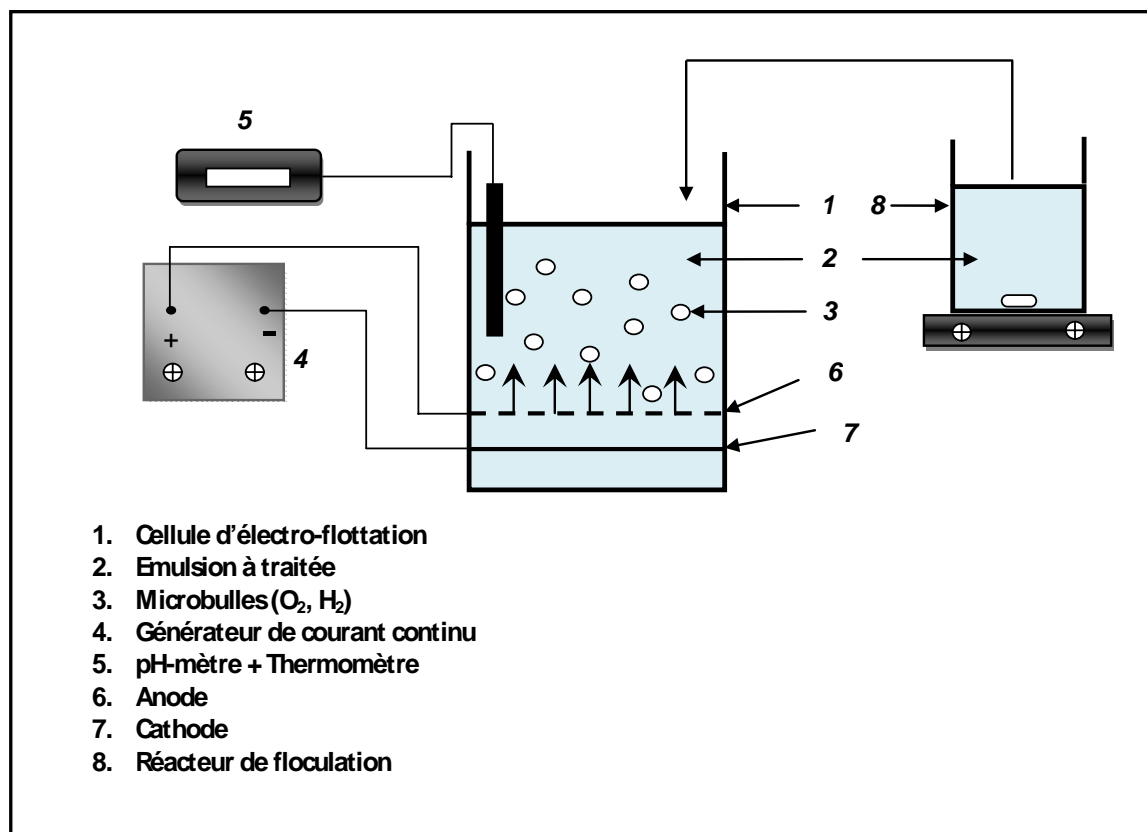


Figure IV.7 : Dispositif expérimental de floculation-électroflottation

IV.4.3 Procédure expérimentale d'électrocoagulation

Les essais d'électrocoagulation sont menés avec l'huile de coupe *Tasfalout 22/B*, la concentration en huile des émulsions traitées étant 5 % *vol.*

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation consiste en une installation pilote renfermant un réacteur de floculation qui comporte des électrodes en fer ou en aluminium et, qui sont reliées à un générateur de courant continu (*figure IV.8*). Le générateur (HANDYKIT, HPS 3025) peut être asservi en tension (jusqu'à 30 *V*) ou en courant (jusqu'à 2,5 *A*).

Les deux électrodes sont des plaques rectangulaires séparées entre elles d'un espace de 10 *mm*. Le volume de l'émulsion traité est de 400 *ml*. Ce volume représente pour les électrodes plongeant dans la solution une surface utile de 40 *cm*².

Dans le processus d'électrocoagulation, le matériel des électrodes est essentiel pour des réactions. Les électrodes en fer et en aluminium a été employé en tant qu'une anode sacrificatoire parce qu'elles sont non-toxiques, bon marché, facilement disponible, et efficace.

Les mesures de *la turbidité*, de la *DCO*, de la conductivité électrique et du *pH* sont effectuées par les mêmes appareils déjà mentionnés aux paragraphes précédents.

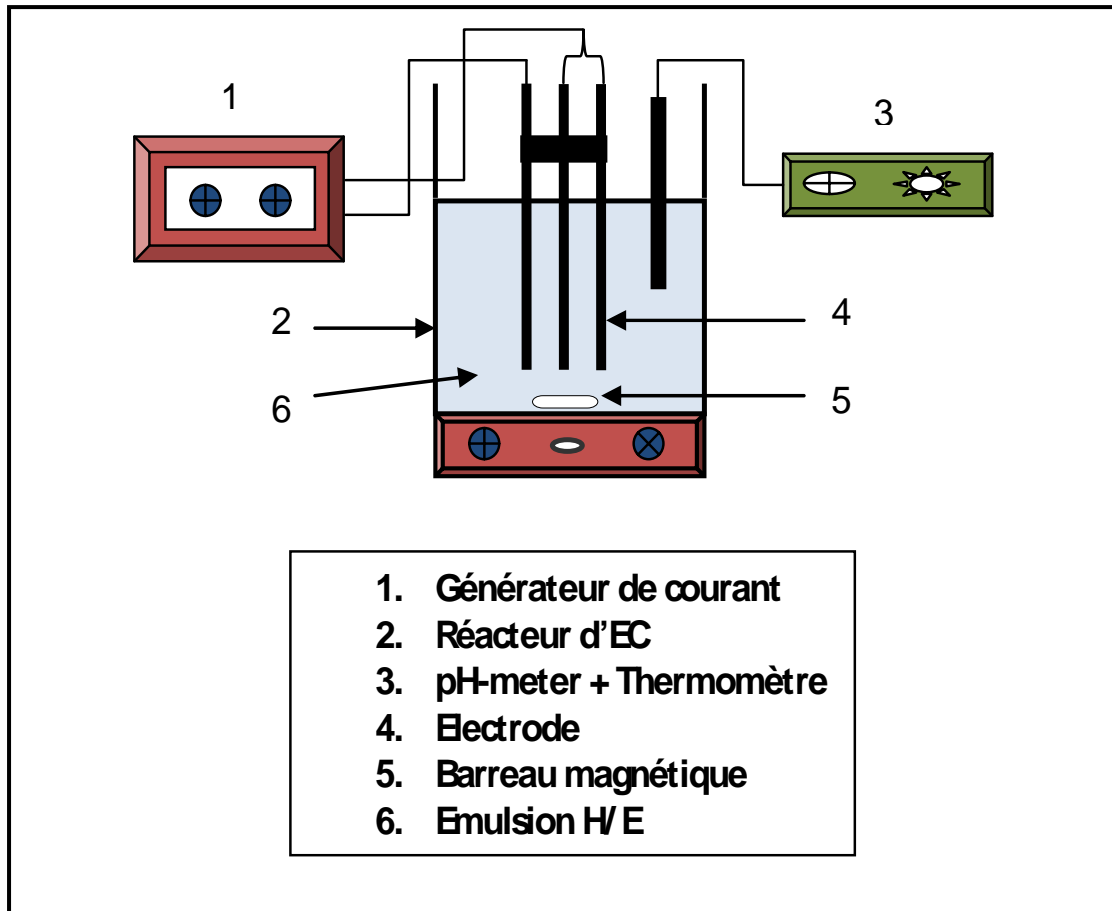


Figure IV.8 : Dispositif expérimental d'électrocoagulation

Chapitre V

TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR ELECTROFLOTTATION

V.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné dans la partie théorique, les émulsions sont des fluides complexes formés par une phase aqueuse (*eau*), une phase huileuse et des additifs formés essentiellement par les tensioactifs et cotensioactifs. Ces derniers sont responsables de la stabilité des émulsions.

Ces dernières années, les systèmes de traitement basés sur la flottation des particules ont gagné en popularité dans le secteur industriel. *Al-Shamrani et al.* [182, 183] ont utilisé un système de flottation par un gaz dissous pour la séparation d'une émulsion huile-eau. Le principal inconvénient de ces systèmes est qu'ils doivent être précédés par une étape de floculation pour améliorer la flottation. Malgré les progrès technologiques réalisés dans le domaine de traitement, les industries sont constamment à la recherche de nouvelles technologies de traitement, alternatives ou complémentaires aux technologies actuelles, qui minimisent l'usage des additifs chimiques et assurent une meilleure séparation des effluents huileux.

L'électroflottation (*EF*) représente une alternative en ce sens. En effet, cette technique peut être utilisée seule ou en combinaison avec des agents flocculants.

L'électroflottation a l'avantage de générer des bulles de gaz très fines et homogènes, ce qui donne une efficacité supérieure pour des particules très fines en suspension. De plus, il est possible de modifier la concentration de bulles dans le milieu de flottation en variant la densité de courant, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules [122, 123]. L'application de l'électroflottation pour le traitement des émulsions huile-eau a été peu étudiée [129] et peu d'informations sont disponibles dans la littérature.

Le processus d'électroflottation est basé sur l'électrolyse de l'eau, au cours duquel les gouttelettes d'huile chargées négativement entrent en collision avec les bulles de gaz produites (H_2 et O_2). A ce moment là, les monomères du tensioactif s'adsorbent à la surface des bulles, en libérant la gouttelette qui va flotter à la surface sous l'effet de la différence de la masse volumique des deux phases. La vitesse du processus électrochimique et le diamètre des bulles de gaz doivent jouer un rôle très important sur le rendement d'élimination de l'huile, ceci est lié aux différents paramètres.

V.2 MODE OPERATOIRE

Des émulsions d'huile de coupe (*Tasfalout 22/B*) ont été choisies pour cette étude, sont toujours préparées de la même manière, avec des concentrations initiales en huile soluble variant de 1 à 4 % (massique). Le traitement de ces émulsions par électroflottation est réalisé selon la procédure expérimentale décrite dans le *chapitre IV*.

Le taux d'élimination d'huile (Re) est exprimé par l'équation (V.1):

$$Re(\%) = \frac{Y_0 - Y}{Y_0} \times 100 \quad (V.1)$$

Où Y_0 et Y sont la turbidité et la demande chimique en oxygène de l'émulsion à l'état initial et à l'état final respectivement.

V.3 EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'EFFICACITE DE L'OPERATION

Cette étude vise à évaluer la capacité de l'électroflottation pour la séparation d'une émulsion d'huile de coupe. L'effet de plusieurs paramètres opératoires (densité de courant, pH de l'émulsion, concentration en additif, concentration de l'huile et temps d'électroflottation) sur l'efficacité de cette opération a été évalué.

V.3.1 Effet de la densité de courant

La densité de courant détermine non seulement le dosage de coagulant évalué, mais également la cadence de production des bulles et contrôle leurs tailles [165]. Il a été précédemment montré que la taille d'une bulle diminue avec l'augmentation de la densité de courant [125], qui est profitable au procédé de séparation. Ainsi, ce paramètre devrait avoir un impact significatif sur l'efficacité d'élimination de polluant. Pour étudier l'effet de la densité de courant et la quantité d'électricité sur le rendement d'élimination, une série d'expériences ont été effectuée pour une émulsion huile-eau de 1% volumique avec des densités de courant de 5.6, 8.4, 11.1 et 13.9 mA/cm^2 .

La *figure V.1* montre une diminution notable de la turbidité en fonction du temps pour différentes densités de courant. Une valeur minimale de la turbidité est observée après 60 minutes de traitement pour une densité de courant de 11,1 mA/cm^2 .

Cette valeur de densité de courant correspond à une intensité de courant égale à $0,4 A$, retenue comme valeur optimale et qui correspond à une meilleure élimination d'huile (figure V.2). Toutefois, lorsque la densité de courant augmente, l'élimination devient très importante. L'efficacité de cette opération croît avec la densité de courant. Ceci est normal, car le nombre de bulles qui correspond à la quantité de gaz dégagée aux surfaces d'électrodes est proportionnel à la densité de courant. L'augmentation du nombre de bulles accroît la probabilité de collision entre les gouttelettes d'huile et la surface libre des microbulles. Alors les combinaisons gaz-huile jointes montent à la surface de la cellule de flottation où la phase huileuse peut être éliminée par une simple méthode d'écumage. Par ailleurs, il faut signaler qu'une forte densité de courant conduit à une forte gazéification, ce qui perturbe le processus d'élimination.

A partir de ces résultats, nous avons maintenu tout au long de ce processus, l'intensité de courant égale à $0,4 A$ comme valeur optimale.

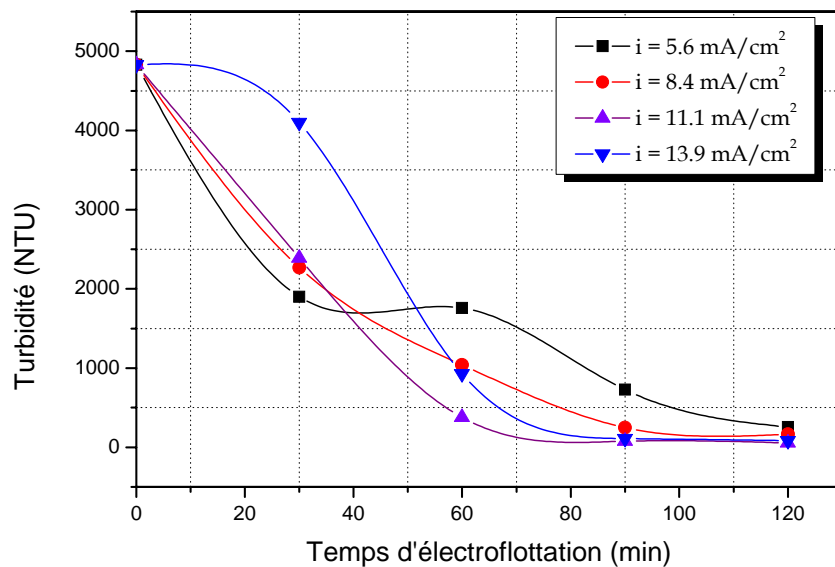


Figure V.1 : Evolution de la turbidité d'une émulsion H/E (1% vol) en fonction du temps pour différentes densité de courant ; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 6-8$

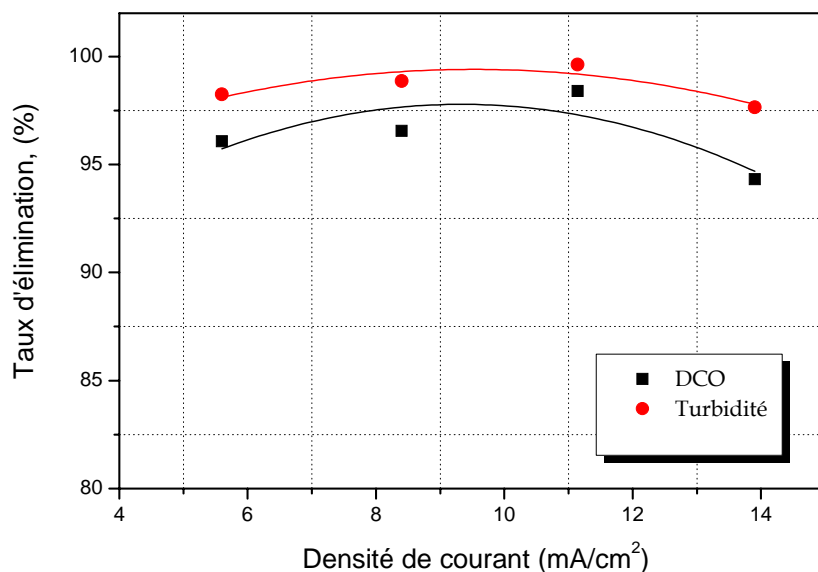


Figure V.2 : Evolution du taux d'élimination d'huile en fonction de la densité de courant pour une émulsion H/E (1% vol); $C_e = 5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 6-8$

V.3.2 Effet du pH initial de l'émulsion

Le pH joue un rôle très important et a un effet remarquable sur la performance des processus électrochimiques [99]. Dans l'intervalle de faible pH , la source d'hydrogène est constituée par les ions hydroniums dont la décharge à la cathode donne naissance d'hydrogène gazeux. Cependant, dans l'intervalle de fort pH , il y a fixation directe des électrons sur les molécules d'eau et ensuite dissociation de ces dernières en hydrogène.

L'évolution du pH de l'émulsion pendant le traitement d'électro-flottation est illustré sur la figure V.3. Le pH moyen des émulsions traitées situé à 8,7 diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 7,5. Cet effet est intensifié avec la densité du courant surtout à des valeurs plus élevées. Cela suggère que pendant le traitement d'électroflottation d'autres substances ou réactions sont produites affectant l'équilibre ionique. Il est probable que le CO_2 soluble ou formé par la réaction de l'oxygène sur l'anode peut réagir avec les cations H^+ en formant des acides qui contribuent à la baisse du pH .

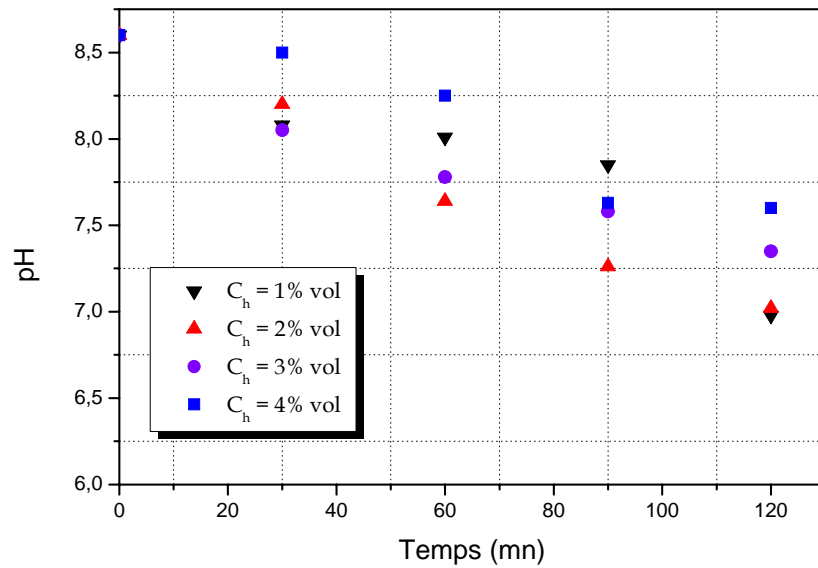


Figure V.3 : Evolution du pH de l'émulsion en fonction du temps pour différentes concentrations en huile; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$

Pour étudier l'effet du pH sur la performance de l'EF, le pH de l'émulsion traitée était ajusté aux valeurs désirées par l'ajout d'une solution $0.1M$ d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique. La figure V.4 illustre la variation de la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe ($1\% \text{ Vol}$) au cours du traitement pour trois gammes de pH et avec une densité de courant de 11.1 mA/cm^2 . Quand le pH est ajusté à (4-5), la turbidité de la solution diminue rapidement durant les premier 60 min , après elle demeure constante pour le reste de l'opération. Pour un pH du milieu situé entre 6 et 8, cette réduction de turbidité est plus importante au cours de la même période. D'autre part, l'augmentation du pH vers un milieu plus basique de 9 à 11, la réduction de la turbidité de l'émulsion est moins importante.

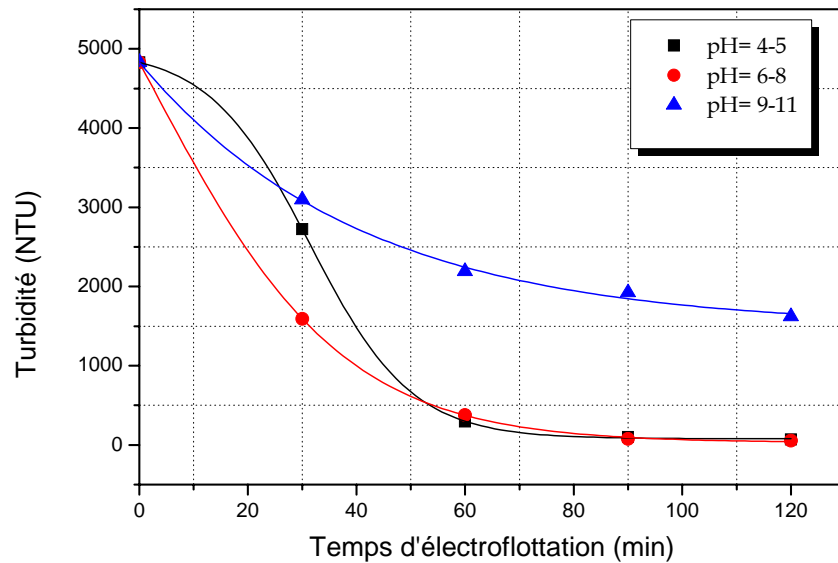


Figure V.4 : Evolution de la turbidité en fonction du temps pour différentes valeurs du pH ; $C_h = 1\%$ vol ; $C_e = 5$ g/l ; $i = 11.1$ mA/cm²

D'après la figure V.5, les meilleures efficacités de traitement sont observées dans une gamme de pH initial variant entre 4 et 8, où le taux d'élimination d'huile peut atteindre 98% au bout de 90 minutes de traitement. Par contre, pour un pH initial variant entre 9 et 11, il est possible d'éliminer seulement 60% d'huile pendant la même durée de traitement.

Kohlsa *et al.* [125] ont étudié l'effet de la taille des bulles dans des milieux acides neutres et alcalins. Ils ont constaté que les bulles d'hydrogène sont plus efficaces dans les processus de séparation que les bulles de l'oxygène. En outre, des bulles de gaz de petites dimensions se sont produites dans un milieu neutre ou légèrement alcalin avec tous les types de matériaux de cathode. La taille des bulles de gaz d'hydrogène était 15-20 μ m dans des milieux neutres et alcalins, alors que les bulles de l'oxygène étaient 30-55 μ m dans des milieux neutres et alcalins. Ainsi, comme la taille des bulles de gaz produites diminue dans un milieu légèrement neutre, le flux de gaz augmente et la surface de contact entre les gouttelettes de l'huile et les bulles de gaz augmente. Par conséquent, le pourcentage d'huile éliminé augmente.

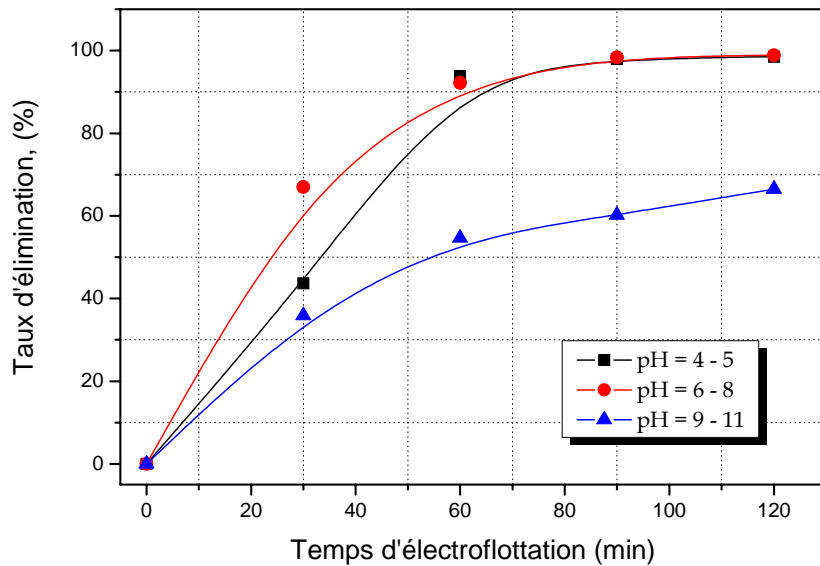


Figure V.5 : Evolution du taux d'élimination en fonction du temps pour différentes valeurs du pH ; $C_h = 1\% \text{ vol}$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$

V.3.3 Effet de la concentration de l'électrolyte

Au cours du processus électrochimique, le courant subit une diminution et en même temps, la tension entre les deux électrodes augmente au fur et à mesure que l'électrolyse continue jusqu'à atteindre une valeur constante. Ceci est dû à l'approvisionnement de la solution en ions porteurs de charges électriques. Par ailleurs, l'augmentation de la tension de la cellule influe négativement sur le processus. C'est pourquoi il est indispensable d'introduire un additif pour assurer le meilleur passage du courant électrique et augmenter donc la conductivité électrique de l'émulsion à traiter. L'électrolyte choisi pour cette opération est le sulfate de sodium (Na_2SO_4). En utilisant une densité de courant de l'ordre de 11.1 mA/cm^2 , on a évalué l'effet de différentes concentrations de l'électrolyte (C_a) sur la turbidité de l'émulsion (figure V.6). On constate que les meilleures réductions de la turbidité sont obtenues avec une concentration de 0,5 % en sulfate de sodium et cela à partir de 60 min de traitement.

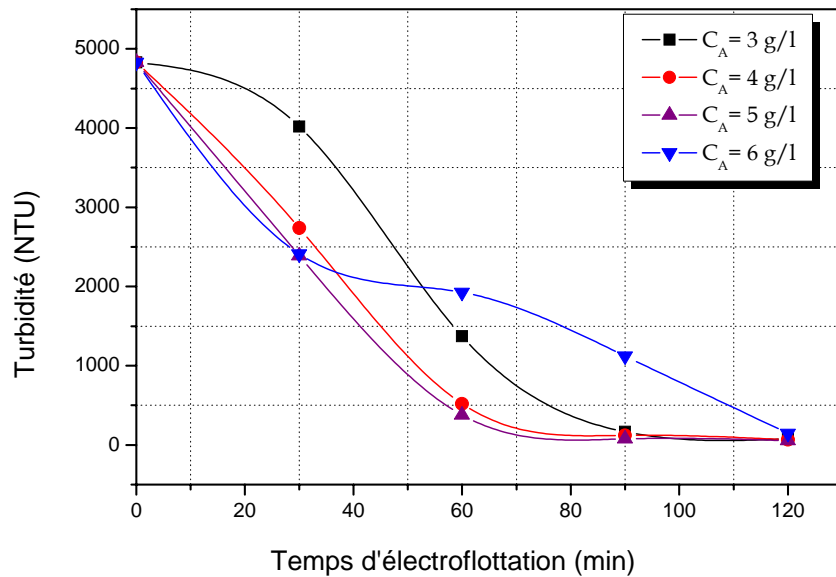


Figure V.6 : Evolution de la turbidité en fonction du temps pour différentes concentrations d'électrolyte (Na_2SO_4) $C_h = 1\%$ vol ; $i = 11.1$ mA/cm² ; pH = 6-8

La figure V.7 illustre la variation du taux d'élimination d'huile avec la concentration d'électrolyte. Pour des concentrations de Na_2SO_4 de 4 et 5g/l, le taux d'élimination de la turbidité et la DCO peut atteindre (98.65-98.88%) et (95.65-96.8) respectivement.

Néanmoins, des quantités énormes de Na_2SO_4 peuvent réduire l'efficacité du processus par la formation d'un dépôt sur la cathode, ce qui empêche la production des microbulles d'hydrogène.

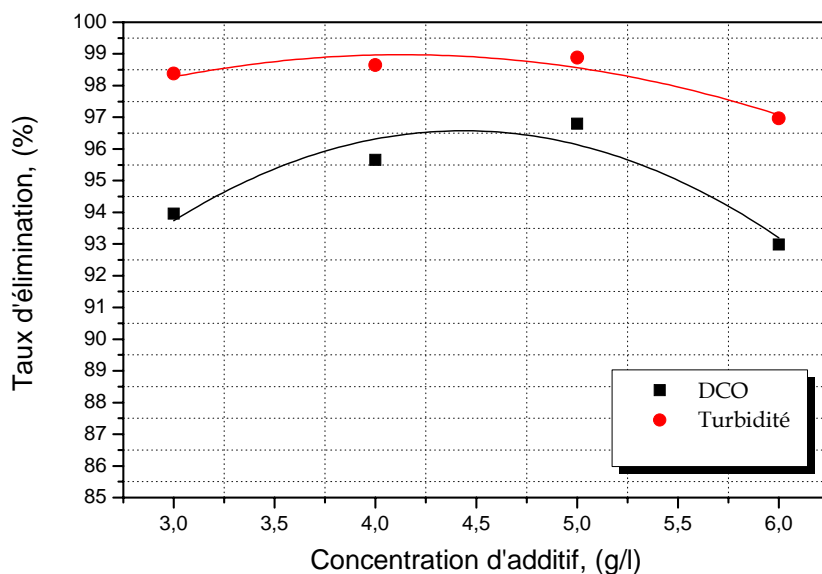


Figure V.7 : Evolution du taux d'élimination d'huile en fonction de la concentration de Na_2SO_4 pour une émulsion H/E (1% vol) ; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH} = 6-8$.

V.3.4 Effet de la concentration en huile

Pour évaluer l'effet de la concentration en huile sur l'efficacité de l'opération, les essais ont été réalisés à une densité de courant de 11.1 mA/cm^2 pour quatre concentrations 1, 2, 3 et 4% à un $\text{pH} 6-8$. La figure V.8 montre que pour les émulsions diluées (1 et 2%), l'élimination atteint rapidement des valeurs maximales de 99% au bout de 90 min. Cette bonne élimination est due à la faible quantité de colloïdes par unité de volume de la solution, ce qui augmente la possibilité d'attachement des microbulles de gaz aux gouttelettes d'huile. Pour des concentrations de 3 et 4%, le taux d'élimination n'est plus que 33% et 23% respectivement pendant une durée de traitement de 90 minutes. Cela s'explique que les émulsions semblent plus riches en matière colloïdale ce qui diminue les chances de contact entre les microbulles de gaz et les gouttelettes et l'efficacité du processus ralentit. La littérature a indiqué que les plus petites gouttelettes d'huile ne peuvent pas être éliminées des émulsions par l'électroflottation à moins que leur taille soit augmentée [129]. Ceci mène au perfectionnement dans la probabilité de collision entre les gouttelettes d'huile et les bulles de gaz.

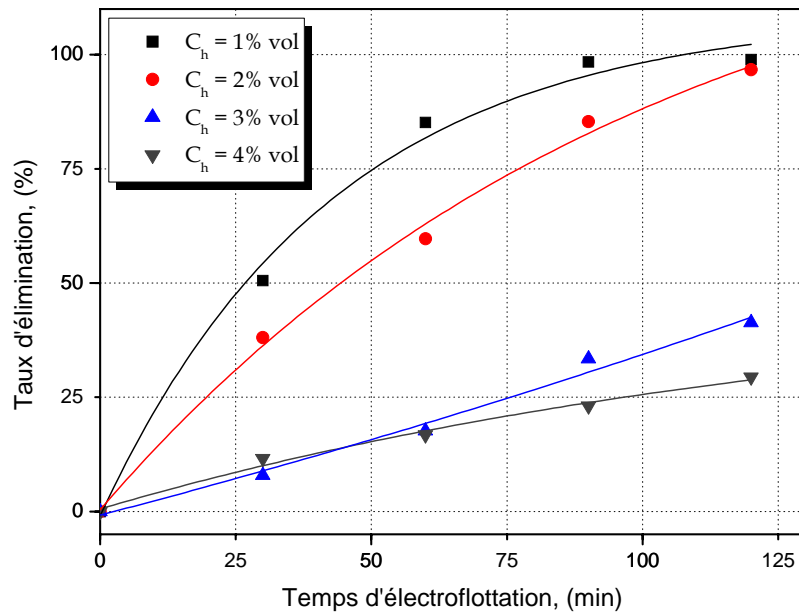


Figure V.8 : Evolution du taux d'élimination d'huile d'une émulsion H/E en fonction du temps pour différentes concentrations en huile ; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 6-8$.

D'après la figure V.9, Il semble que le processus d'électroflottation est efficace pour des émulsions diluées où la réduction de la turbidité atteint une valeur de 99 % et l'abattement de la DCO est de 96% pour des concentrations initiales de 1 et 2 % en masse. Par contre pour des systèmes très concentrés en huile le processus devient inefficace.

Ainsi il faut noter que pour une meilleure efficacité du procédé d'électroflottation, on doit créer un équilibre entre le nombre de microbulles dégagées et la quantité des surfactants adsorbés.

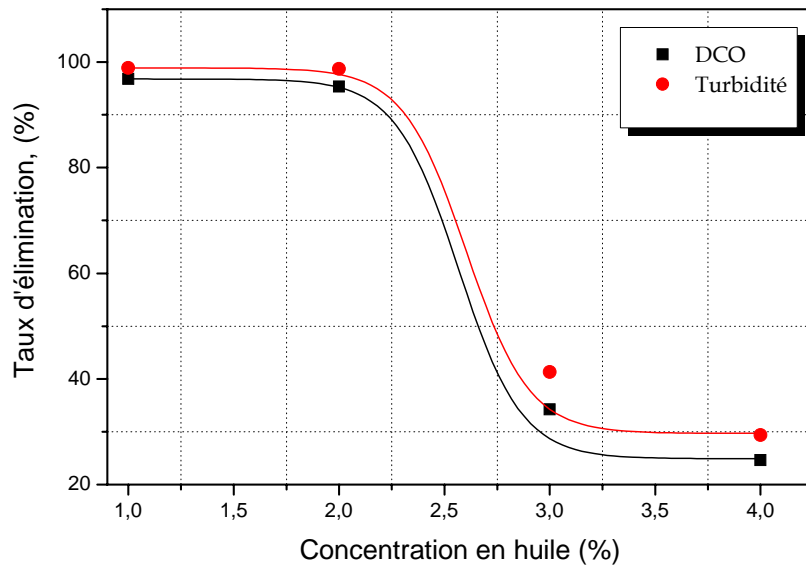


Figure V.9 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en huile pour une émulsion H/E; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 6-8$

V.3.5 Effet du temps d'électroflotation

Nous avons testé l'influence de la durée d'électroflotation sur l'efficacité d'élimination d'huile. L'objectif est de déterminer la possibilité d'atteindre une réduction maximale de la turbidité et la *DCO* des émulsions traitées. Pour cela, des expériences sont effectuées sur une émulsion de 1% à une densité de courant de 11.1 mA/cm^2 , avec un *pH* 6-8 et 0.5% de Na_2SO_4 . La figure V.10 montre la variation de l'efficacité de traitement avec le temps d'électroflotation, pendant les 15 premières minutes elle est de 31% en turbidité et 19% en *DCO*, elle continue d'augmenter avec le temps jusqu'à se stabiliser à une valeur maximale de 99% et 90% en *turbidité* et en *DCO* respectivement et cela correspondant à partir d'une durée de 90 min. Donc, avec une durée de traitement de 90 min qui semble un temps optimal pour cette opération, on peut aboutir à une séparation parfaite des émulsions d'huile de coupe diluées.

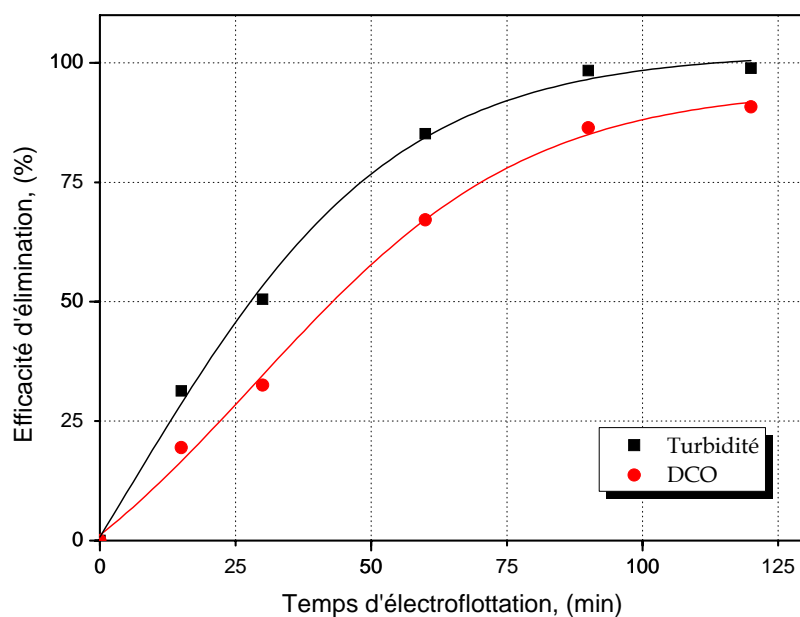


Figure V.10 : Evolution de l'efficacité d'élimination en fonction du temps pour une émulsion H/E 1% massique; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $pH = 6-8$

V.4 CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons démontré que le traitement des émulsions d'huile de coupe par électroflotation est possible. Cette technique permet une séparation rapide des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse. L'électroflotation a permis une réduction effective de la turbidité et de la DCO, cette réduction augmente avec la densité de courant. Une densité de courant de 11.1 mA/cm^2 et une concentration de Na_2SO_4 de $0.5\% \text{ massique}$ est le meilleur compromis pour la séparation des émulsions huile-eau par électroflotation. Un traitement de quatre vingt dix minutes de l'émulsion avec une intensité de courant de 0.4 A est suffisant pour réduire la turbidité de 99% et la DCO de 90% . Le taux d'élimination d'huile de l'effluent augmente avec la diminution du pH de l'effluent traité où plus de 98% de l'huile a été éliminé à $pH 6-8$. Dans des conditions de pH plus élevé, le processus est moins efficace. Les résultats obtenus ont montré que ce processus n'est efficace que pour les solutions diluées (1 à 2%). Ainsi, pour les solutions concentrées, d'autres méthodes de traitement doivent être proposées. Cela pourrait se faire en combinant l'électroflotation avec une technique supplémentaire comme la floculation chimique. Cette approche sera étudiée dans le Chapitre suivant.

Chapitre VI

TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR FLOCCULATION/ ELECTROFLOTTATION

VI.1 INTRODUCTION

Les résultats du traitement des émulsions huile/eau par électroflottation ont montré que le facteur de concentration en huile joue un rôle limitatif de l'efficacité de ce procédé. Pour améliorer cette efficacité, on s'est proposé de coupler ce procédé avec un autre procédé chimique, qui est la floculation et, qui semble être efficace dans ce genre de traitement.

Le cassage des émulsions aqueuses par les polyélectrolytes ou les coagulants inorganiques, présente l'avantage que la quantité de la boue formée est faible [58].

Les agents floculants sont généralement des polymères de hauts poids moléculaires, et de caractères cationiques, anioniques ou non ioniques.

Les polymères possèdent la propriété d'être adsorbés à l'interface solide/liquide ou liquide/liquide, ce qui permet l'agrégation des particules colloïdales par formation des ponts entre les gouttelettes d'huile dispersées. Il en résulte la formation des particules de tailles assez grandes (flocs), qui sont capables d'être attachés à la surface de la bulle de gaz. Les agents coagulants, comme le sulfate de fer et d'aluminium ont la propriété de réduire la barrière électrostatique entourant les particules colloïdales.

On a donc retenu le procédé floculation-électroflottation pour traiter des émulsions concentrées où l'effet et la performance de trois agents de floculation sont évalués. Cette étude est menée en utilisant une stratégie de plans d'expériences afin de minimiser le nombre de manipulation et d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. En outre, plusieurs auteurs ont déjà fait appel à cette approche pour comprendre l'impact de l'électrolyse sur la matière organique [184], l'optimisation du processus de coagulation-floculation dans le traitement des eaux [185] et de l'électrocoagulation des eaux usées de textile [186] en un minimum d'expériences.

VI.2 MODE OPERATOIRE

On a choisi la même émulsion d'huile coupe (*Tasfalout 22/B*) dont les conditions opératoires (concentration de l'émulsion, volume, pH, densité de courant et temps d'électroflottation) sont celles utilisées dans le cas de traitement par électroflottation.

La floculation chimique est réalisée dans un réacteur de floculation de 500 ml avec trois types d'agents floculants (polyacrylamide, sulfate d'aluminium et de fer hydraté dont leurs caractéristiques sont données dans le tableau (*cf. IV.1*)).

Ce choix est expliqué par le fait que ces produits sont largement utilisés dans le traitement chimique des effluents liquides. Lors de l'ajout de l'agent coagulant, le système

est mis sous agitation magnétique de 60 tr/min pendant 15 min afin de favoriser le phénomène de floculation. Ensuite, l'émulsion est transférée vers la cellule d'électroflottation. Au niveau du dispositif expérimental d'électroflottation, nous avons utilisé la même cellule électrochimique avec des électrodes en acier inox distante de 10 mm . Ces électrodes sont nettoyées après chaque essai par une solution d'acide chlorhydrique. Les émulsions testées sont faiblement conductrices. Afin d'augmenter la conductivité, nous avons ajouté de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

Le pH de la solution est ajusté par l'ajout d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium $1N$, l'effet de dilution est négligeable ($\square 2\%$). L'échantillonnage est réalisé à la fin de chaque traitement, avec un volume d'échantillon de 40 ml . Les échantillons prélevés se laissent décanter pendant 12 heures avant de procéder à l'opération d'analyse.

VI.3 METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES POUR L'ETUDE DES EFFETS DES FACTEURS

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour optimiser les différents paramètres de traitement. Dans cette partie, l'étude se focalisera sur les effets des facteurs sur les différentes réponses étudiées, ce qui donnera une première évaluation issue des résultats d'un plan factoriel fractionnaire.

VI.3.1. Développement d'une stratégie expérimentale

La principale étape de la mise en œuvre de la méthode des plans d'expériences, consiste à définir les grandes orientations à prendre pour espérer atteindre les objectifs visés avec le maximum de chances de réalisation. Le choix de la stratégie d'expériences dépendra essentiellement :

- De la nature des objectifs à atteindre ;
- Du niveau de connaissance initial du système étudié ;
- Des contraintes économiques et techniques de réalisation du plan d'expériences.

L'objectif de cette étude est d'obtenir une meilleure séparation de l'huile de l'émulsion traitée. L'efficacité du traitement est caractérisée par une turbidité et une DCO minimale et une conductivité électrique maximale comme réponses à ce système. Pour atteindre ces objectifs, une stratégie expérimentale de type P est appliquée.

Avec la stratégie *P*, les facteurs recherchés doivent être élémentaires, indépendants et non liés. Si ces facteurs élémentaires sont trop nombreux, ils peuvent être regroupés dans un macrofacteur qui permettra d'étudier l'influence globale de ceux ci sur la réponse.

Pour cela, on a fait un recensement de tous les facteurs y compris les paramètres opératoires en déterminant leur rôle, leur nature et leur maitrisabilité. En tenant compte des contraintes économiques, on a établi une liste de tous ces facteurs. L'intervalle ou les proportions sont admises pour ces facteurs a été déduit à partir d'essais préliminaires. Les facteurs retenus sont donnés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Variables indépendants et leurs niveaux

Facteur	Symbole	Niveau (-)	Niveau (+)	Pas de variation
Densité de courant, i (mA/cm ²)	X_1	8,4	13,9	2,75
pH de l'émulsion	X_2	6	8	1
Temps d'électrolyse, t_e (min)	X_3	30	120	45
Concentration d'électrolyte, C_e (g/l)	X_4	2	6	2
Concentration en huile, C_h (% massique)	X_5	1	4	1,5
Concentration de Polyacrylamide C_p , (mg/l)	X_6	1	10	4,5

En introduisant ces facteurs dans un logiciel de plans d'expériences et, en utilisant le plan fractionnaire 2^{6-3} , on est parvenu à établir une matrice d'expériences (Tableau VI.2) réduisant ainsi le nombre d'essais à 8 essais avec 3 essais au centre.

Tableau VI.2 : 1^{ère} matrice d'expériences de floculation-électroflottation

N° Exp	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	DCO (mgO ₂ /l)	Turbidité (NTU)	Conductivité (ms/cm)
1	13,9	8	120	2	1	10	748.8	1,095	0,836
2	8,4	6	30	2	1	10	676.8	6,17	1,328
3	13,9	6	120	6	1	1	763.2	1,693	1,35
4	8,4	8	30	6	1	1	3120	11,95	3,86
5	13,9	8	30	2	4	1	42000	15400	1,563
6	8,4	6	120	2	4	1	1632	1,31	1,509
7	13,9	6	30	6	4	10	8400	675	2,46
8	8,4	8	120	6	4	10	24192	1739	2,13
9	11,15	7	75	4	2.5	5.5	1536	21,9	1,7
10	11.15	7	75	4	2.5	5.5	1670	23	1.6
11	11.15	7	75	4	2.5	5.5	1769	19	1.8

En stratégie P, trois critères peuvent permettre de trier et de hiérarchiser les facteurs :

- le rapport avec l'objectif de l'étude ;
- l'importance de l'influence qui peut être certaine et forte, certaine mais pas forte et influence inconnue.
- la maitrisabilité des facteurs ; on retiendra seulement les facteurs ayant une influence certaine.

L'hiérarchisation des facteurs se fait selon le degré de leur effet sur les réponses du système. D'après une première série d'essais, on procède à un classement des facteurs selon l'importance de leurs effets sur l'efficacité de l'opération.

1. temps d'électrolyse ;
2. pH de la solution ;
3. densité de courant ;
4. concentration en huile ;
5. concentration en additif (Na_2SO_4) ;
6. dose de l'agent flocculant (*polyacrylamide*).

On introduit les trois premiers facteurs dans le logiciel de plan d'expériences, tout en figeant les autres paramètres. Selon un plan fractionnaire 2^{3-1} , on obtient une $2^{\text{ème}}$ matrice d'expériences à 4 essais avec 3 essais au centre points (*Tableau VI.3*).

Tableau VI.3 : $2^{\text{ème}}$ Matrice d'expériences de floculation-électroflottation

N° Exp	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	DCO (mgO_2/l)	Turbidité (NTU)	Conductivité (ms/cm)
1	13,9	6	30	4	4	5,5	3840	5140	6,8
2	8,4	6	120	4	4	5,5	1728	17,05	7,2
3	8,4	8	30	4	4	5,5	48000	18240	6,75
4	13,9	8	120	4	4	5,5	1488	4,95	7,78
5	11,15	7	75	4	4	5,5	1536	10,25	7,14
6	11.15	7	75	4	4	5.5	1603	9,8	6,86
7	11.15	7	75	4	4	5.5	1512	11,23	7,67

VI.3.2 Effet propre des facteurs sur les réponses du système

En utilisant le plan d'expériences, on est parvenu à réduire les facteurs du système à trois facteurs prédominants dans cette opération, il s'agit de : temps d'électrolyse, *pH* de la solution et densité de courant.

Avant de procéder à l'évaluation de l'efficacité de l'opération de traitement, on a pu établir théoriquement l'effet propre de chaque facteur sur les réponses retenues (*figure VI.1, a, b et c*). L'examen de ces figures montre que les effets les plus importants sur la turbidité et la *DCO* sont ceux du *pH* et de la concentration en huile. Par contre, sur la conductivité, l'effet de la concentration d'additif (Na_2SO_4) est le plus important. Ces résultats suggèrent que pour diminuer la turbidité et la *DCO*, il faut contrôler les deux paramètres qui ont un effet donc négatif pour l'opération de traitement, à savoir le *pH* et la concentration en huile.

VI.3.3 Effet principal des paramètres opératoires sur l'efficacité de traitement

Les figures *VI.2, a, b et c* montrent que les variations qui se produisent dans les réponses (Turbidité, *DCO* et Conductivité) quand les niveaux des facteurs étaient changés de bas niveau (-) à niveau élevé (+), passant par le point central (0).

La densité de courant apparaît comme un facteur prédominant dans les processus électrochimiques de traitement [111]. Des essais ont été réalisés avec trois densités de courant différentes 8.4 ; 11.15 et 13.9 mA/cm² sur une émulsion de 4 % massique. La *figure VI.2* représente les diagrammes d'effet principal de la densité de courant sur la turbidité (*a*), la *DCO* (*b*) et la conductivité électrique (*c*) de l'émulsion à traitée. Cette figure montre que la turbidité et la *DCO* de notre émulsion diminuent au fur et à mesure que la densité de courant augmente. Ceci nous conduit à conclure que l'augmentation de la densité de courant favorise la production des microbulles (H_2 , O_2) qui à leur tour entraînent les floes formés à la surface, en réalisant une meilleure séparation, avec des valeurs de turbidité et de *DCO* minimales. Par contre, l'augmentation de la densité de courant est accompagnée par une augmentation de la conductivité électrique de la solution. Ceci est normal, car la solution est débarrassée de l'huile responsable d'une élévation de la conductivité.

La *figure VI.3* présente les diagrammes d'effet du *pH* sur la réduction de la turbidité (*a*) de la *DCO* (*b*) et de la conductivité (*c*) dans le traitement de l'émulsion d'huile de coupe. Il apparaît que l'augmentation du *pH* favorise l'augmentation de la turbidité, de la *DCO* et de la conductivité.

Les diagrammes des effets (*figure VI.4 a et b*) indiquent qu'une augmentation du temps se traduit par une diminution de la turbidité et de la *DCO*, alors qu'une augmentation du temps entraîne l'augmentation de la conductivité de la solution (*figure VI.4, c*).

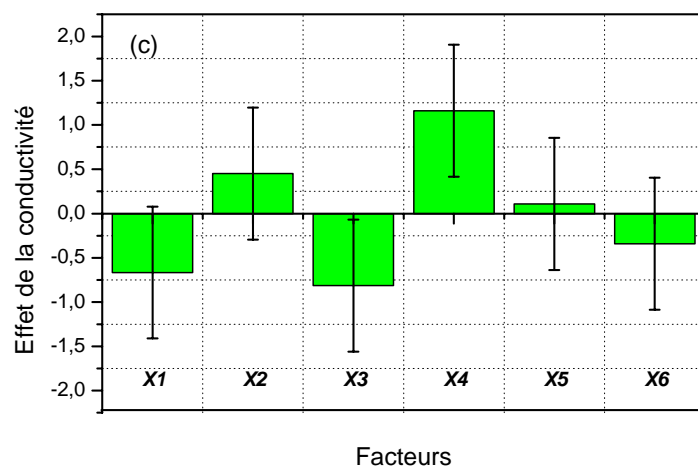
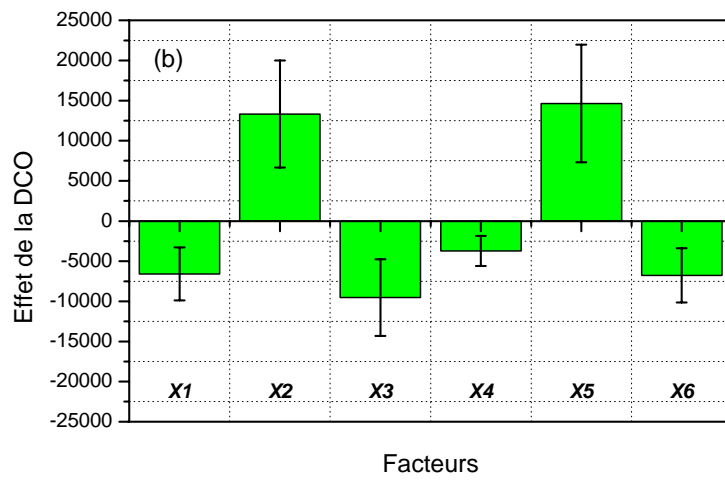
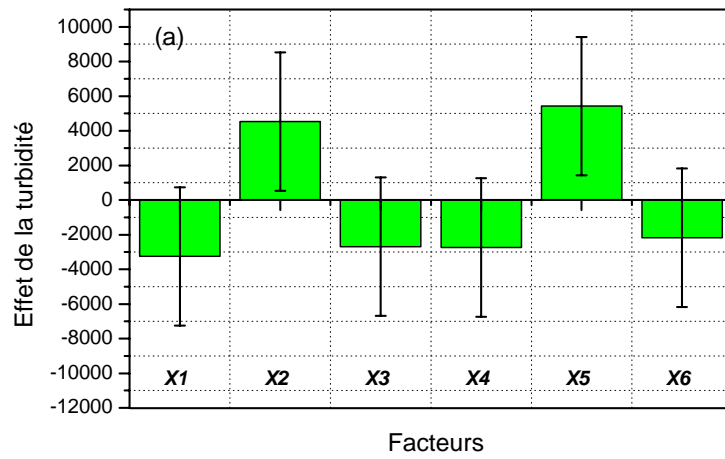


Figure VI.1 : Effet propre des facteurs opératoires sur les réponses du système :
 a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité

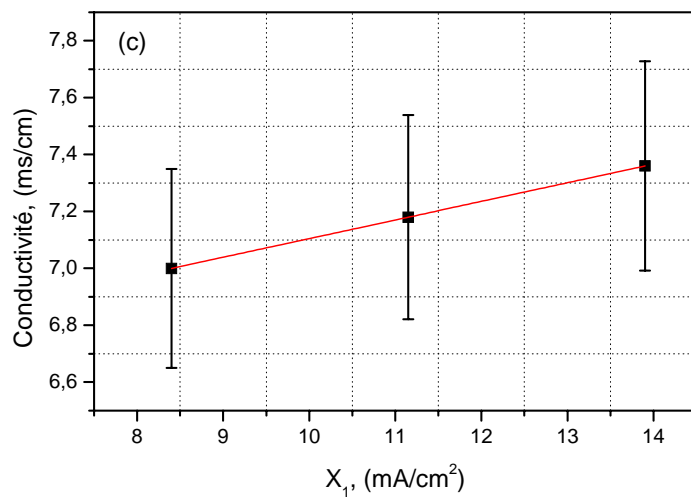
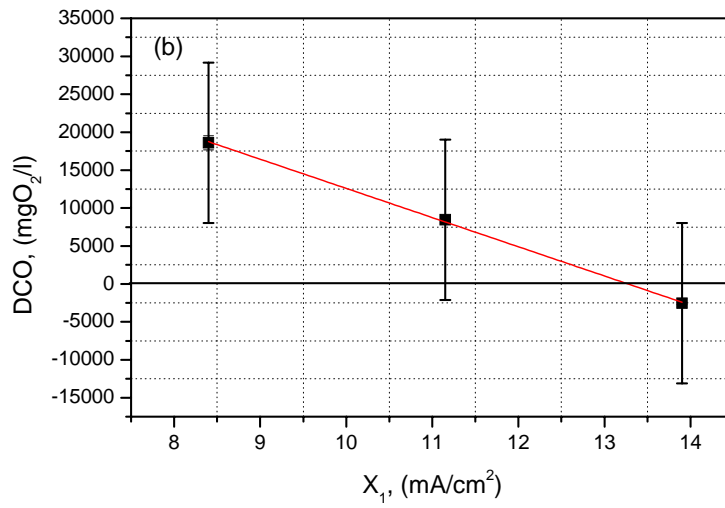
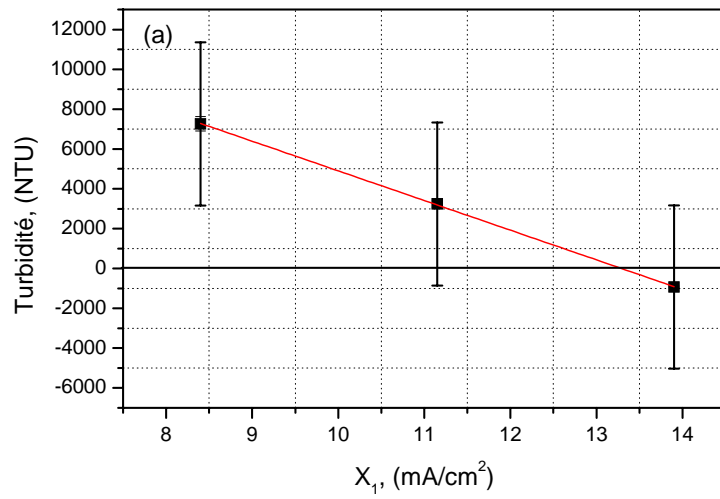


Figure VI.2 : Effet principal de la densité de courant sur la réponse du système:
 a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité

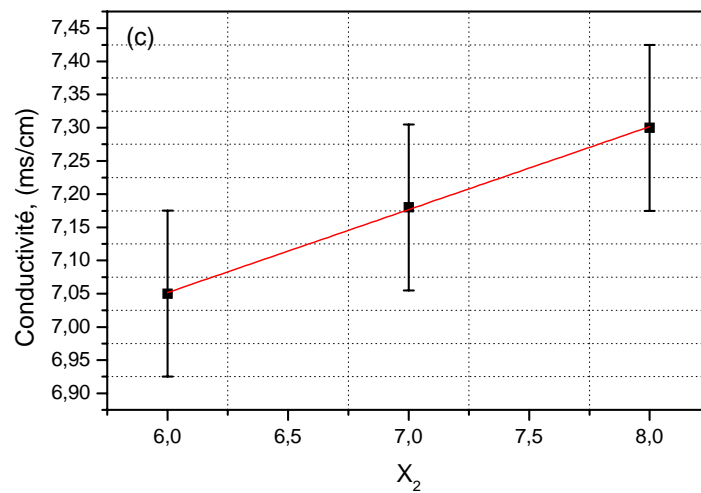
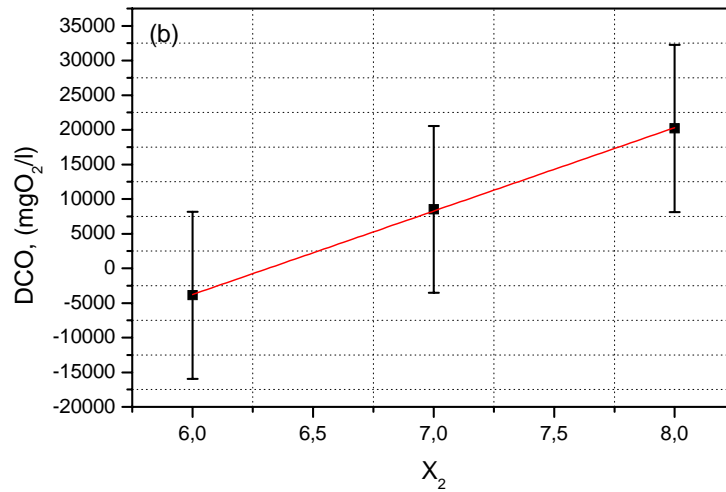
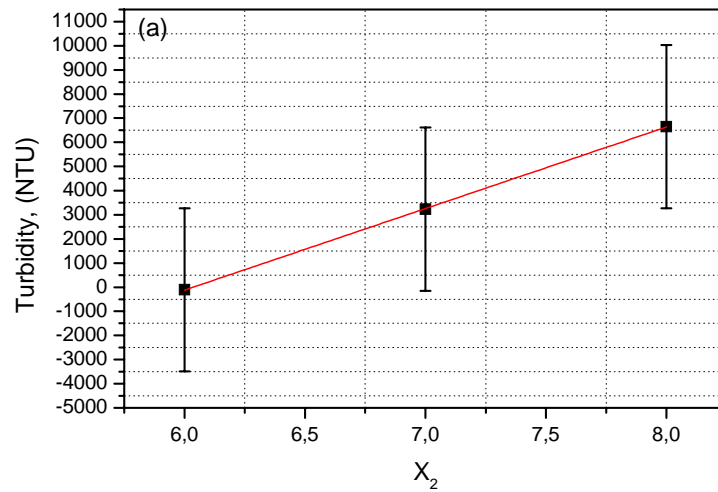


Figure VI.3 : Effet principal du pH initial sur la réponse du système:
 a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité

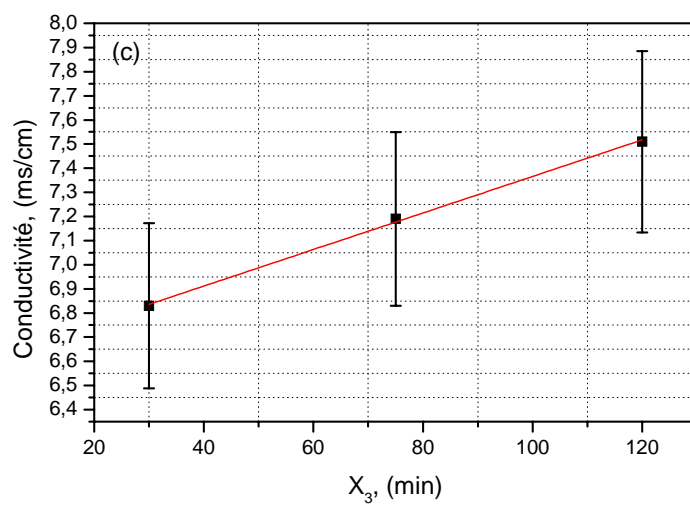
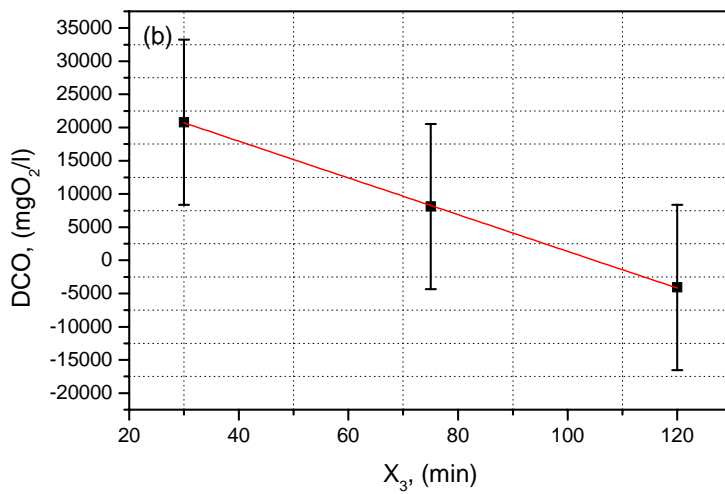
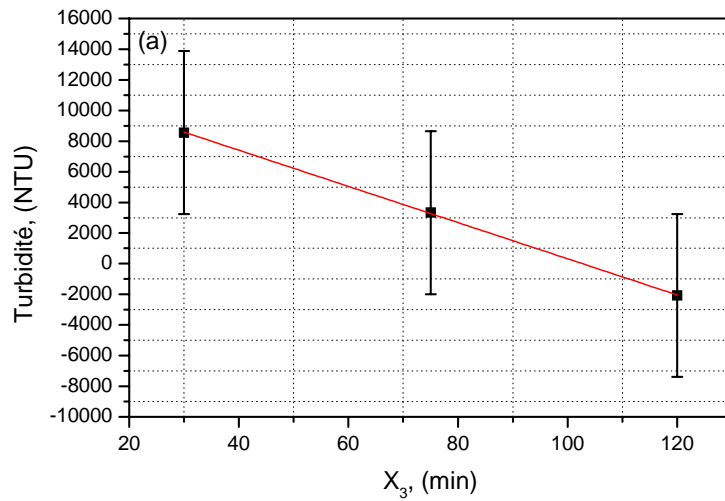


Figure VI.4 : Effet principal du temps d'électroflottation sur la réponse du système:
 a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité

VI.3.4 Estimation des réponses optimales

La représentation géométrique de la réponse dans l'espace des variables, nous permet de tracer les courbes d'iso-réponses de la turbidité, de la DCO et de la conductivité en fonction de différents facteurs. Leur analyse met en évidence l'influence des facteurs sur la réponse et permet aussi de déterminer une région optimale où la turbidité et la DCO sont minimales et la conductivité est maximale. La figure VI-5 regroupe les courbes d'iso-réponses de la turbidité, de la DCO et de la conductivité en fonction de la densité de courant et de la durée de traitement à pH fixe (pH 7).

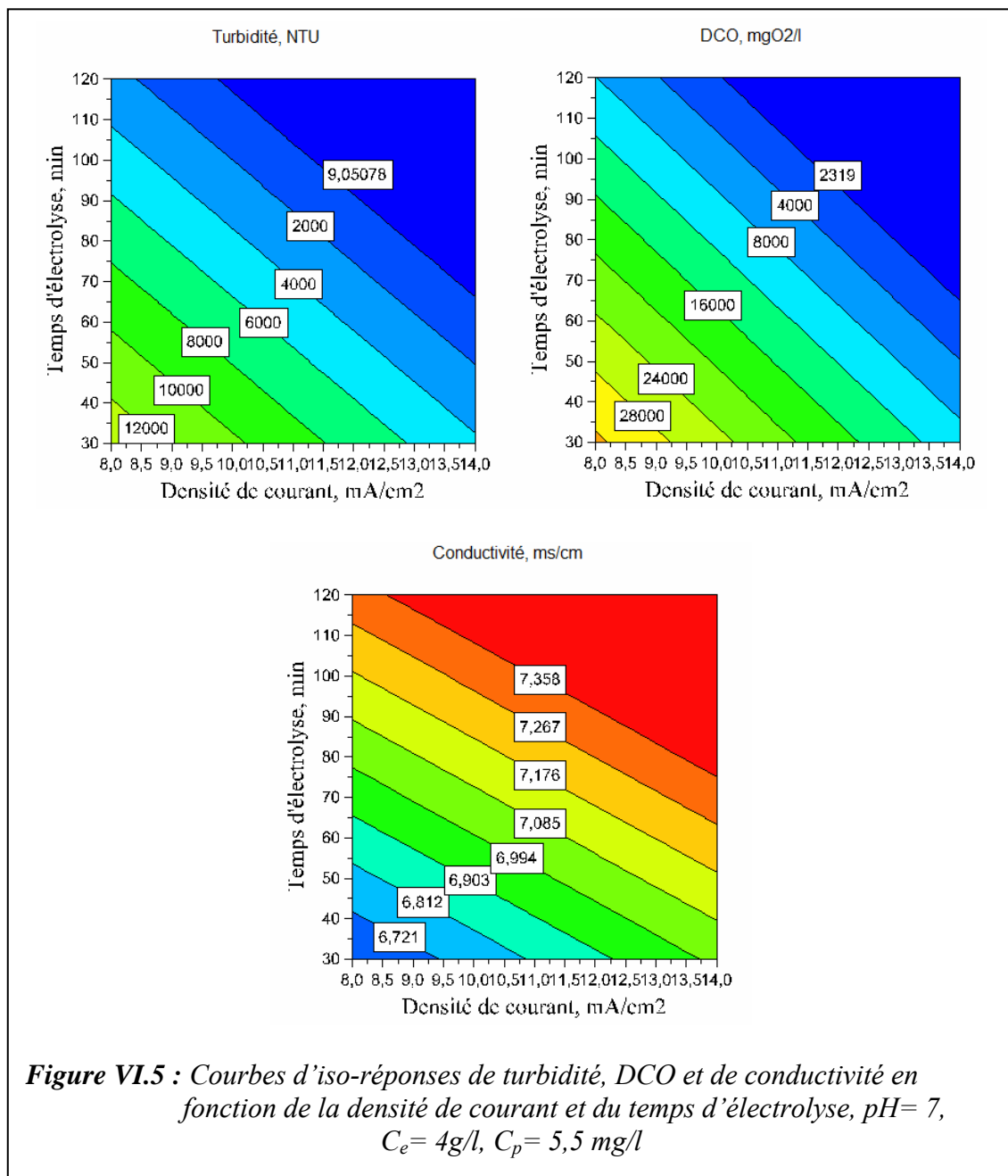


Figure VI.5 : Courbes d'iso-réponses de turbidité, DCO et de conductivité en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse, pH= 7, $C_e = 4\text{g/l}$, $C_p = 5,5\text{ mg/l}$

On peut noter sur les courbes de cette figure, dans le domaine expérimental, un effet négatif de la densité de courant et de la durée de traitement sur la turbidité et la *DCO* et un effet positif sur la conductivité. Au fur et à mesure que nous augmentons la densité de courant et la durée de traitement la turbidité et la *DCO* diminuent, par contre la conductivité augmente.

Il apparait nettement sur les courbes d'iso-réponses l'existence d'une région optimale qui correspond à une turbidité et une *DCO* minimales et une conductivité maximale. Cette région optimale est située dans l'intervalle de $11-14 \text{ mA/cm}^2$ et de $90-120 \text{ minutes}$.

En conclusion de cette analyse, on en déduit qu'une meilleure séparation d'une émulsion *H/E* (4% en masse) par floculation/électro-flottation peut conduire à une solution dont la turbidité est égale à 9 *NTU*, une *DCO* de 2319 mgO_2/l et une conductivité de 7,36 ms/cm , en utilisant les conditions opératoires suivantes:

- La densité de courant égale à $11,5 \text{ mA/cm}^2$,
- Le *pH* égal à 7,
- Le temps d'électrolyse $t_e = 95 \text{ min}$,
- La concentration de polyacrylamide $C_p = 5,5 \text{ mg/l}$,
- La concentration de l'électrolyte $C_e = 4 \text{ g/l}$

VI.4 EFFET DE LA DOSE D'AGENT COAGULANT

Une série d'essais a été effectuée avec une émulsion *H/E* (4%) à *pH*= 6-8 pour différentes concentrations de polyacrylamide, sulfate d'aluminium $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}\}$ et sulfate ferrique $\{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$.

La figure VI.6 illustre l'effet de l'agent floculant (polyacrylamide) sur l'évolution de la *DCO* de l'émulsion à traiter.

On constate que l'ajout du polymère, qui s'adsorbe à la surface des particules, conduit à la formation de flocs de grandes dimensions. Les flocs ainsi formés présentent une surface de contact plus importante, qui facilite leur attachement à la surface des bulles (H_2 , O_2) de taille 20-70 μm [187] et donc leur entraînement vers la surface de la cellule d'électroflottation. Ce qui s'explique par la diminution de la *DCO*.

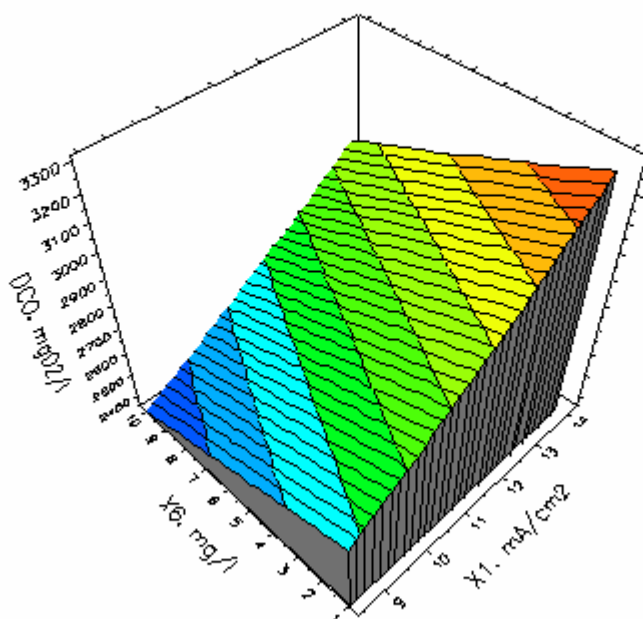
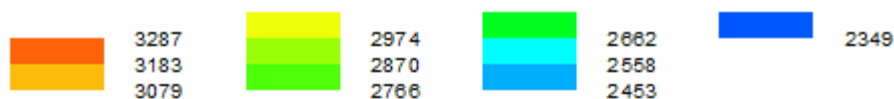


Figure VI.6 : Effet de la dose de polyacrylamide et la densité de courant sur la DCO d'une émulsion d'huile de coupe (4%); pH 6-8, $t_e = 95$ min

En utilisant les conditions optimales, l'effet de la concentration de deux types d'agents coagulant (sulfate d'aluminium et le sulfate ferrique) a été évalué. Les mesures de la turbidité et la DCO de l'émulsion à 4% traitée par floculation-électroflottation sont représentées dans le *Tableau VI.4*.

Tableau VI.6 : Réponses expérimentales en fonction de la concentration en sulfate de fer et d'aluminium

Dose en coagulant mg/l	Sulfate ferrique		Sulfate d'aluminium	
	Turbidité (NTU)	DCO (mgO ₂ /l)	Turbidité (NTU)	DCO (mgO ₂ /l)
0	15460	40320	15460	40320
10	14200	38300	11267	33898
50	12600	33600	6399	21715
120	2590	15360	1077	4608
200	51	2064	37	1632

Les résultats obtenus indiquent une réduction de la turbidité et de la *DCO* en présence des coagulants chimiques. Ainsi l'efficacité du traitement, qui désigne la quantité d'huile éliminée, est meilleure avec le sulfate d'aluminium qu'avec le sulfate du fer. Ces agents coagulants, qui sont généralement utilisé pour augmenter l'efficacité de séparation, causent un effet physico-chimique qui sert à déstabiliser l'émulsion et augmenter la taille des gouttelettes. Ceci favorise l'adhérence des gouttelettes à la surface des bulles de gaz et de les entrainer vers la surface de la cellule de flottation. En effet, l'augmentation de la concentration en sulfate de métal favorise le phénomène de floculation et la formation de floes de tailles plus grandes.

Les figures VI.7 et VI.8 montrent les variations des pourcentages d'abattement de la turbidité et de la *DCO* en fonction de la concentration en sulfate ferrique et sulfate d'aluminium introduits à *pH* 6-8 respectivement. Les résultats de floculation-électroflottation mettent en évidence un abattement de 99% de la turbidité et 96% de la *DCO* pour une dose optimale de 200 mg/l de sulfate ferrique et de sulfate d'aluminium.

Le fort abattement obtenu en turbidité semble indiquer qu'une élimination préférentielle des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse et qui s'adsorbent à la surface du coagulant. De même, l'abattement en *DCO* souligne une plus grande disparition des composés chimiquement oxydables.

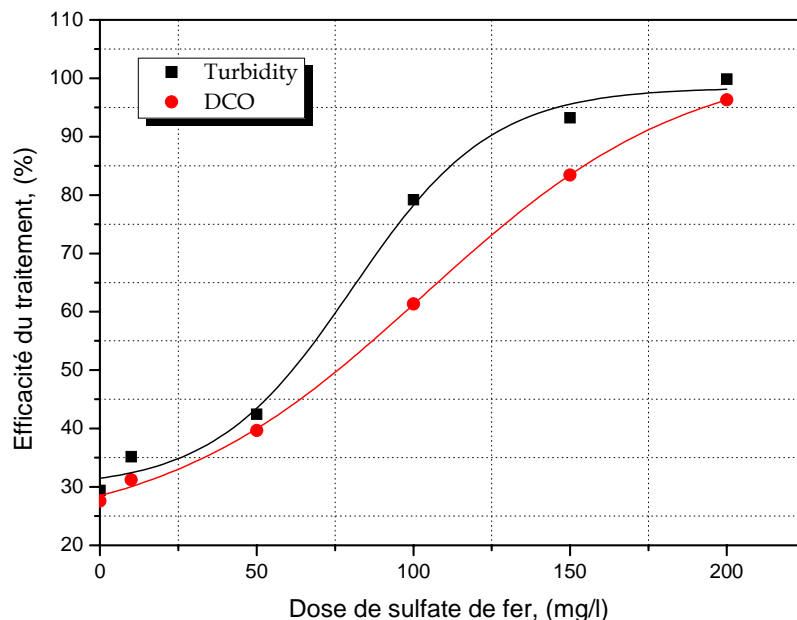


Figure VI.7 : Effet de la dose de sulfate de ferrique sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); *pH* =6-8, $i = 11.5 \text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95 \text{ min}$

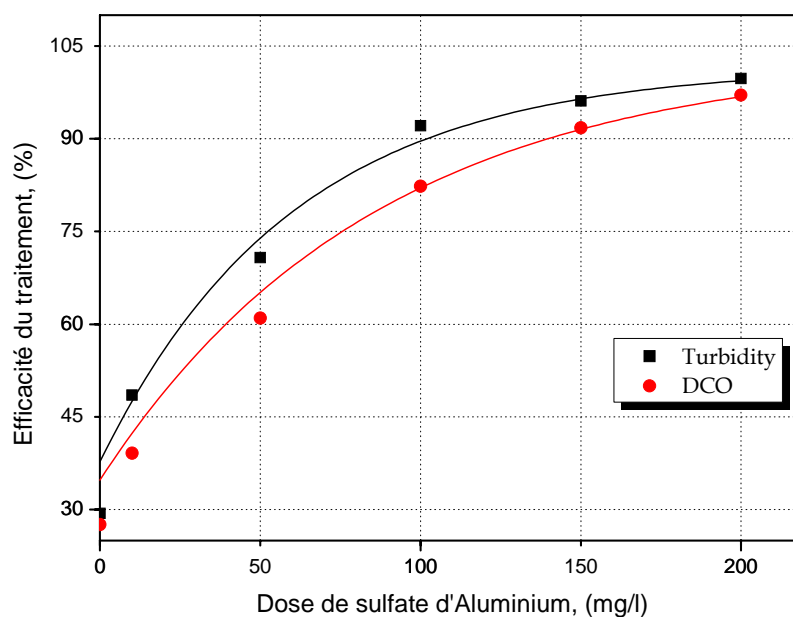


Figure VI.8 : Effet de la dose de sulfate d'Aluminium sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); $pH = 6-8$, $i = 11.5 \text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95 \text{ min}$

Généralement, les grosses gouttelettes d'huile sont éliminées rapidement. Néanmoins, les plus petites gouttelettes ont besoin d'un temps très important pour être éliminées. *Markhasin et al.* [188] ont indiqué que les particules colloïdales de taille plus petite que $2.5 \mu\text{m}$ ne peuvent pas être éliminées de l'émulsion par électroflottation à moins qu'elles deviennent de tailles plus grandes.

L'évolution de l'efficacité du traitement avec la concentration en coagulant confirme qu'au pH optimal, lorsque la dose de sulfate ferrique ou sulfate d'aluminium augmente, la quantité de colloïdes comprise dans les floes augmente.

La figure VI.9 montre que l'efficacité du traitement augmente de 29 à 99% lors de l'addition du coagulant à une concentration de 200 mg/l en Fe^{3+} ou en Al^{3+} . Le coagulant ajouté améliore l'élimination d'huile en favorisant l'agrégation des petites gouttelettes d'huile de former de plus grandes entités appropriées au contact avec des bulles de gaz. Ce qui conduit à une parfaite séparation de l'émulsion.

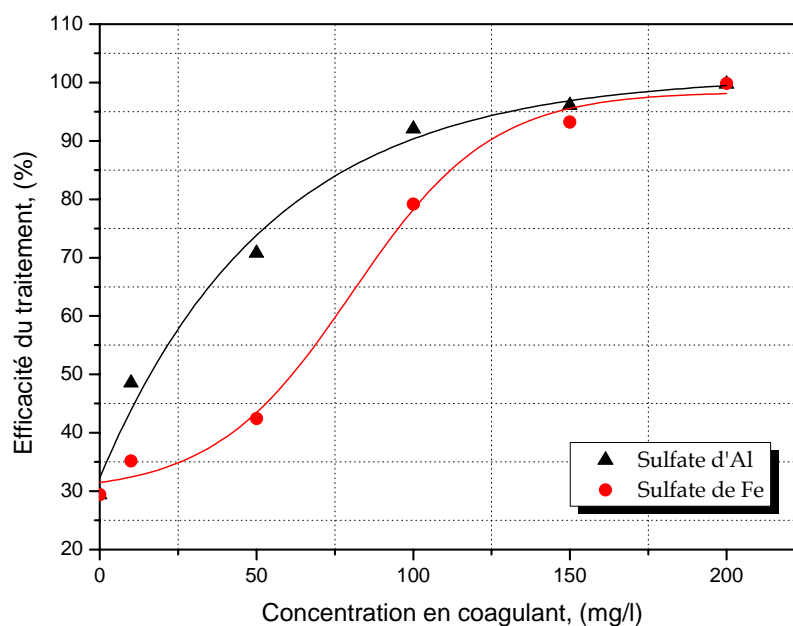


Figure VI.9 : Effet de la dose de coagulant sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); $pH = 6-8$, $i = 11.5 \text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95 \text{ min}$

VI.5 CONCLUSION

La déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe est réalisée avec succès en combinant la floculation chimique avec l'électroflottation. Cette étude a démontré que l'électroflottation avec l'addition d'une faible quantité d'agents floculants permet une flottation rapide des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau.

L'addition des agents floculants (*polyacrylamide, sulfate ferrique et sulfate d'alumine*) sont nécessaires pour permettre l'agglomération des gouttelettes d'huile et la formation de floes. L'électroflottation a permis une réduction effective de la turbidité et de la *DCO* de l'émulsion.

Par ailleurs, l'utilisation d'une méthodologie de plans d'expériences a permis de réduire le nombre d'expériences et d'évaluer l'effet des paramètres opératoires.

Cette approche non-conventionnelle pour la séparation des émulsions huile-eau a donné des résultats prometteurs, où l'efficacité d'élimination de l'huile a atteint un taux de 99 % pour une émulsion H/E de 4 % massique.

Chapitre VII

TRAITEMENT DES EMULSIONS D'HUILE DE COUPE PAR ELECTROCOAGULATION

VII.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le couplage de la floculation avec l'électroflottation dans le traitement des émulsions d'huiles de coupe a conduit à une parfaite séparation huile-eau selon la dose et le type d'agent floculant utilisé.

L'objectif de la présente étude est de montrer l'avantage de l'utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des fluides de coupe. Cette technique conduit à une séparation semblable à celle réalisée par floculation–électroflottation. Dans ce cas, les agents de floculation qui sont responsables de la déstabilisation et l'agrégation des particules colloïdales, proviennent de la dissolution des anodes solubles. L'électrocoagulation, est une technique de traitement des effluents industriels. Elle procède par création d'un champ électrique entre des électrodes (*anodes solubles*) et favorise la coagulation en accroissant la probabilité de rencontre des charges présentes dans l'effluent. Les cations tels que Fe^{3+} et Al^{3+} produits par dissolution anodique jouent le rôle de coagulants, en rassemblant des particules colloïdales sous forme de floes [139,147, 189].

Ces dernières années, le processus d'électrocoagulation est considéré comme une méthode efficace dans le traitement des eaux et des eaux usée [99]. Dans la littérature quelques études seulement sont disponibles pour le traitement des fluides de coupe synthétique par électrocoagulation [188, 190,191].

Ce chapitre consiste à proposer l'électrocoagulation comme une alternative technique dans le traitement des effluents huileux. Le but est alors de montrer les potentialités du processus d'électrocoagulation dans le traitement des émulsions d'huile de coupe en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Cette partie est consacrée à l'évaluation des performances et l'optimisation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des émulsions d'huile de coupe. Pour aboutir à cet objectif, on a utilisé un plan d'expériences pour réduire le nombre d'essais et optimiser les conditions opératoires conduisant à un taux d'élimination d'huile maximal. L'effet des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de l'opération sera évalué.

Tout d'abord, une étude préliminaire sur l'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe sera effectuée. Elle permettra d'étudier les effets des paramètres opératoires sur les réponses du système et aussi pour trouver un compromis optimal entre les objectifs de l'étude.

La méthodologie des plans d'expériences basé sur la méthode de surface de réponses sera employée afin d'optimiser les facteurs opératoires et d'améliorer l'efficacité du traitement à l'issue de l'étude menée avec le plan D-optimal.

VII.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les essais d'électrocoagulation sont menés avec des émulsions d'huile de coupe *Tasfalout 22/B* de 5% massique. Les émulsions sont traitées en discontinu dans le dispositif expérimental qui est décrit au *chapitre IV*. Le réacteur d'électrocoagulation se compose d'une cuve en plexiglas d'un volume total de 1 L, comportant deux électrodes en fer ou en aluminium distantes de 10 mm et, qui sont reliées à un générateur de courant continu.

Le volume de l'émulsion traité est de 400 ml. Ce volume représente pour les électrodes plongeant dans la solution une surface utile de 40 cm². Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai suivant le protocole décrit par *Pretorius et al.* [107]: lavage à l'acide chlorhydrique, nettoyage à l'aide d'une brosse, rinçage abondant à l'eau du robinet et dégraissage à l'acétone. La conductivité de l'échantillon a été ajustée à la valeur désirée en ajoutant une quantité appropriée de sulfate de sodium (*Na₂SO₄ 0.07M*).

Le *pH* est ajusté à la valeur souhaitable par ajout de *NaOH* ou *H₂SO₄* de concentration 1N et les expériences ont été effectuées à la température ambiante (20-22°C).

Les mesures de la turbidité, de la *DCO*, de la conductivité électrique et du *pH* sont effectuées par les mêmes appareils déjà mentionnés aux chapitres précédents.

Les résultats expérimentaux en turbidité et en *DCO* sont représentés sous forme d'abattement qui est exprimé en pourcentage (%) par les relations suivantes :

$$Y(\%) = \frac{[Tur]_i - [Tur]_f}{[Tur]_i} \times 100 \quad (VII.1)$$

$$Y(\%) = \frac{[DCO]_i - [DCO]_f}{[DCO]_i} \times 100 \quad (VII.2)$$

Où $[Tur]_i$, $[DCO]_i$ et $[Tur]_f$, $[DCO]_f$ sont la turbidité et la demande chimique en oxygène de l'émulsion à l'état initial et final respectivement.

La consommation d'énergie dans les essais de l'EC de l'émulsion d'huile/eau a été calculée par l'équation VII.3:

$$E = \frac{IU.t_{EC}}{V} \quad (\text{VII.3})$$

Où I est l'intensité courante (A), U est la tension ($Volt$), t_{EC} est le temps d'électrocoagulation (s) et V , le volume de l'émulsion traitée (m^3).

Par conséquent, la quantité du coagulant (Al^{3+} , Fe^{2+}) correspondant à l'application du champ électrique est produite par dissolution électrochimique des anodes solubles d'aluminium ou de fer. Elle est en fonction de la charge électrique (Q) appliquée par m^3 de solution (Eq. VII.4).

$$Q = \frac{I \cdot t_{EC}}{V} \quad (\text{VII.4})$$

Selon la loi de Faraday, la quantité d'ions d' Al^{3+} et de Fe^{2+} libérés de l'anode soluble peut être calculée par l'équation VII.5.

$$m = \frac{Q.M}{N_e F} \quad (\text{VII.5})$$

Avec :

m : concentration en aluminium ou en fer dans l'émulsion,

Q : la charge électrique (F/m^3),

M : le poids moléculaire d'aluminium ou le fer,

N_e : le nombre d'électrons transférés dans la réaction et,

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

VII.3 ETUDE PRELIMINAIRE

Les émulsions d'huile de coupe formées sont très stables et homogènes. Ces émulsions sont légèrement basiques avec un pH entre 8.5 et 8.68 suivant la concentration et le potentiel Zêta qui est de l'ordre de $-83.1 mV$ (cf. figure IV.5). La conductivité initiale dépend de la concentration, elle varie entre $1.81 mS/cm$ pour l'émulsion à 1% à $2.32 mS/cm$ pour celle à 5%. Afin de réduire la consommation d'énergie électrique, nous avons augmenté la conductivité des émulsions à traiter par l'ajout de Na_2SO_4 à $0.07 M$. Les mesures de la turbidité et de la DCO des émulsions initiales sont données dans le tableau (cf. IV.2). Ces valeurs varient linéairement avec la concentration d'huile ajoutée (cf. Figure IV.2). Ce qui montre que ces émulsions sont caractérisées par des valeurs de turbidité et de DCO très élevées.

Les émulsions d'huile de coupe ont été traitées pendant 30 min, des prises d'échantillons ont été réalisées toutes les 5 min. Au cours du traitement, le *pH* de la solution augmente vers des valeurs plus basiques, cela est dû à la formation d'ions hydroxydes provenant de la réaction de réduction des molécules d'eau. L'ajustement du *pH* par l'ajout d'une solution de H_2SO_4 (1N) était nécessaire afin de le maintenir entre 6 et 8.

Pendant le processus d'électrocoagulation, on observe :

- une agitation de l'émulsion due à l'attraction des colloïdes vers l'anode ;
- un dégagement gazeux au voisinage des deux électrodes, l'hydrogène H_2 à la cathode et O_2 à l'anode ;
- une formation lente des floccs ;
- une formation d'une quantité de mousse à la surface de la solution à traiter ;
- une flottation des floccs formés de plus en plus marquée en fonction du temps.

Les échantillons ainsi traités ont été reposés environ 24 heures pour permettre la décantation ou la flottation des floccs. On observe la formation de deux phases bien séparées, l'une plus claire, surmontée d'une phase organique très turbide et visqueuse.

VII.3.1 Influence des paramètres opératoires sur l'électrocoagulation des émulsions

La turbidité d'une émulsion est liée à la concentration des gouttelettes d'huile. *Rajinder* [192] a signalé que ce paramètre peut être employé pour déterminer la concentration en huile dans l'émulsion. En outre, la turbidité dépend également de la taille des gouttelettes d'huile et, comme les gouttelettes tendent à fusionner, la turbidité peut diminuer en raison d'un nombre moins important des gouttelettes ou d'une augmentation de leur taille. Alors les paramètres importants qui affectent l'efficacité de l'élimination de l'huile par le procédé d'électrocoagulation sont la densité de courant, le *pH* et le temps d'électrolyse.

VII.3.1.1 Effet du *pH* initial

Plusieurs études ont mentionné que le *pH* initial est un paramètre déterminant dans la performance du procédé d'électrocoagulation [156]. Afin d'étudier l'effet du *pH* initial sur l'abattement de la turbidité et de la *DCO*, ce dernier est ajusté entre 5 et 11. Les figures VII.1 et VII.2 montrent qu'au cours du traitement, le *pH* de l'émulsion traitée subit des augmentations jusqu'à *pH* plus basique. *Vik et al.* [8] a attribué l'augmentation de *pH* à l'évolution d'hydrogène à la cathode (*réaction cf. II.20*). Cependant, *Chen* [3] a expliqué cette augmentation du *pH* par le dégagement du CO_2 de l'eau usagée dû aux bulles H_2 .

En outre, la dissolution chimique de l'aluminium (*réaction cf. II.18*) consomme H^+ et provoque l'augmentation de pH . Les figures VII.1 et VII.2 montrent également l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial. Il est clair que le meilleur abattement de la turbidité et de la DCO est observés au milieu acide ($pH = 5$) et demeure sans changement entre $pH= 6$ et $pH= 7$. D'autre part, l'efficacité du traitement chute à partir du $pH = 8$.

Par conséquent, cela peut être expliqué qu'à $pH > 8$, les floccs de l'hydroxyde d'aluminium sont moins réactives et la floculation est moins efficace, avec la formation des floccs de petite taille, ce qui provoque la formation d'un dépôt sur l'anode (encrassement de l'anode) et l'augmentation de la chute ohmique.

Ces résultats montrent un taux d'abattement maximal de turbidité et de DCO de l'ordre de 99% et 90% respectivement est obtenue pour un pH situé entre 5 et 8. Ce résultat est en accord avec des études précédentes [84, 160].

Par ailleurs, il semble que l'utilisation d'électrodes en aluminium conduit aux meilleurs résultats.

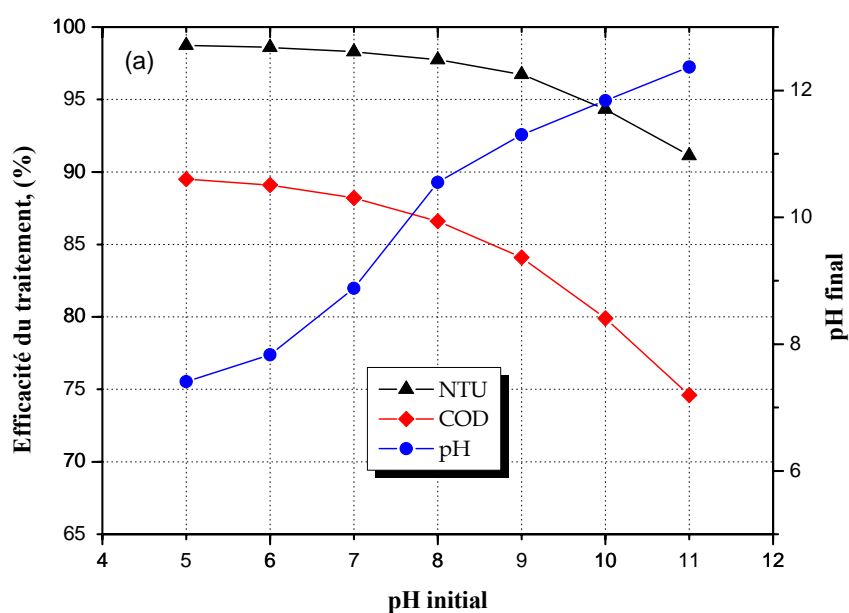


Figure VII.1 : Evolution et effet du pH initial d'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe ; $C_0 = 5\%$; $i = 20 \text{ mA/cm}^2$; $t_{EC} = 30 \text{ min}$; $T = 20\text{-}22^\circ\text{C}$; Electrode en Al

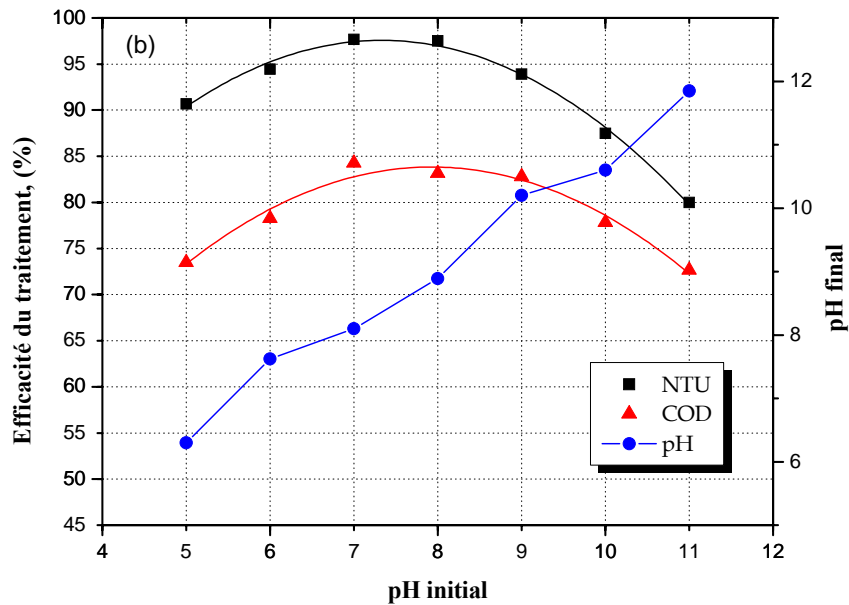


Figure VII.2 : Evolution et effet du pH initial d'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe ; $C_0=5\%$; $i=20\text{ mA/cm}^2$; $t_{EC}=30\text{ min}$; $T=20\text{-}22^\circ\text{C}$; Electrode en Fe

VII.3.1.2 Effet de la densité de courant

Dans le processus d'électrocoagulation, la densité de courant est un paramètre critique, car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Il a été suggéré que la densité de courant détermine directement le taux de génération de bulles et le dosage de coagulant [3]. Pour étudier l'effet de la densité de courant sur la réduction de la turbidité et de la demande chimique en oxygène, une série d'expériences a été effectuée. Les figures VII.3 et VII.4 montrent les effets de la densité de courant sur la turbidité et la DCO résiduelles pendant 30 min de traitement. Cette densité a été variée de 5 à 35 mA/cm^2 .

Il apparaît que la turbidité et la DCO diminuent régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante. Ce comportement peut être dû à la déstabilisation de l'émulsion. La densité de courant appliquée entre 20 et 35 mA/cm^2 a produit une réduction plus rapide de la turbidité et de la DCO juste après 20 mn. Des densités de courant plus élevées ont permis un traitement plus rapide de l'émulsion huile-eau. Ceci est attribué au fait qu'une forte densité de courant produira une quantité significative d'oxyde d'aluminium, ayant pour résultat une plus grande quantité de précipité pour éliminer les particules colloïdales. En outre, l'augmentation de la densité de courant conduit à l'augmentation de la densité de microbulles et leurs tailles diminuent [193], ayant pour résultat un flux ascendant plus important et une meilleure élimination de polluant et de la

boue par flottation. Les résultats obtenus ont prouvé que l'augmentation de la densité de courant conduit à améliorer l'efficacité de traitement, ce qui est également énoncée dans la littérature [84, 153, 169].

Selon la loi de *Faraday*, une augmentation de la densité de courant implique une augmentation de la quantité du coagulant (Al^{3+}) produite par la dissolution électrochimique de l'anode en aluminium. En effet, la quantité de coagulant produite à un temps fixe, dans la cellule d'électrocoagulation est liée au volume de la solution. Donc la présence du coagulant en solution contribue à une augmentation d'efficacité d'élimination d'huile par flottation. Ce phénomène peut être attribué à différents mécanismes : floculation des gouttelettes d'huile, réduction de la répulsion électrostatique entre les bulles de gaz et les gouttelettes d'huile et une augmentation de hydrophobicité des gouttelettes d'huile.

Il est également recommandé de limiter la densité de courant afin d'éviter l'évolution excessive de l'oxygène aussi bien que d'éliminer d'autres effets nuisibles, comme la génération de chaleur.

Selon nos expériences, une densité de courant autour de 25 mA/cm^2 semble être suffisante pour une meilleure floculation électrolytique et par conséquent un maximum d'abattement de turbidité et de *DCO* est obtenu comme le montre la figure VII.5.

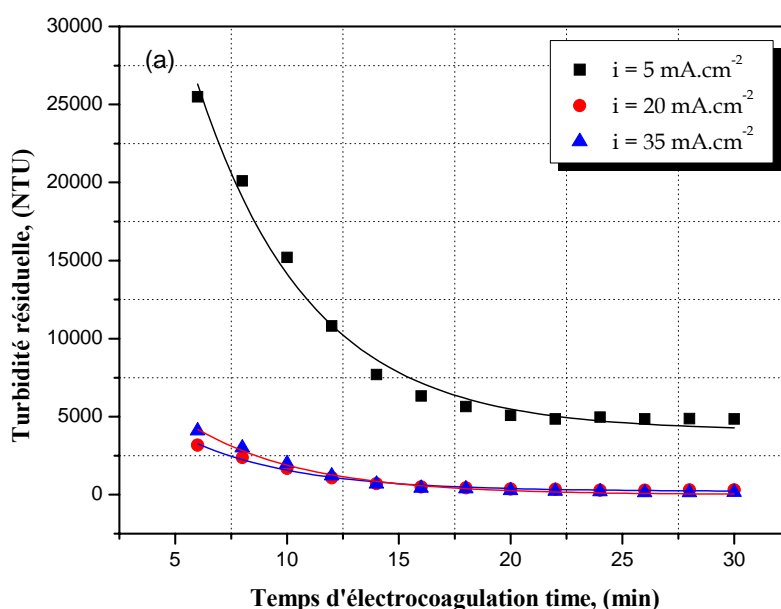


Figure VII.3 : Effet de la densité du courant sur la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $t_{EC} = 30 \text{ min}$; $pH = 6-7$; $T = 20-22^\circ C$

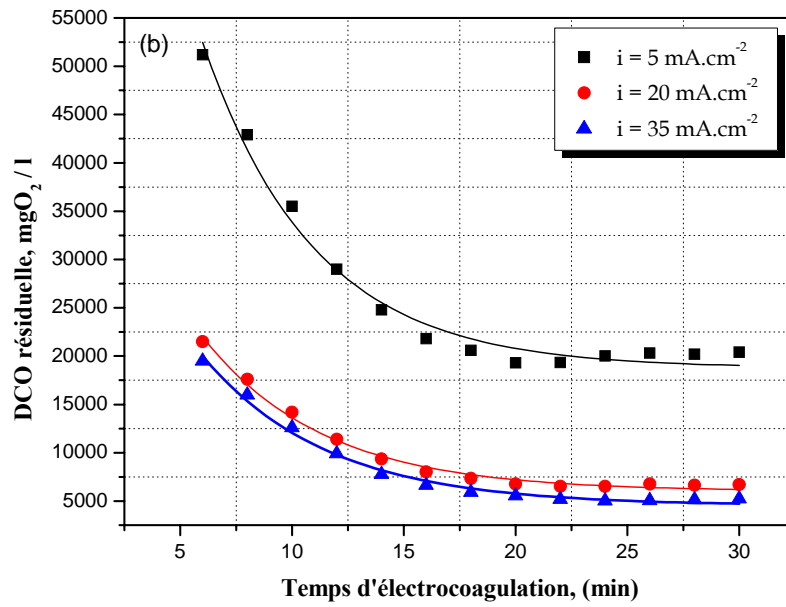


Figure VII.4 : Effet de la densité du courant sur la DCO de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $t_{EC} = 30 \text{ min}$; $pH = 6-7$; $T = 20-22^\circ\text{C}$

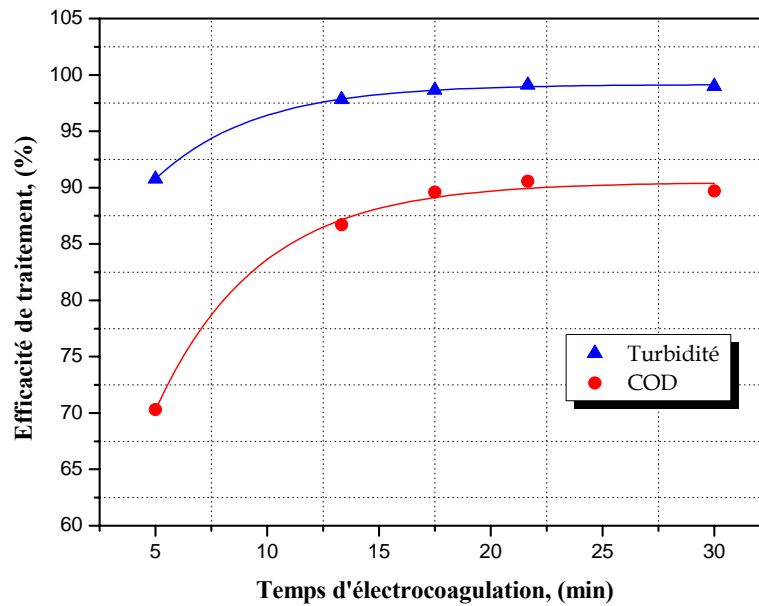


Figure VII.5 : Effet du temps de l'électrocoagulation sur la turbidité et la DCO de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $i = 20 \text{ mA/cm}^2$; $pH = 6-7$; $T = 20-22^\circ\text{C}$

VII.3.1.3 Effet de la durée d'électrocoagulation

La figure VII.3 montre la cinétique d'abattement de la turbidité et de la DCO. Il apparaît qu'au cours des six premières minutes de l'électrocoagulation, on a un considérable abattement de la turbidité et de la DCO (89- 67.4 %) de l'émulsion initiale.

L'augmentation rapide de la vitesse d'abattement pourrait être liée à une concentration critique du coagulant dissous. Cela permet de déstabiliser l'émulsion et conduit à la formation de floes plus dense. L'augmentation du temps d'électrolyse donne de meilleurs résultats dont l'efficacité de traitement peut atteindre 99 % en turbidité et 90% en DCO, juste après 20 mn de traitement. Un accroissement du temps d'électrolyse ne conduit pas à une amélioration notable de l'efficacité de traitement. Par conséquent le temps optimal de l'EC est environ 20 minutes dans ce genre de traitement. Ces résultats sont semblables à ceux obtenues par Xu et Zhu [84].

VII.3.1.4 Consommation énergétique

D'un point de vue énergétique, la consommation d'énergie pendant l'électrocoagulation des émulsions d'huile de coupe est en fonction de l'intensité du courant et de la durée de l'opération. La figure VII.6 montre la variation de l'énergie électrique consommée par mètre cube de l'émulsion traitée en fonction de la densité de courant et du temps d'électrocoagulation, avec un *pH* initial de 6-7. Une augmentation de la densité de courant de 5 à 35 mA/cm² provoque une augmentation de la tension entre les électrodes de 2.3 à 6.5 V et une augmentation de la consommation d'énergie de 0.115 à 11.38 kWh/m³. Ainsi la consommation d'énergie augmente avec la densité de courant. Par exemple, pour un temps d'EC = 30 min, le système peut consommer une énergie de 0.58 kWh/m³, 4.3 kWh/m³, ou 11.38 kWh/m³ quand la densité de courant étaient 5, 20 et 35 Ma/cm² respectivement. Tandis que, l'énergie minimal consommé par le système est de 0.12 kWh/m³ au bout de 6 min de traitement et avec une densité de courant de 5 mA.cm⁻².

Pour le traitement d'une émulsion de 5 % en masse et dans les conditions optimales d'opération, la puissance d'énergie est habituellement égale à 3 kWh/m³. Des travaux précédents ont prouvé que la consommation d'énergie pourrait s'étendre de 2 à 4 kWh/m³ [194]. Le processus semble compétitif par rapport à l'incinération ou l'évaporation de l'eau.

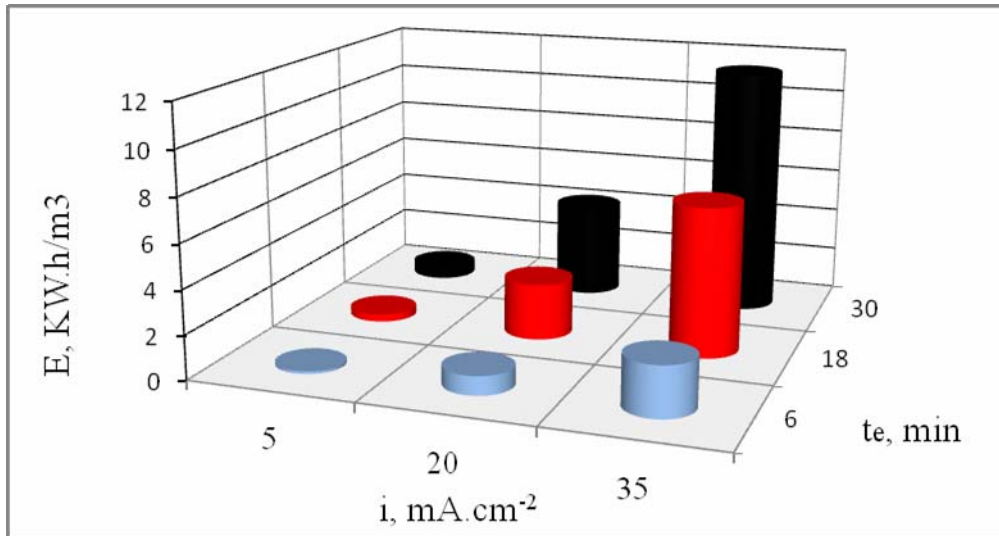


Figure VII.6 : Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le temps d'EC. $C_0 = 5\%$; $pH = 6-7$; $T = 20-22^\circ C$

Une comparaison de la consommation d'énergie entre des électrodes en aluminium et des électrodes en fer en fonction de densité de courant est illustrée sur la figure VII.7. Il semble que, la consommation d'énergie est plus importante dans le cas de l'utilisation des électrodes en fer.

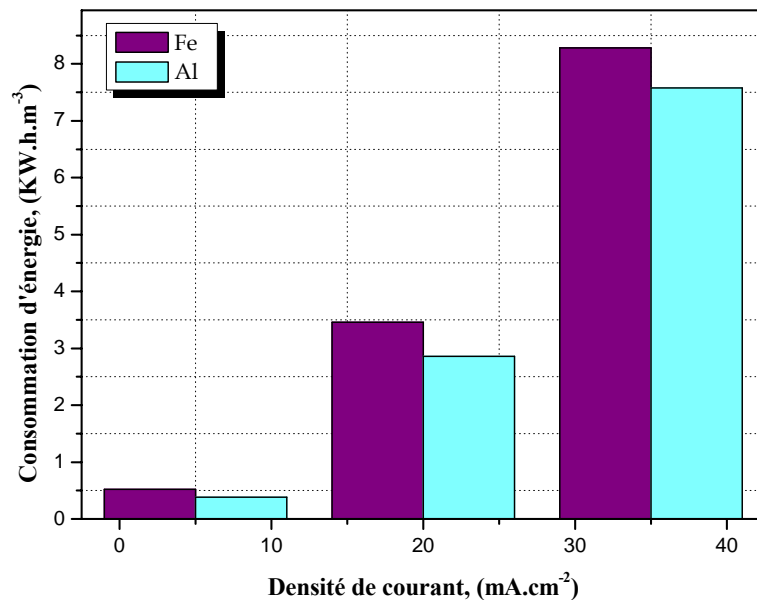


Figure VII.7 : Effet de la densité du courant sur l'énergie consommée de l'EC de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $t_{EC} = 30 \text{ min}$; $pH = 6-7$ $T = 20-22^\circ C$

VII.3.1.5 Effet de la concentration du coagulant et du matériau d'électrode

Dans le processus électrochimique, le matériau d'électrode a un grand effet sur l'efficacité de traitement. Par conséquent, le matériau d'électrode doit être choisi de manière appropriée selon le traitement électrique effectué. Par exemple, pour le traitement par électrocoagulation, les électrodes doivent être aisément oxydables pour favoriser la réaction d'oxydation. Ce traitement est en effet basé sur le principe de dissolution de l'anode avec la formation d'ions métalliques qui jouent un rôle de coagulant pour les colloïdes contenus dans l'électrolyte.

Balmer et Foulds [195] ont démontré que plusieurs métaux (acier, cuivre, zinc, alliages d'aluminium, bronze, etc.) produisent une électrocoagulation efficace. Ils en conclurent que le matériau le moins cher et le plus facilement accessible devait être utilisé. L'aluminium et le fer répondent à ces critères. Néanmoins, l'aluminium présente l'inconvénient d'être plus soluble que le fer.

Généralement, les électrodes de fer et d'aluminium utilisées dans le processus d'électrocoagulation devraient être également non-toxiques à la santé des personnes. Cependant, le fer et l'aluminium ont été choisis comme des électrodes pour l'électrocoagulation des émulsions d'huile de coupe, parce qu'ils sont moins cher, facilement disponibles et de bonne efficacité [3].

Dans le procédé d'électrocoagulation, la coagulation constitue la principale étape de la déstabilisation et l'agrégation des particules colloïdales. Par conséquent, le coagulant (Al^{3+} , Fe^{2+}) correspondant à l'application de champs électriques est produit par la dissolution électrochimique des anodes d'aluminium ou de fer. En effet, d'après la loi de Faraday, la quantité de coagulant produite au temps indiqué, dans la cellule d'électrocoagulation est liée au volume de la solution. Selon l'Eq. VII.5, il est clair que l'augmentation de la charge électrique (Eq. VII.4) produit des quantités significatives d'ions d'aluminium ou de fer, qui à leur tour emprisonnera les particules colloïdales et augmentera l'efficacité de traitement. Néanmoins, quand la durée du traitement augmente, la quantité d'électricité augmente et la quantité de coagulant oxydé augmente. Cependant, pour un traitement plus économique, ces paramètres devraient être maintenus à des valeurs plus basses. Des expériences ont été effectuées pour évaluer l'effet de la quantité d'électricité sur la dissolution électrochimique des électrodes d'aluminium et de fer à *pH* 6-7 et pour une durée de traitement de 20 mn.

La figure VII.8 montre l'évolution de la quantité de coagulant (Al^{3+} , Fe^{2+}) dissoute par mètre cube de l'émulsion traitée avec la charge électrique appliquée. Il s'avère clairement qu'une augmentation de la charge électrique de 6.22 à 43.53 F/m^3 provoque une augmentation de consommation d'électrode. Cependant, la valeur de la consommation d'électrode atteint une valeur plus élevée, de 1.215 kg/m^3 pour l'électrode de Fer et de 291 kg/m^3 pour l'électrode d'aluminium avec une charge électrique de 43.53 F/m^3 . Tandis que la plus basse consommation d'électrode est 0.17 kg/m^3 pour l'électrode de fer et 0.056 kg/m^3 pour l'électrode d'aluminium respectivement. Ces résultats montrent que la consommation d'électrode est plus importante avec l'électrode de fer qu'avec l'électrode en aluminium.

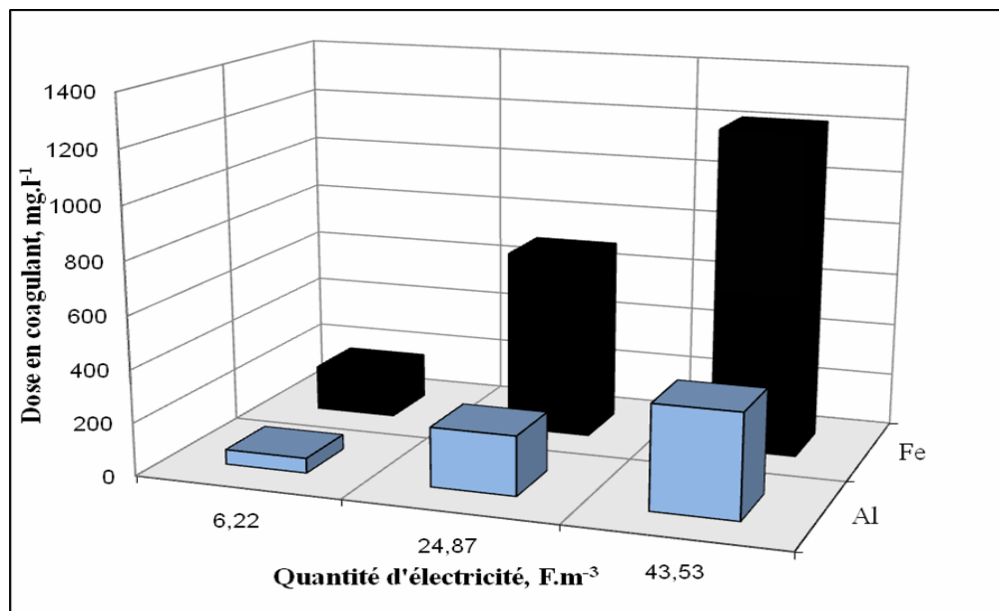


Figure VII.8 : Effet de la charge électrique sur la concentration de coagulant (Al^{3+} , Fe^{2+}) $C_0=5\%$; $t_{EC}=30\text{ min}$; $pH=6-7$ $T=20-22^\circ C$

Khemis et al. [169] ont rapporté que la concentration d'aluminium dissoute pour le traitement de diverses dispersions était de l'ordre de 120-560 ppm. Dans l'électrocoagulation de la suspension de kaolin, *Larue et al.* [100] ont rapporté que la valeur la plus basse de la turbidité a été atteinte à une concentration en fer de $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ avec un temps d'EC de 24 minutes et une intensité de courant de 1A.

Selon nos expériences et aux conditions optimales, des concentrations en coagulant de 224 et 695 mg/l d'aluminium et de fer respectivement, semblent être suffisantes pour une meilleure floculation électrolytique. D'autre part, la présence du coagulant contribue en solution à une augmentation d'efficacité d'enlèvement d'huile par flottation. Ce phénomène peut être attribué à différents mécanismes : floculation des gouttelettes d'huile, réduction de répulsion électrostatique entre les bulles d'air et les gouttelettes d'huile et une augmentation de hydrophobicité de gouttelettes d'huile.

L'effet du matériau d'électrode (*Fe, Al*) sur l'efficacité de traitement a été étudié dans les conditions optimales (*pH 6-7*, densité de courant de 20 mA/cm^2 et un temps d'EC de *20 min*). La Figure VII.9 illustre la comparaison de l'efficacité de traitement de ces deux types d'électrodes. Il est clair que les deux matériaux présentent une bonne efficacité d'élimination d'huile, en réduisant la turbidité et la DCO, qui peuvent atteindre un taux de 99 % et de 90 % respectivement. L'électrocoagulation des émulsions d'huile de coupe avec des électrodes en aluminium conduit à une clarification de l'effluent traité. En outre, l'utilisation des électrodes en fer mène à la formation des floes verts qui passe par la suite vers une couleur jaune. Ce comportement a été attribué à la formation des hydroxydes Ferro-Ferriques caractérisés par leur couleur verte. Les ions ferreux (Fe^{2+}) sont souvent oxydés en ions ferriques (Fe^{3+}) par l'oxygène dissous dans l'eau avec la formation d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$.

Chen et al. [99] ont rapporté les mêmes observations dans le traitement d'un effluent huileux par électrocoagulation.

On peut conclure que l'électrode en aluminium est plus efficace que le fer dans une telle opération. En outre, il faut noter que les électrodes en aluminium ont l'avantage de résister à la corrosion.

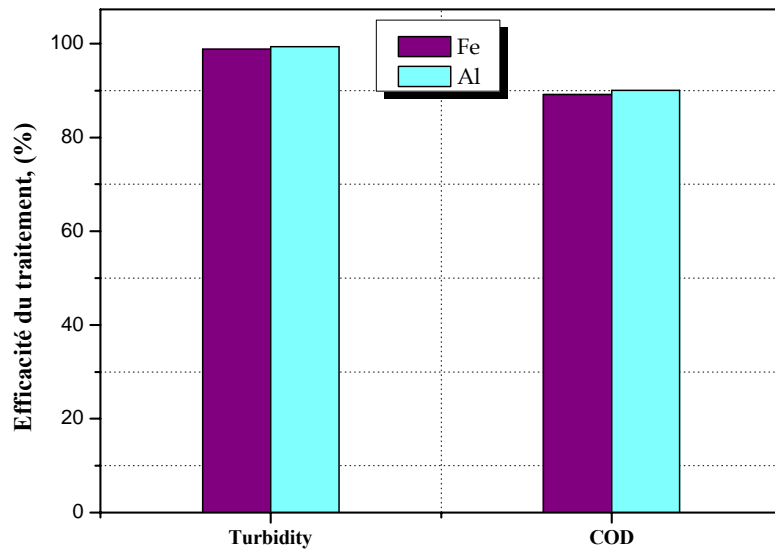


Figure VII.9 : Effet du matériau d'électrode sur l'efficacité du traitement de l'EC de l'émulsion d'huile de coupe. $C_0 = 5\%$; $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ $t_{EC} = 30 \text{ min}$; $\text{pH} = 6-7$ $T = 20-22^\circ\text{C}$

VII.4 MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE DESTABILISATION DES EMULSIONS HUILE/EAU

Le processus de déstabilisation d'émulsions huile/eau par électrocoagulation a été examiné. Une analyse microscopique avant, au cours et après l'opération du traitement a été effectuée (Figure VII.10). La Figure VII.10-a, montre que l'émulsion d'huile en eau considérée contient un nombre significatif de gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse. Quand on applique un courant continu à l'émulsion, un champ électrique est généré entre les électrodes.

L'anode, faite d'un métal oxydable (*Fe ou Al*), libère des ions métalliques (Fe^{2+} , Al^{3+}) par électrodissolution. Ceux-ci s'hydrolysent au contact d'ions hydroxydes produits à la cathode et forment des hydroxydes métalliques insolubles capables d'agréger les colloïdes en suspension. Ces coagulants favorisent la déstabilisation de l'émulsion, par la neutralisation des charges superficielles des gouttelettes, et détruire l'effet de l'agent émulsifiant et supprime l'effet répulsif de la double couche électrique ce qui permette aux fines gouttelettes d'huile de former de plus grandes gouttelettes par coalescences (Figure VII.10-b).

Pendant l'électrolyse, dans le traitement des eaux résiduaires, l'anode en fer est oxydée en ions ferreux (Fe^{2+}) qui sont encore oxydés en ions ferriques (Fe^{3+}) selon la réaction VII.1 [3].



Cependant, les gouttelettes d'huile coagulées sont emprisonnées dans l'hydroxyde d'aluminium fortement dispersé $\{Al(OH)_3\}$ ou l'hydroxyde ferrique $\{Fe(OH)_3\}$ pour former des flocs de grande taille (Figure VII.10-c). En outre, la figure VII.10-e montre la structure des flocs constitués par les cations (Fe^{3+}), sont compactes et semblables aux flocs formés par les cations d' Al^{3+} et facile à être attaché aux bulles de gaz pour les entrainer à la surface de la cellule d'électrocoagulation. À la fin de l'opération, on obtient une parfaite séparation d'émulsion d'huile-eau (Fig. VII.10-f), où la phase huileuse est éliminée par une simple décantation.

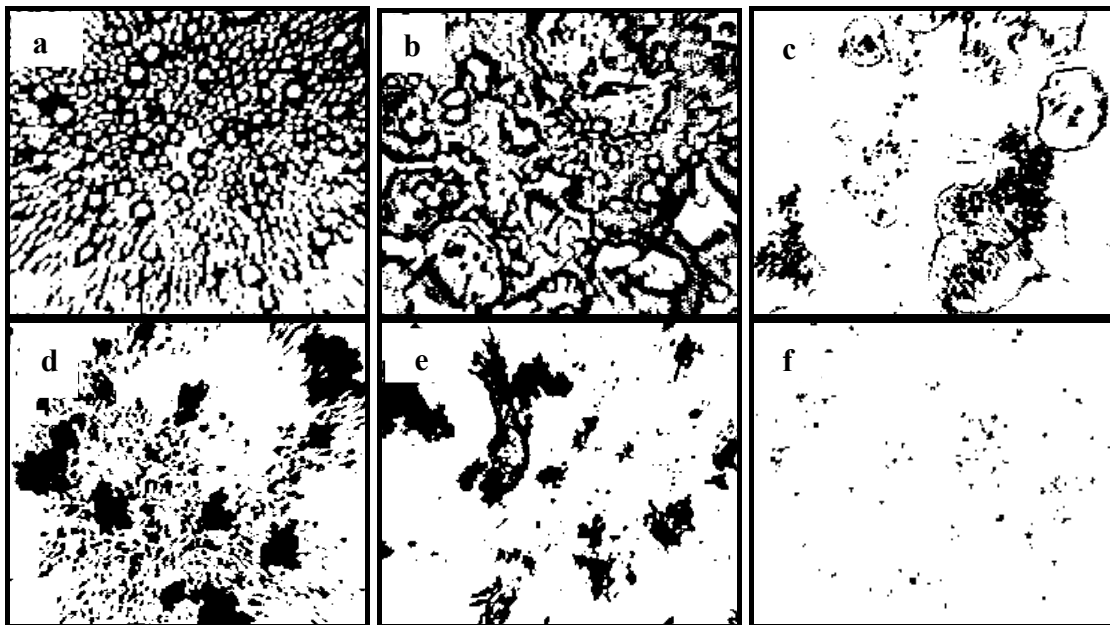


Figure VII.10 : Images microscopiques d'émulsion d'huile en eau obtenues par microscopie optique : (a) Emulsion H/E (5 % en masse) ; (b) Étape de destabilisation ; (c) Étape d'agrégation ; (d) flocculation en aluminium ; (e) flocculation en fer ; (f) Emulsion H/E après traitement par l'EC.

VII.5 PLANIFICATION DES EXPERIENCES

VII.5.1 Stratégie expérimentale

En utilisant un plan d'expériences de type D-Optimal, on s'est proposé d'évaluer et d'optimiser les conditions opératoires conduisant à une meilleure séparation d'huile. Pour cela, on a fait un recensement de tous les facteurs y compris les paramètres opératoires en déterminant leur rôle, leur nature et leur maitrisabilité. Les facteurs les plus influents sont recensés ; l'intervalle des valeurs admises pour ces facteurs a été déduit des essais préliminaires effectués et les niveaux codés et originaux pour ces facteurs sont donnés dans le tableau (*Tableau VII.1*). La transformation d'une variable réelle x_i en variable codée X_i s'obtient à partir de la relation *VII.6* :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \quad (\text{VII.6})$$

$$x_i^0 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \quad (\text{VII.7})$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} \quad (\text{VII.8})$$

Où X_i est la variable codée, x_i est la valeur réelle, le x_i^0 est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le Δx_i est le pas de la variation de la variable réelle.

Tableau VII.1 : Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental

Variables indépendantes	Symboles	Pas de variation	Intervalles et niveaux		
			-1	0	+1
Densité de courant, mA.cm ⁻²	x_1	15	5	20	35
pH de la solution	x_2	3	5	8	11
Temps d'électrolyse, min	x_3	12	6	18	30

Le plan d'expériences mis en œuvre comprend 16 expériences générées selon le principe de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) avec 3 facteurs, 3 niveaux et 4 points au centre du domaine expérimental.

Les trois variables retenues pour cette étude sont : la densité de courant (x_1), le pH de l'émulsion (x_2) et le temps d'électrocoagulation (x_3).

La turbidité, et la demande chimique en oxygène (DCO) sont considérées comme réponses du système.

Les données expérimentales peuvent être estimées par un modèle polynômial de second ordre utilisé dans l'analyse de réponse (Y_i) est le suivant :

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (\text{VII.9})$$

Où X_1 , X_2 et X_3 sont les variables indépendantes représentant la densité de courant, le pH de la solution et le temps d'électrolyse respectivement ; β_0 est une constante ; β_1 , β_2 et β_3 sont les coefficients traduisant le poids linéaire de X_1 , de X_2 et de X_3 respectivement ; β_{12} , β_{13} et β_{23} sont les coefficients traduisant les interactions entre les variables ; β_{11} , β_{22} et β_{33} des coefficients traduisant l'influence quadratique de X_1 , de X_2 et de X_3 .

La qualité de ce modèle et de sa puissance de prévision sont liées au coefficient de détermination, R^2 . Les réponses fixes comme objectifs dans ce processus sont l'abattement de la turbidité (Y_1) et de la DCO (Y_2). Le modèle de la réponse extérieure correspondant au plan d'expérience D-optimal tient compte de tous les principaux facteurs maintenus et de leurs interactions.

Afin d'évaluer l'efficacité d'élimination d'huile et l'effet des conditions opératoires sur la performance du processus d'électrocoagulation, un plan de type D-optimal a été appliqué. Ce type de plan a permis l'étude des facteurs multiples avec la variation des niveaux en utilisant un nombre minimal d'expériences.

Les arrangements des expériences D-optimales ont été énumérés dans le Tableau VII.2, qui inclut l'ensemble de 16 expériences d'électrocoagulation.

Tableau VII.2 : Matrice d'expériences, (électrodes en aluminium)

N°, EXP	X ₁	X ₂	X ₃	Abattement Turbidité, (%)		Abattement DCO, (%)	
				Expérimentale	Prédit	Expérimentale	Prédit
1	-1	-1	-1	26,86	27,5514	14,72	16,4422
2	1	-1	-1	58,19	56,5141	42,94	39,1623
3	-1	1	-1	14,16	13,3001	5,12	3,29284
4	1	-1	1	99,9	100,76	90,22	92,0472
5	-1	1	1	52,76	54,4359	34,64	38,4177
6	1	1	1	71,82	71,1286	62,97	61,2478
7	-1	-1	0,333	77,12	77,812	64,14	65,2538
8	-1	-0,333	1	80,63	78,3685	68,86	63,8073
9	1	1	-0,333	65,16	64,4681	52,5	51,3862
10	1	0,333	-1	48,93	51,1916	30,2	35,2527
11	-0,333	-1	1	96,88	97,0665	83,45	84,2488
12	0,333	1	-1	40,23	40,0435	26,66	25,8612
13	0	0	0	98,92	98,6225	85,06	85,5475
14	0	0	0	99,81	98,6225	83,24	85,5475
15	0	0	0	97,26	98,6225	85,45	85,5475
16	0	0	0	98,5	98,6225	88,44	85,5475

VII.5.2 Plan d'étude des effets

Les effets des facteurs et des interactions influents sont alors donnés dans le tableau VII.3.

A partir des éléments de ce tableau, l'analyse montre que les valeurs des effets des différents paramètres sont très proches pour les deux réponses étudiées. Ainsi, le paramètre temps d'électrocoagulation (x_3) est toujours le facteur prépondérant par son effet remarquable sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Ces résultats montrent aussi que les effets de la densité de courant, du pH initial et du temps d'électrocoagulation sur les réponses du système sont similaires. Ainsi que, la densité du courant et le temps d'électrocoagulation sont directement proportionnel à l'abattement de la turbidité et de la DCO.

Tandis que, l'augmentation du pH de la solution a conduit à la diminution de l'abattement de la turbidité et de la DCO.

Tableau VII.3 : Effets des facteurs et des interactions sur les réponses pour le plan d'étude des effets

Facteur	Abattement de turbidité, %	Abattement de DCO, %
X_3	42,6908	44,0049
$X_3 * X_3$	-39,6741	-40,5431
$X_1 * X_1$	-28,0903	-26,5781
X_1	22,8277	22,7751
X_2	-21,9413	-21,9744
$X_2 * X_2$	-20,7628	-20,8069
$X_2 * X_3$	-3,90283	-5,53189
$X_1 * X_2$	-3,78718	3,34812
$X_1 * X_3$	-2,34782	-3,29312

VII.5.3 Modélisation en surfaces de réponse

L'étude des effets des facteurs a donc permis ici de donner plusieurs réglages permettant d'optimiser les variables opératoires conduisant à une meilleure efficacité de traitement de l'émulsion d'huile de coupe. Dans la section suivante, la méthodologie des surfaces de réponse va être utilisée afin d'améliorer les résultats de l'abattement de la turbidité et de la *DCO* en allant chercher un point optimal au-delà des niveaux fixés pour l'étude des effets.

Les résultats expérimentaux obtenus sont analysés par une procédure de régression de surface de réponse d'un système d'analyse statistique et sont évalués sous la forme d'une équation polynomiale de deuxième ordre (Eq. VII.9).

Les modèles de régression quadratique pour l'abattement de la turbidité (Y_1 , %) et de la demande chimique en oxygène (Y_2 , %) en termes de facteurs codés sont donnés par l'Eq. VII.10 et l'Eq. VII.11 respectivement :

$$Y_1 = 98,6225 + 11,4138 X_1 - 10,9707 X_2 + 21,3454 X_3 - 14,0451 X_1^2 - 10,3814 X_2^2$$

$$-19,837 X_3^2 - 1,8935 X_1 X_2 - 1,1739 X_1 X_3 - 1,9514 X_2 X_3 \quad (VII.10)$$

$$Y_2 = 85,5475 + 11,3876 X_1 - 10,9872 X_2 + 22,0024 X_3 - 13,289 X_1^2 - 10,4034 X_2^2 - 20,2716 X_3^2 - 1,6465 X_1 X_2 + 1,6741 X_1 X_3 - 2,7659 X_2 X_3 \quad (VII.11)$$

VII.5.3.1 Analyse statistique des résultats

Les modèles de régression de second ordre obtenus pour les variables d'opération de l'abattement de la turbidité et de la DCO sont satisfaits puisque les valeurs estimées et les valeurs expérimentales se retrouvent très proches de la ligne droite (Figure VII.11 et VII.12). La confrontation des valeurs estimées et expérimentales permet de confirmer la qualité de la modélisation et l'absence d'effet de courbure du modèle. Une valeur élevée de R^2 , près de 1, est souhaitable et le R^2 prévu (prédit) doit être en accord raisonnable avec le R^2 ajusté pour un modèle significatif. De plus, la valeur du coefficient de détermination R^2 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO sont 0,998 et 0,991 respectivement. Dans ce cas, nous avons seulement de 0,2- 0,9 % de toute la variation ne sont pas expliqués par le modèle. Des valeurs élevées de $R^2_{ajusté}$ de 0,995 et de 0,977 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO respectivement, permettent alors ici de prédire une très bonne description du modèle.

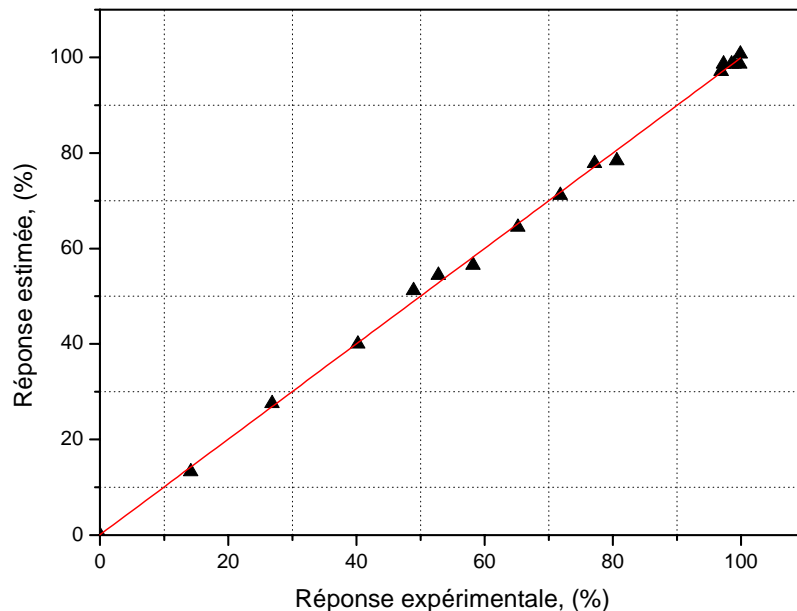


Figure VII.11 : Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité)

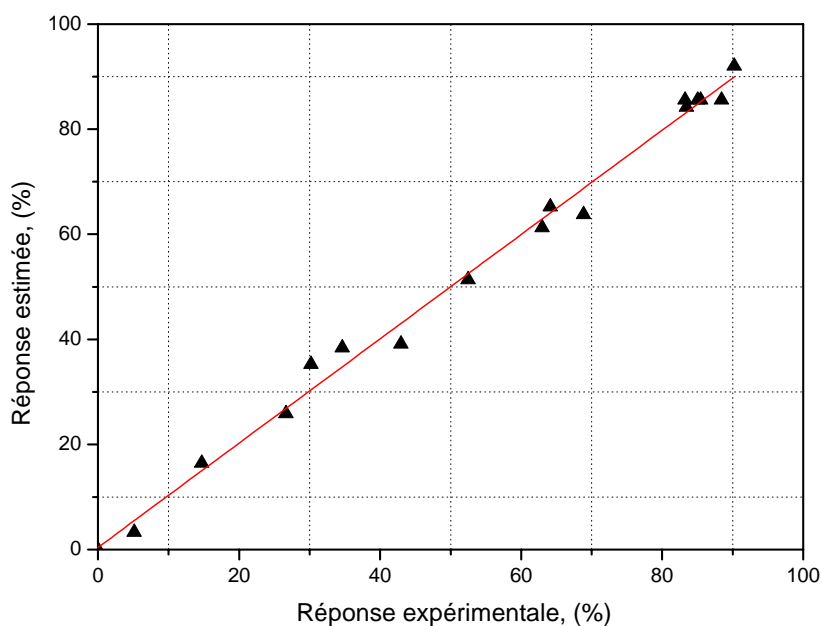


Figure VII.12 : Test graphique d'adéquation du modèle
(Abattement de la DCO)

La vérification de l'adéquation du modèle est une partie importante du procédé d'analyse de données, car elle donnerait des résultats pauvres ou fallacieux si c'étaient un ajustement insatisfaisant.

Les résidus sont la différence entre les valeurs réelles et les valeurs prédites pour chaque point expérimental [170].

Les figures VII.13 et VII.14 montrent que les résidus de l'abattement de la turbidité et de la DCO sont normalement distribués. La répartition des résidus est donc ici satisfaisante, ce qui confirme que le modèle donne une approximation suffisante à l'essai réel.

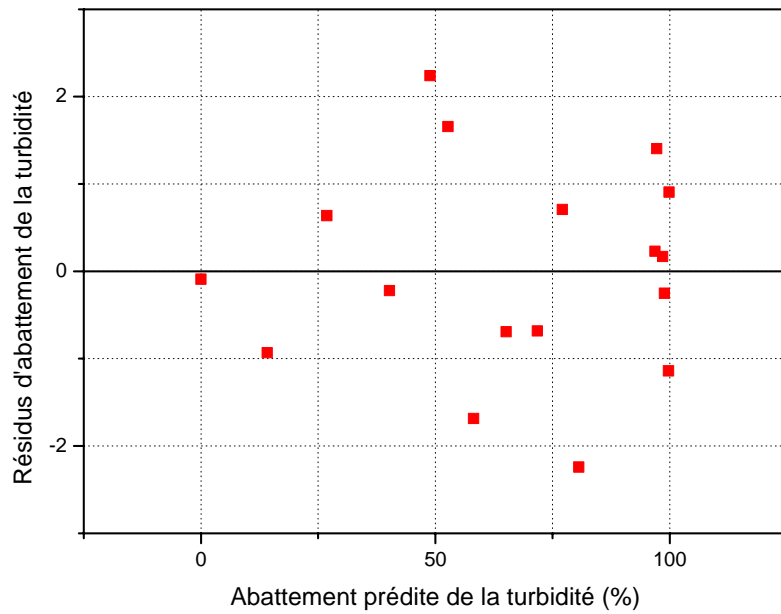


Figure VII.13 : Diagramme des résidus de l'abattement de la turbidité

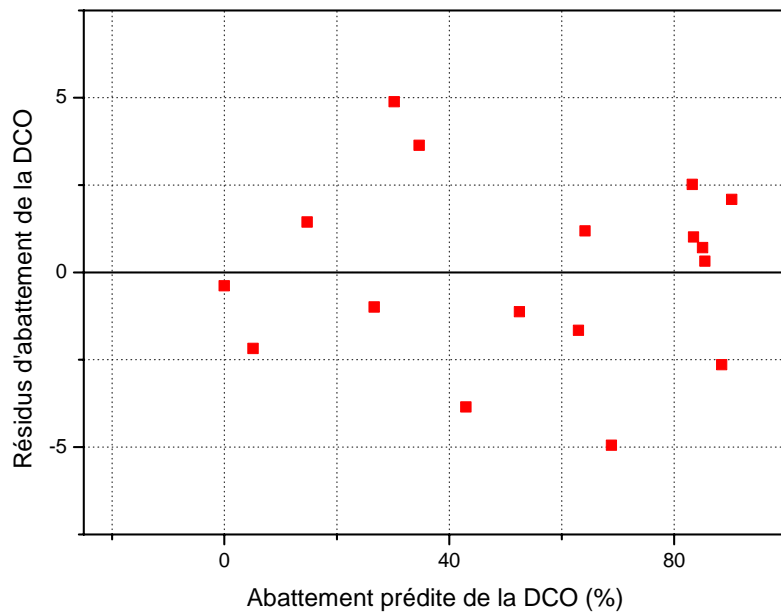


Figure VII.14 : Diagramme des résidus de l'abattement de la DCO

La qualité descriptive du modèle est ici illustrée mais une deuxième analyse de variance par le biais du tableau *ANOVA* [182], va permettre de vérifier cette conclusion.

L'objectif ici est de rejeter le manque de 'fit' entre le modèle et les données expérimentales au moyen de la statistique $F_{critique} (F_{(\alpha, p-1, N-p)})$ pour $\alpha = 0.05$.

Le test statistique du modèle a été examiné avec le test statistique de Fisher pour l'analyse de la variance (ANOVA). Les résultats de L'ANOVA pour l'abattement de la turbidité et de la DCO sont donnés dans le tableau VII.4. L'ANOVA de ces réponses a prouvé que les deux modèles sont fortement significatifs selon la valeur de la statistique de F (le rapport de la moyenne des carrés due à la régression et de la moyenne des carrés résiduelle), ($F_{\text{modèle (a)}} = 347.096$ et $F_{\text{modèle(b)}} = 72.955$) et une valeur très basse de probabilité ($P = 0.0001$). Pour une valeur de P inférieur à 0.01 indique que le modèle est considéré statistiquement significatif [196].

Tableau VII.4 : ANOVA : analyse de régression (Abattement de la turbidité et de la DCO)

Source de variation	Somme des carrée	Degré de liberté	Carrés moyens	F	Proba (P)
Abattement : turbidité (a)					
<i>Modèle (Régression)</i>	11807,6	9	1311,3	347,096	0,0001
<i>Résiduelle</i>	22,6787	6	3,779		
<i>Fit</i>	19,3087	3	6,4362	5,7295	0,093
<i>Erreur pure</i>	3,3701	3	1,1233		
Abattement : DCO (b)					
<i>Modèle (Régression)</i>	12027,4	9	1336,38	72,9552	0,0001
<i>Résiduelle</i>	109,907	6	18,3178		
<i>Fit</i>	95,9683	3	31,9894	6,8852	0,074
<i>Erreur pure</i>	13,9383	3	4,6461		

(a) $R^2 = 0,998$; $R^2_{adj} = 0,995$, (b) $R^2 = 0,991$; $R^2_{adj} = 0,977$

La dernière étape consiste à analyser les coefficients des deux modèles. Ceux-ci sont donnés dans le Tableau VII.5, ainsi que la valeur de la statistique t_c associée.

Le paramètre t_{critique} représente $t_{\alpha/2, N-p}$, soit le $(1 - \alpha/2)$ quantile d'une loi de Student à $(N - p)$ degrés de liberté pour $\alpha = 0,05$.

Tableau VII.5 : ANOVA : analyse des coefficients du modèle, (abattement de la turbidité et de la DCO)

coefficient	Valeur	Erreur type	P	Int conf (±)
<u>Abattement : turbidité (a)</u>				
β_0	98,6225	0,972084	$6,18023e^{-11}$	2,37862
β_1	11,4138	0,617444	$1,61605e^{-006}$	1,51084
β_2	-10,9707	0,617444	$2,04184e^{-006}$	1,51084
β_3	21,3454	0,617444	$3,90259e^{-008}$	1,51084
β_{11}	-14,0451	1,39704	$5,61836e^{-005}$	3,41846
β_{22}	-10,3814	1,39704	0,000305684	3,41846
β_{33}	-19,837	1,39704	$7,62523e^{-006}$	3,41846
β_{12}	-1,89359	0,705258	0,0362956	1,72572
β_{13}	-1,17391	0,705258	0,147066	1,72572
β_{23}	-1,95142	0,705258	0,0325533	1,72572
<u>Abattement : DCO (b)</u>				
β_0	85,5475	2,13996	$1,63766e^{-008}$	5,23634
β_1	11,3876	1,35925	0,000157367	3,326
β_2	-10,9872	1,35925	0,000192096	3,32599
β_3	22,0024	1,35925	$3,53559e^{-006}$	3,326
β_{11}	-13,289	3,07547	0,00497738	7,52546
β_{22}	-10,4034	3,07547	0,014808	7,52545
β_{33}	-20,2716	3,07547	0,000585777	7,52546
β_{12}	-1,64656	1,55257	0,329712	3,79902
β_{13}	1,67406	1,55257	0,32235	3,79902
β_{23}	-2,76594	1,55257	0,125112	3,79902

A partir de ces tableaux, seuls les coefficients apportant une qualité descriptive aux modèles seront conservés, soit : $\{\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{23}\}$ et $\{\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}\}$ pour le modèle de l'abattement de la turbidité et de la DCO respectivement. L'estimation des deux réponses peut alors être réécrite sous la forme des équations suivantes (Eq. VII.12 et Eq. VII.13):

$$Y_1 = 98,6225 + 11,4138 X_1 - 10,9707 X_2 + 21,3454 X_3 - 14,0451 X_1^2 - 10,3814 X_2^2 - 19,837 X_3^2 - 1,8935 X_1 X_2 - 1,9514 X_2 X_3 \quad (VII.12)$$

$$Y_2 = 85,5475 + 11,3876 X_1 - 10,9872 X_2 + 22,0024 X_3 - 13,289 X_1^2 - 10,4034 X_2^2 - 20,2716 X_3^2 \quad (VII.13)$$

L'analyse des coefficients montre alors que le choix d'une forme quadratique était pour ce modèle judicieux.

VII.5.3.2 Analyse graphique des résultats

Le domaine expérimental étant choisi à partir de la variation de trois facteurs, il est difficile de restituer de façon simple la variation de la réponse. On a donc recours à des coupes de projections qui consistent à fixer un niveau donné à certains facteurs. Les espaces de représentation des surfaces de réponse sont définis à partir de la variation de deux facteurs. Nous utiliserons le logiciel de plan d'expériences *MODDE 6* pour la construction de ces graphiques. L'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous deux formes : les surfaces de réponse et les courbes iso-réponses.

a/ Courbes de surfaces de réponses

Les surfaces de réponses sont des graphiques en trois dimensions (*Figure VII.13 et VII.14*). Le plan horizontal de la figure indique le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical indique la variation de la réponse à partir du modèle. Au-delà des deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. La représentation graphique du modèle par des courbes de surfaces de réponses permet assez facilement de déceler graphiquement la localisation de l'optimum.

La figure.VII.15 et la figure.VII.16 illustrent les courbes de surfaces de réponse de l'abattement de la turbidité (Y_1 , %) et de la DCO en fonction des variables opératoires. La figure VII.15 montre l'effet de la densité de courant et le pH sur la réponse en ayant fixé le temps d'électrocoagulation égal à 30 min. Il apparaît clairement, que l'abattement de la turbidité ou de la DCO croit avec la densité de courant. Il semble qu'une meilleure séparation d'huile est observée à partir d'une densité de courant de 25 mA/cm^2 . D'autre part, l'évaluation de l'effet du pH de la solution variant entre 5 à 11 sur la réponse du système montre que les meilleurs résultats sont observés dans un intervalle de $pH = 6-7$. Pour des valeurs de $pH > 7$, l'efficacité d'élimination chute progressivement. On peut dire que la séparation des émulsions huile/eau est favorisée dans un milieu de pH situé au voisinage de la neutralité.

La courbe de surface de réponse de la figure VII.16 illustre l'effet du temps d'électrolyse et la densité de courant sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. D'après ces courbes de surface de réponse, on remarque que l'abattement de la turbidité et la DCO croit avec le temps d'électrocoagulation où les meilleurs résultats sont obtenus au bout de 22 min.

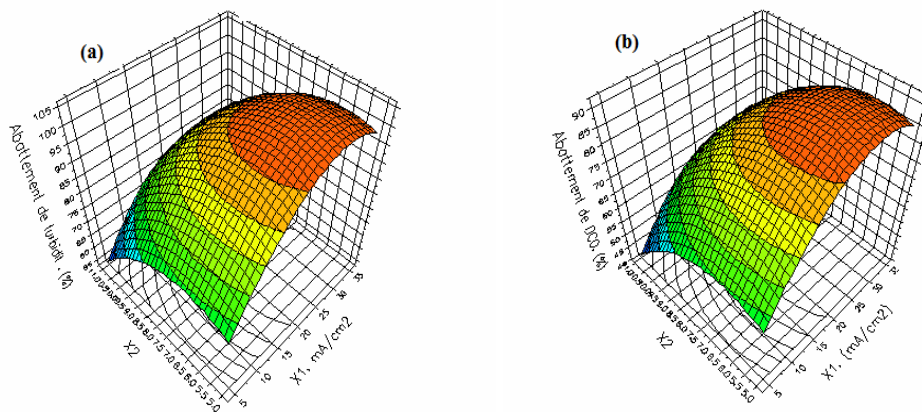


Figure VII.15 : Courbe de surface de réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du pH et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, $x_3 = 30 \text{ min}$.

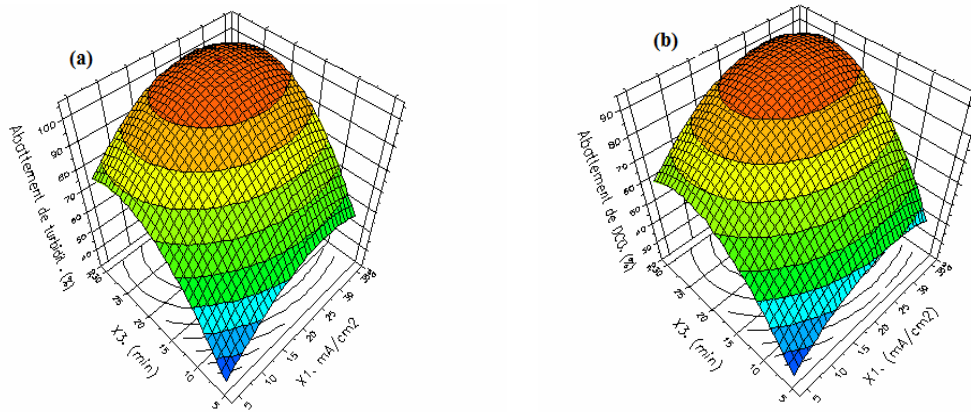


Figure VII.16 : Courbe de surface de réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du temps d'électrocoagulation et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, pH 6-7

b/ Courbes iso-réponses

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes iso-réponses. Ces dernières constituent une projection de surface de réponse dans le plan horizontal (*Figures VII.17 et VII.18*). Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse. Au-delà de deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. En mettant les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso-réponses, nous pouvons analyser l'effet des facteurs sur la réponse.

La figure *VII.17* regroupe les deux courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité (a) et de la *DCO* (b) en fonction du *pH* et la densité de courant à des valeurs de temps d'électrocoagulation X_3 fixe.

On peut voir sur les courbes de cette figure, dans le domaine expérimental, un effet positif de la densité de courant sur la réponse. Au fur et à mesure, qu'on augmente la densité de courant, le pourcentage d'abattement de la turbidité et de la *DCO* augmente. En effet, on remarque que l'effet du *pH* est négatif sur la réponse qui se traduit par une diminution des pourcentages d'abattements de la turbidité et la *DCO* lorsqu'on augmente le *pH* du milieu. D'un autre côté, l'accroissement de la durée d'électrocoagulation (*Figure VII.18*) a tendance à augmenter l'abattement de la turbidité et de la *DCO*.

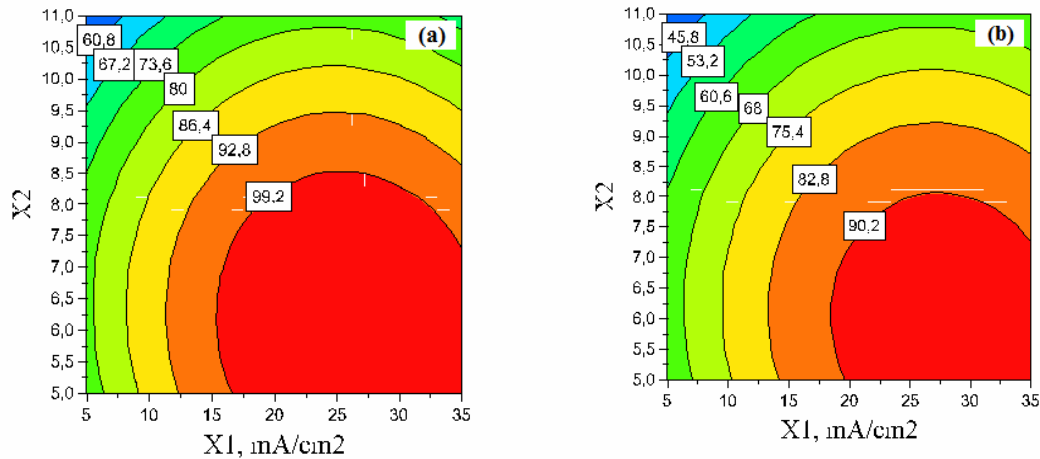


Figure VII.17 : Courbe iso-réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du pH et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, $x_3 = 30 \text{ min}$.

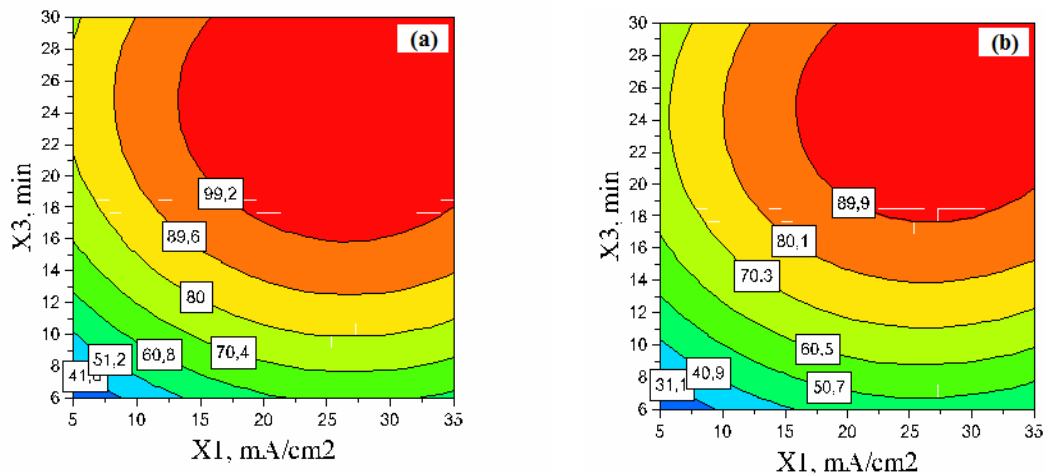


Figure VII.18 : Courbe iso-réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO (b) de l'émulsion en fonction du temps d'électrocoagulation et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, pH 6-7.

VII.5.4 Optimisation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des émulsions d'huile de coupe

Le but de cette optimisation consiste à trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires (*facteurs*) qui conduisent à la réponse souhaitée. On va tenter de déterminer les conditions expérimentales optimales d'un traitement d'une émulsion d'huile de coupe de 5% massique avec un rendement d'élimination d'huile maximal.

Après analyse du système et modélisation de la réponse en fonction des différents facteurs, l'optimum peut être localisé par la méthode du tracé des courbes de surface de

réponses et iso-réponses. Compte tenu des résultats précédents (*Figures VII.16 et VII.18*) qui montrent l'effet positif de la densité de courant et du temps d'électrocoagulation sur la réponse du système, on peut d'une part visualiser et analyser l'effet des facteurs les plus significatifs sur la réponse et d'autre part rechercher les conditions les plus favorables à l'obtention d'une meilleure élimination d'huile.

Il apparaît nettement sur les courbes d'iso-réponse de la figure *VII.18*, l'existence d'une région optimale qui correspond à 99% et 90% d'abattement de turbidité et de DCO respectivement. Cependant, les courbes de surface de réponse de l'abattement de la turbidité et de la DCO (*Figure VII.16*) présente une claire crête, correspondant à la zone optimale de la réponse.

Les résultats de l'optimisation sont rassemblés dans le Tableau *VII.6*. Ces valeurs optimales sont expérimentalement validées. Ces résultats témoignent que la méthodologie en surface de réponse (*RSM*) peut ainsi être un bon outil d'optimisation dans le domaine de traitement des effluents huileux.

Tableau. VII.6 : Valeurs optimales des variables opératoires

Paramètres optimaux			Abattement de la turbidité (%)		Abattement de la DCO (%)	
Densité de courant, (mA/cm ²)	pH	Temps d'EC, (min)	Prédite	Expérimentale	Prédite	Expérimentale
25	7	22	99,87	99,37	90,12	89,63

VII.6 CONCLUSION

Cette étude a confirmé le potentiel du processus d'électrocoagulation pour la séparation des émulsions hydrocarbure/eau. Les résultats expérimentaux d'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe (*Tasfalout 22/B*) ont montré que cette technique est très efficace pour séparer l'huile de la phase aqueuse avec des meilleurs abattements de turbidité et de DCO. Cette étude a montré également l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination d'huile.

L'analyse microscopique a confirmé la déstabilisation de l'émulsion par les coagulants (Al^{3+} , Fe^{2+}) provenant de la dissolution de l'anode, avec la formation de floes de grande taille

L'utilisation de la méthodologie de surface de réponse a permis de réduire le nombre d'expériences et d'optimiser les conditions opératoires qui ont conduit à un taux d'élimination d'huile de 99 %. L'analyse de la variance a montré que la valeur du coefficient de corrélation est élevée ($R^2 = 0,998$), ce qui confirme la validité du modèle quadratique développé et sa qualité prédictive.

Avec des paramètres optimaux (*densité de courant* = 25 mA/cm², *pH* = 7, et un temps d'électrocoagulation de 22 min), des abattements de turbidité et de DCO de 99% et 89.63% ont été obtenus respectivement.

VII.7 ETUDE COMPARATIVE

VII.7.1 Introduction

Le procédé d'électrocoagulation consiste à produire in situ, des cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Ces cations métalliques permettent la coagulation et la floculation des particules colloïdales. Ce principe est très proche du procédé de la coagulation chimique qui consiste à ajouter des coagulants chimiques pour entraîner le phénomène de coagulation-floculation. Malgré ces ressemblances, les procédés d'électrocoagulation et de coagulation chimique sont différents essentiellement du point de vue mode d'ajout des cations métalliques qui est continu pour l'électrocoagulation et discontinu pour la coagulation chimique.

Cependant, le procédé d'électroflottation permet une flottation rapide des particules présentes dans l'émulsion et peut être utilisé seule ou en combinaison avec des agents floculants. Cette technique est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide, entraînant avec elles les particules en suspension.

Afin d'évaluer l'efficacité de ces trois procédés (*EF*, *FEF*, *EC*) et opter pour un choix judicieux de ces techniques, on a réalisé une comparaison des résultats de l'efficacité de traitement et de l'énergie électrique consommée pour l'émulsion d'huile de coupe *Tasfalout 22/B* à 5% massique. La comparaison, à travers une étude cinétique, est faite sur deux réponses, la turbidité et la demande chimique en oxygène (*DCO*).

VII.7.2 Comparaison des résultats d'efficacité de traitement

Dans un premier temps, les efficacités de traitement des trois processus choisis seront comparées. Le Tableau VII.7 rapporte les différents pourcentages d'élimination d'huile obtenus par les trois processus employés dans le traitement d'une émulsion d'huile de coupe à 5 % *massique*.

Il apparaît alors que le processus d'électroflottation n'est pas efficace pour le traitement des émulsions concentrées. Cependant, l'électrocoagulation et l'électroflottation combinée à la floculation chimique sont plus efficaces pour traiter ce genre d'effluent et permettent d'atteindre des rendements d'éliminations maximales, de l'ordre de 99%.

Tableau VII.7: Efficacités de traitement d'émulsion d'huile de coupe 5% *massique* par les trois processus électrochimiques (EF, FEF, EC)

Processus électrochimique	Abatement de Turbidité (%)			Abatement de la DCO (%)		
Electroflottation (EF)	25,40			14,7		
Floculation/Electro flottation (FEF)	Polyacrylamide (CONH ₂ -CH-CH) _n	Sulfate de Fer Hydraté Fe ₂ (SO ₄).H ₂ O	Sulfate d'Al Hydraté Al ₂ (SO ₄).16H ₂ O	Polyacrylamide (CONH ₂ -CH-CH) _n	Sulfate de Fer Hydraté Fe ₂ (SO ₄).H ₂ O	Sulfate d'Al Hydraté Al ₂ (SO ₄).16H ₂ O
	98,05	97,25	96,33	91,05	88,29	89,16
Electrocoagulation (EC)	Electrode en Fer		Electrode en Aluminium	Electrode en Fer		Electrode en Aluminium
	98,78		99,35	89,14		90,06

VII.7.2.1 Comparaison des résultats d'abattement de la turbidité

Les mesures d'abattement de la turbidité ont été réalisées sur des échantillons d'émulsions d'huile de coupe (5% *massique*) traités aux conditions optimales par électroflottation, floculation-électroflottation et électrocoagulation. La figure VII.19 montre des résultats expérimentaux obtenus par les trois procédés. Ces résultats laissent apparaître un meilleur abattement de turbidité en floculation-électroflottation et en électrocoagulation mais pas en électroflottation seule. Néanmoins, le pourcentage d'abattement maximal atteint est similaire pour les deux procédés de FEF et d'EC et il est proche de 99%. Tandis que, à la fin du traitement par le procédé d'électroflottation, le pourcentage d'abattement de la turbidité n'est en moyenne que de 25 à 27% seulement.

L'abattement de la turbidité observé en floculation-électroflottation et en électrocoagulation pourrait être attribué à l'élimination des différentes fractions d'huile de l'émulsion traitée.

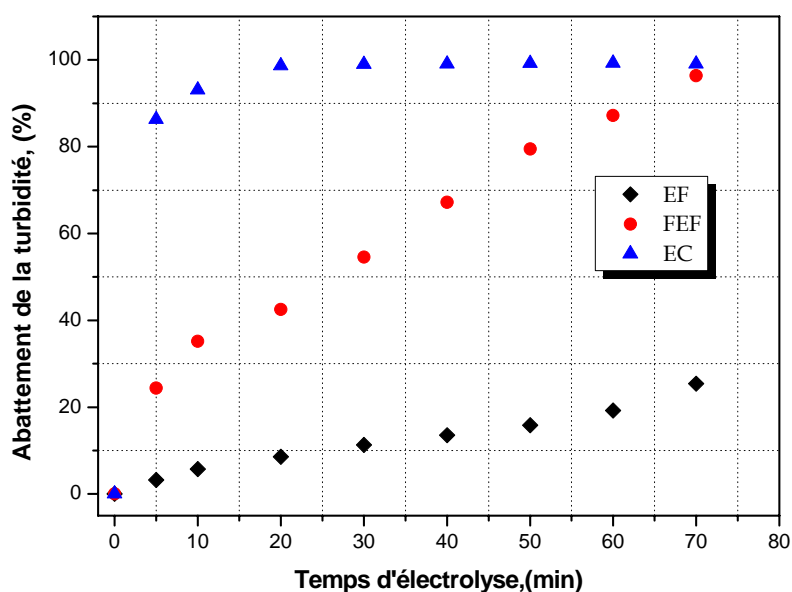


Figure VII.19 Comparaison de l'abattement de la turbidité dans le traitement d'émulsions d'huile de coupe par électroflottation, floculation-électroflottation et par électrocoagulation. $C_0 = 5\%$ massique, pH 6-7.

On constate que la floculation par ajout d'agents coagulants et la coagulation électrochimique présentent le même rôle qui est la formation de particules de taille assez grandes (*flocs*) susceptibles d'être éliminés par flottation. Ceci a permis l'obtention à la fin de l'opération des solutions très claires et propres, ce qui explique l'élimination totale de l'huile. Par ailleurs, les émulsions traitées par électroflottation présentent un aspect blanc jaunâtre et une turbidité très élevée, ce qui démontre la présence de l'huile dans la solution traitée.

VII.7.2.2 Comparaison des résultats d'abattement de DCO

Les mesures de l'abattement de la DCO ont été réalisées pour l'émulsion d'huile de coupe de concentration de 5% massique. Ces résultats sont présentés dans la figure VII.20. Le traitement par électroflottation n'a pas permis d'atteindre de bons abattements de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les émulsions de 5% massique. Cette efficacité est très faible comparativement à celle obtenue par combinaison de la floculation avec

l'électroflottation ou par électrocoagulation qui avaient permis d'atteindre des abattements maximaux de 90%. L'effet de la quantité d'agent coagulant introduite est bien visible pour ces deux derniers procédés. On constate qu'une meilleure séparation de l'huile est due certainement à la taille des particules colloïdales. Généralement, pour les fines bulles de gaz (H_2 , O_2) produites par électrolyse de l'eau, le phénomène d'attachement bulle-agrégat suggère des particules de surfaces plus larges qui s'attachent facilement à la surface de la bulle [114,197]. Donc cette propriété est accomplie par le processus de floculation.

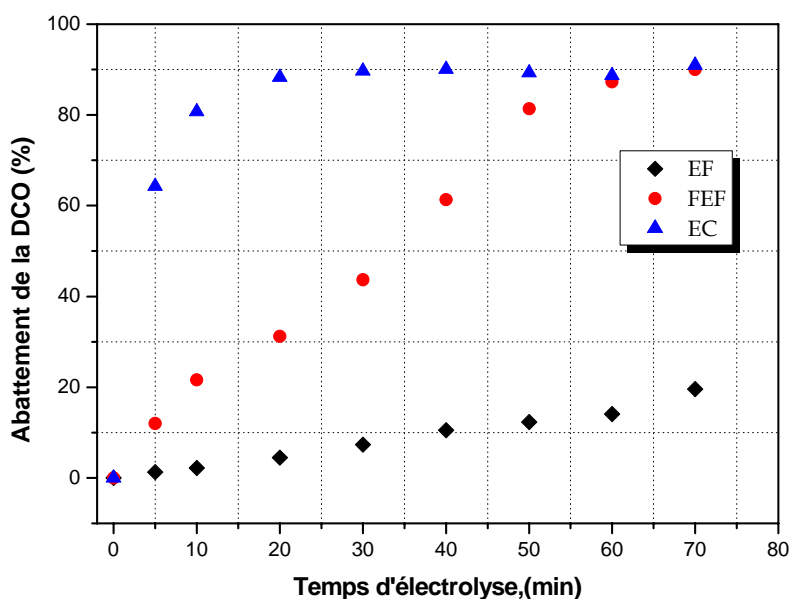


Figure VII.20 : Comparaison de l'abattement de la DCO dans le traitement d'émulsions d'huile de coupe par électroflottation, floculation-électroflottation et par électrocoagulation. $C_0 = 5\%$ massique, pH 6-7

VII.7.3 Consommation d'énergie électrique

La comparaison entre ces trois processus électrochimiques en termes de consommation d'énergie est présentée sur la figure VII.21. Les résultats obtenus montrent que le procédé d'électrocoagulation est très efficace pour le traitement des émulsions concentrées avec une consommation d'énergie de 3 kw.h/m^3 , moins importante par rapport aux énergies consommées dans le cas de traitement du même type d'émulsion par les deux autres procédés (EF, FEF) où les puissances d'énergie sont 8 et 13 kw.h/m^3 respectivement. Ces résultats montrent un avantage important du procédé d'électrocoagulation en termes de consommation d'énergie.

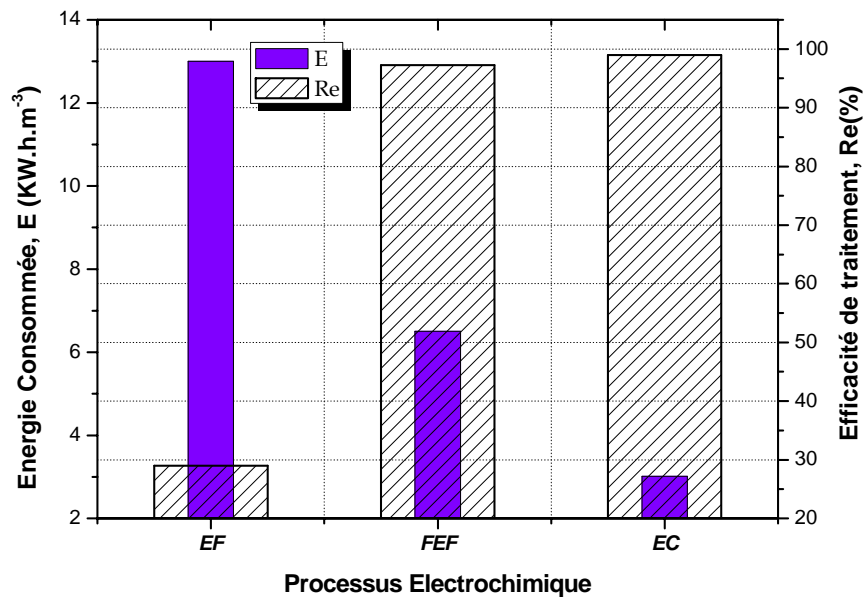


Figure VII.21 : Consommation énergétique et efficacité du traitement au cours du traitement d'une émulsion H/E 5% massique par électroflottation, floculation-électroflottation et par électrocoagulation.

VII.7.4 Conclusion

L'étude comparative sur les trois procédés d'électroflottation, floculation-électroflottation et d'électrocoagulation est loin d'être complet. On a réalisé cette comparaison seulement pour des émulsions d'huile de coupe. Les résultats obtenus montrent que le meilleur rendement d'élimination de l'huile est obtenu avec la l'électroflottation par ajout d'agent flocculant ou par électrocoagulation.

Les mesures de la turbidité et de la *DCO* montrent que le taux d'épuration peut atteindre une valeur de 99 % avec l'utilisation du processus de floculation-électroflottation ou l'électrocoagulation. Par contre, le taux d'élimination est de 25% seulement en cas d'utilisation de l'électroflottation.

Dans le cas de traitement des émulsions par floculation-électroflottation ou par électrocoagulation, les solutions résiduelles sont très claires, propres et avec des turbidités minimales. Contrairement aux solutions traitées par électroflottation qui sont troubles et présentent une turbidité très élevée. D'autre part, la consommation énergétique au cours de l'électrocoagulation est moins importante par rapport aux deux autres procédés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier et de démontrer l'intérêt des techniques électrochimiques pour le traitement des émulsions d'huile de coupe.

Trois méthodes électrochimiques ont été examinées : l'électrocoagulation comme alternative au traitement physico-chimique des eaux ; l'électroflottation et le couplage de cette dernière avec la floculation chimique pour séparer, sous l'effet d'un champ électrique des émulsions de type huile dans eau. La revue bibliographique a montré que ces techniques améliorent la séparation liquide-solide lorsqu'elles sont associées à des procédés mécaniques (*i.e.* flottation, sédimentation). Cependant, plus de recherches semblent requises pour montrer le potentiel de ces procédés électrolytiques.

Au cours de ce travail, on a démontré que la séparation des émulsions d'huile de coupe par électroflottation est possible. Les résultats des essais réalisés, permettent de déduire que l'application du procédé d'électroflottation donne des rendements d'élimination des hydrocarbures très satisfaisants. En effet, en régime discontinu, et pratiquement pour les émulsions qu'on a étudié (huile/eau, de concentration de 1 à 4% massique), les rendements de séparation atteints sont de l'ordre de 98 % pour les émulsions diluées (1% et 2%) et sont de l'ordre de 30% seulement pour des émulsions concentrées, de l'ordre de 4% massique.

L'électroflottation a permis une réduction effective de la turbidité et de la DCO, cette réduction augmente avec la densité de courant. Une densité de courant de $11,1 \text{ mA/cm}^2$ et une concentration de Na_2SO_4 de 0,5% massique est le meilleur compromis pour la séparation des émulsions huile-eau par électroflottation.

Pour améliorer ce procédé, on a proposé son couplage avec un procédé chimique qui est la floculation pour le traitement d'une émulsion plus concentrée (4%).

L'utilisation d'un plan d'expériences fractionnaire a permis de sélectionner les facteurs les plus influents sur les réponses du système (turbidité, DCO, et conductivité) et de réduire le nombre d'expériences.

L'étude de l'influence des effets a conduit à limiter les facteurs à trois seulement avec une matrice d'expériences à cinq essais. L'utilisation des conditions optimales préconisées par le logiciel de plans d'expériences a conduit à un traitement très efficace des émulsions considérées.

On a démontré à travers cette étude, l'intérêt du couplage de la floculation avec l'électro-flottation. Ainsi, les agents floculants assurent la floculation des particules

colloïdales, ce qui conduit à la formation des flocs de taille assez grande qui vont être entraînés par la suite vers la surface par les microbulles de gaz (O_2 , H_2) produites par électrolyse de l'eau. Ce procédé combiné permet donc une séparation effective en deux phases avec une turbidité et une *DCO* minimales.

Par ailleurs, le traitement des émulsions d'huile de coupe par électrocoagulation s'est avéré être très efficace pour l'abattement de la turbidité et de la *DCO*. Celui-ci a été réalisé pour des émulsions d'huile de coupe de 5% *massique* où l'on a obtenu des résultats de traitement très satisfaisants avec des rendements d'abattement supérieurs à 99% de la turbidité et presque de 90% de la demande chimique en oxygène (*DCO*).

L'évaluation des paramètres opératoires a montré l'effet de la densité de courant, le *pH* de la solution et le temps d'électrocoagulation sur l'efficacité de l'élimination de l'huile.

Ainsi, en électrocoagulation les phénomènes suivants sont observés :

- La production des ions hydroxydes (OH^-) au voisinage de la cathode fait que le *pH* augmente régulièrement au cours du processus. Pour éviter l'encrassement de l'anode, de préférence le *pH* optimal doit se situer entre 6 et 7.
- L'augmentation de la concentration en additif accroît la conductivité électrique de la solution à traiter.
- L'augmentation de la densité de courant accélère la floculation et accroît la déperdition énergétique.
- L'effet de la densité du courant entraîne une réduction du temps nécessaire pour un meilleur traitement, cela est expliqué par une vitesse de dissolution du coagulant plus élevée à fortes densités de courant.

L'efficacité de traitement avec les deux types d'électrode (*Fe*, *Al*) est très proche, mais la concentration du fer qui participe à la floculation est plus grande que la concentration de l'aluminium.

L'analyse microscopique a confirmé la déstabilisation de l'émulsion par les coagulants (Al^{3+} , Fe^{2+}) provenant de la dissolution de l'anode, avec la formation de flocs de grande taille. Les ions (Fe^{3+} , Al^{3+}) attirent les molécules de l'agent tensioactif, les micelles se décomposent et les gouttelettes d'huile se libèrent dans la solution en formant des gouttelettes de tailles plus grandes, qui se rassemblent par la suite sous forme de flocs capables d'être entraînés à la surface de la cellule d'électrocoagulation.

L'utilisation d'un plan d'expériences de type D-Optimal a permis de réduire le nombre d'expériences et a conduit à l'optimisation des conditions opératoires. L'analyse de la variance a montré que la valeur du coefficient de corrélation est élevée ($R^2 = 0,993$), ce qui confirme la validité du modèle quadratique développé et sa qualité prédictive.

Sous les conditions optimales (*densité de courant* = 25 mA/cm², *pH initial* = 7, et le *temps d'électrocoagulation* = 22 min) plus de 99% et de 89.63% d'abattement de la turbidité et de la DCO ont été obtenues.

A la fin de ce travail, on a réalisé une étude comparative sur les trois techniques employées dans le traitement des émulsions à base d'huile de coupe *Tasfalout 22/B*. Cette étude a montré l'intérêt et l'avantage de l'électrocoagulation pour le traitement des émulsions concentrées d'huile de coupe avec une consommation énergétique moins importante par rapport au procédé d'électro-flottation. Cependant, il faut noter que ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'approfondir la recherche dans ce domaine. L'électrocoagulation qui semble être une technique très séduisante par sa facilité d'emploi nécessite d'être exploitée pour d'autres applications en considérant d'autres types d'électrodes. Le courant électrique continu est généralement utilisé pour les procédés électrochimiques mais l'utilisation du courant alternatif peut être très avantageux économiquement. Des modèles mathématiques de ces processus doivent être trouvés afin d'automatiser ces systèmes si l'on souhaite leur application en milieu industriel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. Burke**, Waste treatment of metal working, comparison of three common methods. *Lubrication Eng*, 47:4 (1991) 238.
- [2] **J. R. Portela, J. Lopez, E. Nebot, E. Martinez de la Ossa**, Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation. *J. Hazard. Mater*, B88 (2001) 95-106.
- [3] **G. Chen**, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol*, 38, 1, (2004) 11-41.
- [4] **P. C. Hiemenz, et R. Rajagopalan**, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed., *Marcel Dekker*, New-York (1997).
- [5] **H. Picton, et S. E. Linder**, *J. Chem. Soc.*, **67**, 63 (1895).
- [6] **H. P. Schwan**, On the low frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution, *J. Phys. Chem.*, **66**, (1962) 2626-2635.
- [7] **G. A. Schwarz**, Theory of the low frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution, *J. Phys. Chem.*, **66**, (1962) 2636-2642.
- [8] **E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum, et E. T. Gjessing**, Electrocoagulation of potable water, *Water. Res.*, **18** (11), (1984) 1355-1360.
- [9] **B. V. Derjaguin, et L. Landau**, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim. (USSR)* **14**, (1941) 633-662.
- [10] **E. J. W. Verwey, et J. T. G. Overbeek**, Theory of stability of lyophobic colloids, Elsevier, New York (1948).
- [11] **J. Lyklema**, Fundamentals of Interface and Colloid Science, Academic Press, New York, vol. 1 (1991).
- [12] **W. Stumm, et J. J. Morgan**, Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Water Wsk Ass.*, **54** (8), (1962) 971-994.
- [13] **H. C. Hamaker**, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56 : 727 (1973).
- [14] **O. Stern**, Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht, *Z. Elektrochem.*, **30**, (1924) 508-516.
- [15] **J.Pore**, Les dispersions aqueuses, Suspensions, Emulsions, Mousses, Le Cuire, Paris, (1978).

- [16] **F. Puisieux, M. Seiller**, Les systèmes dispersés, Agents de surfaces et émulsions, *Edition technique et documentation*, Lavoisier (1983).
- [17] **P. Becher**, Emulsion – Theory and Practice, *2nd ed. Reprint, Reinhold Publishing Corporation*, New York, 1966.
- [18] **B. W. Davis**, Encyclopedia of emulsion technology, Applications in the petroleum industry, *Ed. P. Becher Vol.3, Marcel Dekker, Inc.*, New York Basel, 1988.
- [19] **W. D. Bancroft**, 1913. Theory of emulsification, *J. of Phys. Chem.*, 17, (1913) 501-519.
- [20] **C. Dalmazzone**, Génération mécanique des émulsions, *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP*, Vol. 55, n° 3, (2000) 281-305.
- [21] **R. R. Myers**. *Adv. Chem. Ser.* 25:92 (1960).
- [22] **M. Belkacem**, Nouvelle Méthodologie dans le Traitement des Fluides de Coupe par Ultrafiltration, *Thèse de Doctorat*, INSA, Toulouse, (1995).
- [23] **F. Edeline**, L'épuration Physico-chimique des Eaux, *Technique et Documentation*, Edition Cebedoc. (1996).
- [24] **T. Sato and R. Ruch**, Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption, *Surfactant science Serie*, Dekker Inc. Vol. 9 (1980) 42.
- [25] **P. Brochette**, Elaboration et étude des émulsions, *Techniques de l'ingénieur*, J-2150. (1999).
- [26] **R. J. Stokes, D. F. Evans**, Fundamentals of interfacial engineering, *WILEY-VCH*, New York (1997).
- [27] **R. Chanamai, J. Mclements**, Creaming Stability of Flocculated Monodisperse Oil-in-Water Emulsions, *J. Colloid. Surf. scie* 225, (2000) 214-218.
- [28] **M H. Al-Malack, A A. Bukhari, N S. Abuzaid**, Crossflow microfiltration of electrocoagulated kaolin suspension: fouling mechanism, *J. Memb. Sci* 243 (2004) 143–153.
- [29] **R. Desjardin**, Le Traitement des Eaux, Editions de l'école polytechnique de Montréal, (1988).
- [30] **C. CARDOT**, Les Traitements de l'eau, *Edition Technosup*. Paris. (1999).
- [31] **C.R. O'Melia**, Coagulation and flocculation, in: *W.J. Weber (Ed.), Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, USA, 1972.
- [32] **P. Beaudry**, Chimie des Eaux, *Edition de Griffon d'Argile*. Paris. (1984).

- [33] **G. Rios, C. Pazos, J. Coca**, Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects* 138, (1998), 383-389.
- [34] **J. Duan, and J. Gregory**, Coagulation by hydrolyzing metal salt, *Adv. Colloid. Surf. Sci.* 100-102, (2003) 475-502.
- [35] **D. T. Richens** the Chemistry of Aqua Ions, *Editions Wiley*, Chichester, (1997).
- [36] **D. J. Wesolowski, D. A Palmer**, Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3–9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, (1994) 2947-2969.
- [37] **J. Gregory**, Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *J. Colloid Int. Sci.*, **42**, (1973) 448-456.
- [38] **J. Y. Bottero, et B. Lartiges**, Séparation liquide/solide par coagulation-floculation : les coagulants-floculants, mécanisme d'aggrégation, structure et densité des floes, *Sci. Géol., Bull.*, **46** (1-4), (1993) 163-174.
- [39] **M. F. Mohtadi, P. N. Rao** Effect of Temperature on Flocculation of Aqueous Dispersions, *Wat. Res.*, (1973) 747-767.
- [40] **C. Darne**, Etude de l'Influence de la Température dans le Processus de Coagulation floculation, *DEA. INSA*. Toulouse. (1981).
- [41] **M. Smoluchowski**, Versuch einer mathematischen theorie der coagulation-kinetics kolloider lösungen," *Z. Physik. Chem.*, **92**, (1917) 129-168.
- [42] **R. Desjardin**, 2^{eme} edition de l'école polytechnique de Montréal. (1988) 25-69.
- [43] **W. J. Masschlein**, Processus Unitaire du Traitement de l'Eau Potable, Edition Cebedoc, (1984) 181-225.
- [44] **M. R Wiesner**, Kinetics of aggregate formation in rapid mix, *Wat. Res.*, **26**, (1992) 379-387.
- [45] **J. Gregory**, The role of floc density in solid-liquid separation, *Filtr. Sep.*, **35** (4), (1998) 366-371.
- [46] **A. Bohage**, Produits de Graissage et de Protection. Edition Cemagref, Paris, (2000).
- [47] **S. Zhu**, Etude des Traitements Physico-Chimique d'Épuration des Emulsions d'Huile de Coupe, Influence de leur Formulation, *Thèse de Doctorat, INSA*, Toulouse, (1990).

- [48] **CETIM**, Guide d'Emploi des Fluides de Coupe, *Edition du CETIM*, volume1, paris, (1979).
- [49] **NORME FRANCAISES NFISO 67437**, Lubrifiants, Huiles Industrielles et Produits Connexes, *Famille M (Travail des Métaux)*, Paris, (1987).
- [50] **A. Menniti, K. Rajagopalan, T. A. Kramer, M. M. Clark**, An evaluation of the colloidal stability of metal working fluid; *J. Colloid Int. Sci.* 284 (2005) 477–488.
- [51] **P.N. Cheremissionoff, E.R. Tabakin**, Oil–water separation technology, in: *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Gulf Publishing Company, 1976.
- [52] **B. Wanichkul, E. Ionescu, A.L. Joye, E. Julien, Y. Aurelle**, Comparison of Ultrafiltration and Distillation processes for the Treatment of Cutting Oil Emulsion, *World Filtration Congress*, 8, 3-7, UK, April (2000).
- [53] **P Canizares, J Garcia-Gomez, F Martinez and MA Rodrigo**, Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 79: (2004) 533–539.
- [54] **L. Vandevenne**, Procédés de Traitement des Emulsions Usées d'Huile Soluble, *la Technique de l'Eau et de l'Assainissement*, No 382, Oct (1978). 27-45.
- [55] **W.D. Alexander, P.L. Maul**, Evaluation of a Treatment System for Spent Machine Coolants and Oily Wastewater, *Wast Conf*, Vol.36, (1981) 41-47.
- [56] **C. M. Chen, C-H. Lu, C-H. Chang, Y-M. Yang, J-R. Mua**, Influence of pH on the Stability of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Splittable Surfactant, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 170, (2000) 173-179.
- [57] **A. Pinotti, A. Bevilacqua, N. Zaritzky**, Treatment of Anionic Emulsion System Using Chitosan, Polyacrylamide and Aluminum Sulfate, *Scanning* Vol.21. (1999) 354-358.
- [58] **A. I. Zouboulis, A. Avranas**, Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Coagulation and Dissolved-air Flotation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 172, (2000) 153-163.
- [59] **P. Rostan**, Le Procédé de Traitement des Huiles Solubles par Ultrafiltration, *Revue de l'Aluminium*, Nov (1977) 533-536.
- [60] **A. Maurel**, Techniques Séparatives à Membranes, *Technique de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés*, J 2790, (1993) 1-24.

- [61] **J. Kong, K. Li**, Oil Removal from Oil-in-Water Emulsion Using PVDF Membrane, *Sep. Purif. Technol* 16, (1999) 83-93.
- [62] **I.W. Cumming, R.G. Holdich, I.D. Smith**, the Rejection of Oil Using an Asymmetric Metal Microfilter to Separate an Oil-in-Water Dispersion, *Water. Res.* 33, 17 (1999) 3587-3594.
- [63] **K. Scott, R.J. Jachuck, D. Hall**, Cross Flow Microfiltration of Water-in-Oil Emulsion Using Corrugated Membranes, *Sep.Purif. Technol*, 22-23 (2001) 431-441.
- [64] **S.H. Lin, W.J. Lan**, Waste Oil / Water Emulsion Treatment by Membrane Processes, *J. Hazard. Mater*, 59 (1998) 189-199.
- [65] **J. Kong, K. Li**, Oil removal from oil-in-water emulsion using PVDF membrane. *Sep. Purif. Technol* 16, (1999) 83-93.
- [66] **K. Scott, R.J. Jachuck, D. Hall**, Cross flow micro-filtration of water-in-oil Emulsion using corrugated membranes. *Sep. Purif. Technol*, 22-23 (2001) 431-441.
- [67] **M. Bodzek , K. Konieczny**, Comparison of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods, *Sep. Purif. Technol* 14 (1998) 69–78.
- [68] **S.H. Lin, W.J. Lan**, Waste Oil / Water Emulsion Treatment by Membrane Processes, *J. Hazard. Mater* 59, (1998) 189-199.
- [69] **D. Sun, X. Duan, W. Li, D. Zhou**, Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane, *J. Memb. Scie* 146 (1998) 65-72.
- [70] **N. Moulai-Mostefa, A. Brou, L-H Ding et M Y. Jaffrin**, Ultrafiltration d’Emulsions Huile-Eau et de Microémulsions de Cyclohexane par un Système à Disque Rotatif, *Mécanique & Industries* 6 (2005) 203–210.
- [71] **R.M. Dick**, Ultrafiltration for Oily Wastewater Treatment, *Lubrication Eng.* 38, 4 (1982) 219-222.
- [72] **V. Deltour**, L’électrocoagulation-floculation, *8^{ème} exposition et congrès de la filtration et des techniques séparatives*, 18-20 octobre, Paris (1988) 641-649.
- [73] **J-W. Ha, S-M. Yang**, Breakup of a Multiple Emulsion Drop in a Uniform Electric Field, *Colloid. Surf. Sci.* 213, (1999) 92-100.
- [74] **T. Ichikawa**, Electrical demulsification of oil-in-water emulsion, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 581–586.

- [75] **L. J. J. Janssen, Koene**, The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chem. Eng. J* 85 (2002) 137-146.
- [76] **G. Milazzo**, Electrochimie, Tome 1, *Edition Dunod*, Paris, (1969).
- [77] **J.C. Catnne**, Application de l'Electrochimie dans le Traitement de Surface des Matériaux métalliques et le Traitement des Effluents industriels, *L'Actualité Chimique*, Janv-Fev (1992) 67-85.
- [78] **J. D. Genders, N. L. Weinberg**, Electrochemistry for a cleaner environment. *The electrochemistry Compagny Inc*, NY, 1992.
- [79] **G. F. Bennet**, The removal of oil from wastewater by air flotation: *a review*. *Critical Review in Environ. Control*, 18:3 (1988) 189-253.
- [80] **M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. Glenn, Jr. N. S. Kukunoor, W. H. Waits III, E. J. Clayfield**, Electrocoagulation and separation of aqueous suspension of ultrafine particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*.104 (1995) 101-109.
- [81] **W. R. Collier**, Description of plants at Oklahoma City, Okla and Santa Monica, *Calif. Eng. Rech.* 66 (1912), 55.
- [82] **P. P. Strokach**, The prospects of using anodic dissolution of metal for water purification. *Electrochemistry in industrial Processing and Biology, English translation.* 4, (1975) 55
- [83] **W. S. Holden**, Electrolytic dosing of chemicals. *Proceedings of the Society of Water Treatment and Examination* 5 (1956), 120.
- [84] **X. Xu, X. Zhu**, Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process, *Chemosphere* 56, (2004) 889-894.
- [85] **C. L. Lai, S. H. Lin**, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng. J*, 95, 1-3, 2003, 205-211.
- [86] **C. Lu. Yang**, Electrochemical coagulation for oily water demulsification, *Sep. Purif. Technol*, 54 (2007) 388-395.
- [87] **F. E. Stuart**, Electronic principle of water purification. *J. New Engl. Wat. Wks Ass.* 60, (1946), 236.
- [88] **C. F Bonilla**, Possibilities of the electronic coagulator for water treatment, *Water and Sewage*, 3, (1947) 21-25.

- [89] **H. C. Miller, and W. Knipe**, Electrochemical treatment of Municipal Wastewater. *Final Report. U.S. Public Health Service, Division of Water Supply and Pollution Control*. Contract No. PH 86-62, (1963), 113.
- [90] **E. C Beck, A. O Giannini, et E. R. Ramirez**, Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Food. Technol.*, 28 (2), (1974) 18-22.
- [91] **S. P. Novikova, T. L. Shkorbatova, et E. Ya. Sokol**, Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation, *Soviet J. Water Chem. Technol.*, 4 (4), (1982) 82-87.
- [92] **T. Y. Pazento, T. I. Khalturina, A. F. Kolova, and I. S. Rubailo**, Electrocoagulation treatment of oil- containing wastewaters, *J. App. Chem. USSR*, 58 (11), (1985) 2383-2387.
- [93] **N. P. Gnusin, L. I. Zabolotskaya, et N. V. Vitul'skaya**, Effect of pH, electrical and hydrodynamic regimes on electrocoagulation treatment of solution containing Cd^{2+} , *Soviet J. Water Chem. Technol.*, 7 (4), (1985) 43-46.
- [94] **R. R. Renk**, Electrocoagulation of tar sand oil shale wastewaters, *Energy progress*, 8, (4) (1988) 205-208.
- [95] **F. Shen, X. Chen, P. Gao, and G. Chen**, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Scie*, 58, Pergamon, (2003) 987-993.
- [96] **J. C Donnini, J. Kan, J. Szykarczuk, T. A. Hassan, et K. L. Kar**, The Operating cost of electrocoagulation, *Canadian J. Chem. Eng.* 72, (1994) 1007-1012.
- [97] **S. H. Lin, C. T. Shyu, and M. C. Sun**, Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Wat. Res.* 32, 4, (1996) 1059-1066.
- [98] **N. Mameri, A. R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, et D. Bariou**, Defluoridation of septentrional sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Wat. Res.* 32 (5), (1998) 1604-1612.
- [99] **X. Chen, G. Chen, P. L. Yue**, Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 19 (2000) 65-76.
- [100] **O. Larue, E. Vorobiev, C. Vu, B. Durand**, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 177–192.

- [101] **Y. G Choi, H. S Kim, Y. H Park, S. H Jeong, D. H Son, Y. K Oh & I. T Yeom**, Improvement of the thickening and dewatering characteristics of activated sludge by electroflotation (EF). *Water sci. technol*, 52 (10/11), (2005) 219-226.
- [102] **R.G. Marcos, M.O.F. Santos, J.T. Goulart**, L.P.S.Z. Carmen, The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater, *Chemosphere* 64 (3) (2005) 393–399.
- [103] **M. Muthukumara, M. Thalamadai Karuppiah, G. Bhaskar Raju**, Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions, *Separ. Purif. Technol.* 55, 2 (2007), 198-205.
- [104] **N. C. Lockhart**, Electroosmotic dewatering of fine suspensions. *Recent Advances in Solid – Liquid Separation,*” H.S. Muralidhara (Ed.), Battelle Press, Columbus, USA, (1986) 242-274.
- [105] **C. Rochaix**, In : *Electrochimie : Thermodynamique - Cinétique. Nathan (Ed)*, (1996) 239.
- [106] **C. M. A. Brett, and O. Brett**, Electrochemisly Principes, Methods d Applications. *Mord University Press*, Oxford, Great Britain: (1993) 326-351.
- [107] **W. A. Prétorius, W.G. Johannes & G. G. Lempert**, Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement. *Wat. Res.* 17 (1991) 133-138.
- [108] **S. Rubach & I. F. Saur**, Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtr. Sep.* 34 (1997) 877-882.
- [109] **G. A. Ottewill & F. C. Wals**, Faraday’s laws revisited. In: *Education in chemistry.* (1995) 158-162.
- [110] **T. A. Kharlamova & L. T. Gorokhova**, Water treatment and demineralization technology: The use of electrocoagulation for the purification of phenol-containing effluents. *Sov. J. Water Chem. Technol.* 4 (1982) 157-158.
- [111] **O. Groterud & L. Smoczynski**, Phosphorus removal from water by means of elctrolysis. *Wat. Res.* 20 (1986) 667-669.
- [112] **R. Lewandowski**, L’elcoflot ou électro-coagulo-flottation (Procédé Epap-lewan). *La tribune du Cébédeau* 24 (1977) 351-363.
- [113] **V. I. Przhergorlinskii, A. I. Ivanishvili & V. D. Grebenyuk**, Dissolution of aluminium electrodes in the electrocoagulation treatment of water. *Sov. J. Water. Chem. Technol.* 9 (1987) 181-182.

- [114] **X. Chen, G. Chen & P. L. Yue**, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 858-863.
- [115] **T. Picard, G. Cathalifaud-Feuillade, M. Mazet. & C. Vandesteendam**, Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Envir. Monit.* 2 (2000) 77-80.
- [116] **F. Persin, M. Rumeau**, Le Traitement Electrochimique des Eaux et des Effluents, *Tribune de l'Eau* 3 (1989) 45-56.
- [117] **B. Tremillon**, Electrochimie Analytique et Réactions en solution, Tome 2, *Edition Masson*. Paris (1993).
- [118] **M. F. Pouet**, Traitement physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. Thèse de doctorat - Université de Montpellier (1994).
- [119] **J. P. F. Koren, et U. Syversen**, State of the art electroflocculation, *Filtr. Sep.* **32** (1995) 153- 156.
- [120] **S. E. Burns, S. Yiacomini, and C. Tsounis**, 1997. Microbubble generation for environmental and industrial separations. *Sep. purif. Techol.* 11 (1997) 221 -232.
- [121] **C.C. Ho, C.Y. Chan**, The application of lead dioxide-coated titanium anode in the electroflotation of palm oil mill effluent, *Water Res.* 20 (1986) 1523–1527.
- [122] **A. Y. Hosny**, Separation oil from oil-water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. *Filtration. Sep. J.*, 29 (5), (1992) 419-423.
- [123] **D. Gardais**, Les procédés électriques de traitement des rejets industriels. Dans: Environnement et Électricité. *Electra, Doppee Diffusion, Avoa*. France: (1990) 300-320.
- [124] **M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual**, Les Applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, *Edition Pluralis* (1980).
- [125] **N. K. Khosla, S. Venkatachalam, and P. Somasundaraq**, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 986-990.
- [126] **N. P. Brandon, and G. H. Kelsall**, Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes. *J. Appl. Electrochem.* 8 (1985) 475-484.
- [127] **D. R. Ketkar, R. Mallikaarjunan, & S. Venkatachalam**, Electroflotation of quartz fines. *Int. J. Miner. Process*, 31, (1991) 127-138.
- [128] **N. Ahmed and G. J. Jameson**, The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *Int. J. Miner. Process* 14: (1985) 195-215.

- [129] **A. Y Hosny, A.Y**, Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol*, 6, (1996) 9-17.
- [130] **A. Haba, and D. Szoplik**, Research on a possibility of using an electroflotation process for waste treatment from fish processing. *Environ. Prot. Eng.* 18 (1992) 19-27.
- [131] **T. Pasternak, and J. Piotrowski**, Possibilities of partial purification of dajt effluents. *Abstract of PrzegZad-Meczarski.* 31 (1982) 26-28.
- [132] **M.Y. Ibrahim, S.R. Mostafa, M.F.M. Fahmy, A.I. Hafez**, Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 3749-3762.
- [133] **L. Ben Mansour and S. Chalbi**, Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 577–581.
- [134] **N. Moulai-Mostefa, & M. Tir**, Reduction in the concentration of surfactants in an aqueous solution by electroflotation. *J. Environ. Eng. Sci.*, 1 (6), (2002) 427-431.
- [135] **A. Khelifa, S. Moulay, A.W. Naceur**, Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination* 181 (2005) 27-33.
- [136] **Z. D. Bakhchivanzh, and L.L. Safkonov**, Purification of effluents from wine industry plants using an electroflotation method. *Abstraa of Sadovdfvo Vinogradorstvo-i- Vinode lie-Mofuhii* 33 (1978) 31 -33.
- [137] **E. P. Okun, and B. M. Matov**, 1984. Investigation of the influence of wire cathode parameters on the purification efficiency of liquids by electroflotation. In: *Food. Hzhstrzes And The Environment-Wollo, Ed. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands: 69-74, (1984).*
- [138] **T. D. Kubritskaya, G. N, Sorokina, V. N. Marta, L. F. and V. Buzulyak**, 1988. Electro-notation equipment EFA-2 for la clarification of apple juice. *Abstract of Pishchevaya-Promyshlennost* 3 (1988) 20-21.
- [139] **M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke**, Electrocoagulation (EC)-science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29–41.
- [140] **D. C. Hopkins & J. J. Ducoste**, Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. *J. Colloid Int. Sci.* 264 (2003) 184-194.
- [141] **A. Amirtharajah**, Some theoretical views of filtration. *J. Am. Water Works Ass,* 146 (1988) 36-46.

- [142] **A. J. Rubin & H. Blocksidge**, Coagulation of the bacterium *Escherichia coli* by aluminium nitrate. *Environ. Sci. Technol.* 2 (1979) 358.
- [143] **J. G Ibanez, M. M Singh, & Z. Szafran**, Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: colour removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation, *J. Chem. Educ.*, 75(8), (1998) 1040-1041.
- [144] **J. C. Catonné**, Traitements de surface par voie humide : introduction. *Techniques de l'Ingénieur*, M 1428 (1996) 1-16.
- [145] **J-Q. Jiang, N. Graham, C. Andre, G. H. Kelsall & N. Brandon**, (2002). Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment. *Wat. Res.* 36 (2002) 4064-4078.
- [146] **J. Qu. & H. Liu**, Optimum conditions for Al 13 polymer formation in PACL preparation by electrolysis process. *Chemosphere* 55 (2004) 51-56.
- [147] **P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell**, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere* 59 (2005) 355–367.
- [148] **P. K. Holt, G. W. Barton, M. Wark, C. A. Mitchell**, A Quantitative Comparison between Chemical Dosing and Electrocoagulation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 233-248.
- [149] **M. Pourbaix**, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, *Gauthier-Villars*, Paris, 168-175 (1963).
- [150] **J. Miquel**, L'épuration électrolytique des eaux résiduaires industrielles. *Technique Moderne* 1 (1977) 31-33.
- [151] **G. Poteaux**, Epuration des eaux résiduaires par électrolyse. *Technique Moderne*, 70, 1, pp. 42-44 (1978).
- [152] **V. E. Cenkin and A. Belevtsev**, Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent. Wat. Treat. J.* 7 (1985) 243-247.
- [153] **M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu**, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 163–178.
- [154] **O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu**, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62 (2006) 181–187.
- [155] **S.H. Lin, C.F. Peng**, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Wat. Res.* 28 (1994) 277–282.

- [156] **J.S. Do, M.L. Chen**, Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 785–790.
- [157] **A.Gurses, M.Yalcin, C. Dogar**, Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manag.* 22 (2002) 491–499.
- [158] **U.B. Ogutveren, N. Gonen, A.S.Koparal**, Removal of dye stuffs from waste water: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, *J. Environ. Sci. Health A* 27 (1992) 1237–1247.
- [159] **U.B. Ogutveren, S. Koparal**, Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment. *J. Environ. Sci. Health.* A32 (1997) 2507-2520.
- [160] **P. Canizares, F. Martinez, J. Lobato, M A. Rodrigo**, Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques, *J. Hazard. Mater* 145 (2007) 233–240.
- [161] **H. Inan, A. Dimogio, H. Simsek**, Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 23–31.
- [162] **J. Ge, J. Qu, P. Lei, H. Liu**, New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, *Sep. Purif. Technol* 36 (2004) 33–39.
- [163] **J.R. Parga, D.L. Cocke, J.L. Valenzuela, J.A. Gomes, M. Kesmez, G. Irwin, H. Moreno, M. Weir**, Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México, *J. Hazard. Mater. B* 124 (2005) 247–254.
- [164] **P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan**, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere* 55 (9) (2004) 1245–1252.
- [165] **N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied**, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater. B* 112 (2004) 207–213.
- [166] **N. S. Abuzaid, A. A. Bukhari, and Al-Hamouz**, Ground Water Coagulation Using Soluble Stainless Steel Electrodes, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 325-333.
- [167] **M.F. Pouet, A. Grasmick**, Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Technol.* 31 (1995) 275–281.
- [168] **P. Canizares, F. Martinez, M. Carmona, J. Lobato, M. A. Rodrigo**, Continuous Electrocoagulation of Synthetic Colloid-Polluted Wastes, *American. Chem. Soc.* 44 (2005) 8171-8177.

- [169] **M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique**, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation. Experimental investigations and an interpretation model, *Chem. Eng. Sci*, 61 (2006) 3602 - 3609.
- [170] **P. Schimmerling, J-C. Sisson, A. Zaidi**, Pratique des Plans d'Expériences, *Tec et Doc, Lavoisier*, Paris, (1998).
- [171] **D. Benoist, Y. Tourbier, S. Tourbier**, Plans d'Expériences : Construction et Analyse, *Tec et Doc, Lavoisier*, Paris (1994).
- [172] **J. Goupey**, Plans d'Expériences pour Surface de Réponse, *Edition Dunod*, Paris, (1999).
- [173] **G. Taguchi & Y. Wu**, Introduction to off-line quality control, Central Japan Quality Control Association, 1985.
- [174] **V. V. Fedorov**, Theory of optimal experiment, Academic Press, New York, 1972.
- [175] **G. E. P. Box, W. G. Hunter, et J. S. Hunter**, Statistic for Experimenters, *John Wiley & Sons*, New York, 1978.
- [176] **F. Louvet & L. Delplanque**, Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, Expérimentique, 2005.
- [177] **J. N. Baléo, B. Bourges, Ph. Courcoux, C. Faur-Brasquet et P. Cloirec**, Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques, *Editions TEC & DOC, Lavoisier*, Paris (2003).
- [178] **J. Goupy**, La méthode des plans d'expériences, *Editions Dunod*, Paris 1998.
- [179] **R. Myers & D. Montgomery**, Response Surface Methodology, Process and product Optimization Using Designed Experiments, *Wiley*, 1995.
- [180] **A. Khuri et J. Cornell**, Response Surface, Designs and Analyses, *Marcel Dekker*, Second Edition, 1996.
- [181] **Y. Dodge et V. Rousson**, Analyse de régression appliquée, *Editions Dunod*, Paris, 2004.
- [182] **A. A. Al Shamrani, A. James, H. Xiao**, Separation of oil from water by dissolved air flotation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 209 (2002) 15-26.
- [183] **A. A. Al Shamrani, A. James, H. Xiao**, Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation, *Wat. Res.* 36 (2002) 1503-1412.
- [184] **L. C. Chiang, J-E. Chang. & T-C. Wen**, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Wat. Res.* 29 (1995) 671-678.

- [185] **M. Franceschi, A. Girou, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes**, Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, *Wat. Res.* 36 (2002) 3561-3572.
- [186] **A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine**, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chem. Eng. Proc.* 44 (2005) 461-470.
- [187] **O.J. Murphy, S. Srinivasan, and B.E. Conway**, *Electrochemistry in transition: From the 20th to the 21st century*, Plenum, New York, 21–37 (1992).
- [188] **H. Bergmann, A. Rittel, T. Iourtchouk, K. Schoeps, K. Bouzek**, Electrochemical treatment of cooling lubricants, *Chem. Eng. Proc.* 42 (2003) 105–119.
- [189] **M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke**, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 199–210.
- [190] **M. Khemis, G. Tanguy, J.P. Leclerc, G. Valentin, F. Lapicque**, Electrocoagulation for treatment of oil suspensions: relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal, *Process Safe. Environ. Prot.* 82 (2004) 1–8.
- [191] **M. Carmona, M. Khemis, J. Pierre Leclerc, F. Lapicque**, A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1237–1246.
- [192] **P. Rajinder**, Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions a state of the art review, *Colloids. Surf. A:* 84 (1994) 141-193.
- [193] **X.Chen, G. Chen, P.L. Yue**, Novel electrode system for electroflotation wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 778-783.
- [194] **L. Sanchez-Calvo, J.-P. Leclerc, G. Tanguy, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan, F. Lapicque**, An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environ. Prog.* 22 (2003) 57–65.
- [195] **L.M. Balmer, et A. W. Foulds**, Electroflocculation/electroflotation for the removal of oil from oil-in-water emulsions, *Filtr. Sep.* 23 (1986) 366-372.
- [196] **M.S. Phadke**, Quality Engineering Using Robust Design, *Prentice Hall*, New Jersey, 1989.

- [197] **R.C.G. Oliveira, G. Gonzalez, J.F. Oliveira**, Interfacial Studies on Dissolved Gaz Flotation of Oil Droplets for Water Purification. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 154 (1999) 127-135.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	<i>Double couche électrique</i>	09
Figure I.2 :	<i>Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule.</i>	10
Figure I.3 :	<i>Différents types d'émulsions</i>	12
Figure I.4 :	<i>Energie potentielle d'interaction entre deux particules colloïdales en fonction de leur distance</i>	14
Figure I.5 :	<i>Phénomènes d'instabilité des émulsions</i>	16
Figure I.6 :	<i>Phénomène de Coagulation-Floculation</i>	19
Figure I.7 :	<i>Mécanisme de coagulation par adsorption de polyélectrolytes, (a) coagulation par neutralisation de charges, (b) coagulation par pontage</i>	21
Figure I.8 :	<i>Mécanisme de désémulsification des émulsions huile/eau par un champ électrique externe</i>	31
Figure II.1 :	<i>Réacteur simple d'électrolyse</i>	37
Figure II.2 :	<i>Mécanisme réactionnel d'une réaction électrochimique</i>	39
Figure II.3 :	<i>Evolution de la tension entre les électrodes dans une cellule électrochimique</i>	41
Figure II.4 :	<i>Schéma du principe du processus d'électrocoagulation-flottation</i>	51
Figure II.5 :	<i>Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium d'après Amirtharajah</i>	53
Figure II.6 :	<i>Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires</i>	55
Figure II.7 :	<i>Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Pourbaix, 1963)</i>	57
Figure II.8 :	<i>Les différents modes de connections électriques pour une cellule d'électrocoagulation et les circuits électriques associés</i>	62
Figure III.1 :	<i>Disposition des points expérimentaux dans le domaine expérimental</i>	70
Figure IV.1 :	<i>Propriétés rhéologiques du fluide de coupe Tasfalout 22/B</i>	80
Figure IV.2 :	<i>Turbidité et DCO initiales des émulsions d'huile de coupe à plusieurs</i>	

	concentrations d'huile	82
Figure IV.3 :	Conductivité électrique initiales des émulsions d'huile de coupe à plusieurs concentrations d'huile	82
Figure IV.4 :	Image microscopique d'une émulsion huile-eau à 5% massique	83
Figure IV.5 :	Distribution du potentiel Zéta d'une émulsion d'huile de coupe	83
Figure IV.6 :	Dispositif expérimental d'électro-flottation	86
Figure IV.7 :	Dispositif expérimental de floculation-électroflottation	87
Figure IV.8 :	Dispositif expérimental d'électrocoagulation	88
Figure V.1 :	Evolution de la turbidité d'une émulsion H/E (1% vol) en fonction du temps pour différentes densité de courant ; $C_e = 5 \text{ g/l}$; pH= 6-8	92
Figure V.2 :	Evolution du taux d'élimination d'huile en fonction de la densité de courant pour une émulsion H/E (1% vol); $C_e = 5 \text{ g/l}$; pH= 6-8	93
Figure V.3 :	Evolution du pH de l'émulsion en fonction du temps pour différentes concentrations en huile; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$	94
Figure V.4 :	Evolution de la turbidité en fonction du temps pour différentes valeurs du pH ; $C_h = 1\% \text{ vol}$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$	95
Figure V.5 :	Evolution du taux d'élimination en fonction du temps pour différentes valeurs du pH ; $C_h = 1\% \text{ vol}$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$	96
Figure V.6 :	Evolution de la turbidité en fonction du temps pour différentes concentrations d'additifs (Na_2SO_4) $C_h = 1\% \text{ vol}$; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; pH = 6-8	97
Figure V.7 :	Evolution du taux d'élimination d'huile en fonction de la concentration de Na_2SO_4 pour une émulsion H/E (1% vol) ; $i = 11.1 \text{ mA/cm}$; pH = 6-8	98
Figure V.8 :	Evolution du taux d'élimination d'huile d'une émulsion H/E en fonction du temps pour différentes concentrations en huile ; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; pH= 6-8	99
Figure V.9 :	Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en huile pour une émulsion H/E; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; pH = 6-8	100
Figure V.10 :	Evolution de l'efficacité d'élimination en fonction du temps pour une émulsion H/E 1% massique; $i = 11.1 \text{ mA/cm}^2$; $C_e = 5 \text{ g/l}$; pH = 6-8	101

Figure VI.1 :	<i>Effet propre des facteurs opératoires sur les réponses du système : a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité</i>	108
Figure VI.2 :	<i>Effet principal de la densité de courant sur la réponse du système: a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité</i>	109
Figure VI.3 :	<i>Effet principal du pH initial sur la réponse du système: a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité</i>	110
Figure VI.4 :	<i>Effet principal du temps d'électroflottation sur la réponse du système: a) Turbidité; b) D.C.O ; c) Conductivité</i>	111
Figure VI.5	<i>Courbes d'iso-réponses de turbidité, DCO et de conductivité en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse, pH= 7, $C_e = 4\text{g/l}$, $C_p = 5,5\text{ mg/l}$</i>	112
Figure VI.6 :	<i>Effet de la dose de polyacrylamide et la densité de courant sur la DCO d'une émulsion d'huile de coupe (4%); pH 6-8, $t_e = 95\text{ min}$</i>	114
Figure VI.7 :	<i>Effet de la dose de sulfate de ferrique sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); pH =6-8, $i = 11.5\text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95\text{ min}$</i>	115
Figure VI.8 :	<i>Effet de la dose de sulfate d'Aluminium sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); pH =6-8, $i = 11.5\text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95\text{ min}$</i>	116
Figure VI.9 :	<i>Effet de la dose de coagulant sur l'efficacité de traitement d'une émulsion d'huile de coupe (4%); pH =6-8, $i = 11.5\text{ mA/cm}^2$; $t_e = 95\text{ min}$</i>	117
Figure VII.1 :	<i>Evolution et effet du pH initial d'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe ; $C_0 = 5\%$; $i = 20\text{ mA/cm}^2$; $t_{EC} = 30\text{ min}$; $T = 20-22^\circ\text{C}$; Electrode en Al</i>	123
Figure VII.2 :	<i>Evolution et effet du pH initial d'électrocoagulation d'une émulsion d'huile de coupe ; $C_0 = 5\%$; $i = 20\text{ mA/cm}^2$; $t_{EC} = 30\text{ min}$; $T = 20-22^\circ\text{C}$; Electrode en Fe</i>	124
Figure VII.3 :	<i>Effet de la densité du courant sur la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $t_{EC} = 30\text{ min}$; pH=6-7 ; $T = 20-22^\circ\text{C}$</i>	125
Figure VII.4 :	<i>Effet de la densité du courant sur la DCO de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $t_{EC} = 30\text{ min}$; pH=6-7 ; $T = 20-22^\circ\text{C}$</i>	126
Figure VII.5 :	<i>Effet du temps de l'électrocoagulation sur la turbidité et la DCO de l'émulsion d'huile de coupe $C_0 = 5\%$; $i = 20\text{ mA/cm}^2$; pH=6-7 ; $T = 20-22^\circ\text{C}$</i>	126

Figure VII.6 :	<i>Variation de l'énergie consommée avec la densité de courant et le temps d'EC. $C_0= 5\%$; $pH=6-7$; $T = 20-22^\circ C$</i>	128
Figure VII.7 :	<i>Effet de la densité du courant sur l'énergie consommée de l'EC de l'émulsion d'huile de coupe $C_0= 5\%$; $t_{EC} = 30$ min ; $pH=6-7$; $T = 20-22^\circ C$</i>	128
Figure VII.8:	<i>Effet de la charge électrique sur la concentration de coagulant (Al^{3+}, Fe^{2+}) ; $C_0= 5\%$; $t_{EC} = 30$ min ; $pH=6-7$; $T = 20-22^\circ C$</i>	130
Figure VII.9 :	<i>Effet du matériau d'électrode sur l'efficacité du traitement de l'EC de l'émulsion d'huile de coupe. $C_0= 5\%$; $i=20$ mA/cm²; $t_{EC} = 30$ min ; $pH=6-7$; $T = 20-22^\circ C$</i>	132
Figure VII.10 :	<i>Images microscopiques d'émulsion d'huile en eau obtenues par microscopie optique : (a)Emulsion H/E (5 % en masse) ; (b) Étape de déstabilisation ; (c)Étape d'agrégation ; (d) floculation en aluminium ; (e) floculation en fer ;(f) Emulsion H/E après traitement par l'EC</i>	133
Figure VII.11 :	<i>Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité)</i>	138
Figure VII.12 :	<i>Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la DCO).</i>	139
Figure VII.13 :	<i>Diagramme des résidus de l'abattement de la turbidité</i>	140
Figure VII.14 :	<i>Diagramme des résidus de l'abattement de la DCO</i>	140
Figure VII.15 :	<i>: Courbe de surface de réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du pH et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, $X_3 = 30$ min</i>	144
Figure VII.16 :	<i>: Courbe de surface de réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du temps d'électrocoagulation et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, pH 6-7</i>	145
Figure VII.17 :	<i>Courbe iso-réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO(b) de l'émulsion en fonction du pH et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, $X_3 = 30$ min</i>	146
Figure VII.18 :	<i>Courbe iso-réponse de l'abattement de la turbidité (a) et de la DCO (b) de l'émulsion en fonction du temps d'électrocoagulation et la densité de courant, $C_0 = 5 \%$, pH 6-7</i>	146
Figure VII.19 :	<i>Abattement de la turbidité dans le traitement d'émulsions d'huile de coupe par électroflottation, floculation électroflottation et électrocoagulation</i>	150
Figure VII.20 :	<i>Abattement de la DCO dans le traitement d'émulsions d'huile de coupe par électroflottation, floculation-électroflottation et électrocoagulation</i>	151

Figure VII.21 : Consommation énergétique au cours du traitement d'une émulsion H/E 5% massique par électroflottation, floculation-électroflottation et électrocoagulation	152
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principaux types de traitements des émulsions huile/eau	27
Tableau II.1 : Historique des applications du procédé électrochimique	36
Tableau III.1 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet à deux facteurs	71
Tableau III.2 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel fractionnaire à deux facteurs	72
Tableau III.3 : ANOVA : analyse de régression	77
Tableau IV.1 : Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés	79
Tableau IV.2 : Caractéristiques des émulsions préparées	81
Tableau VI.1 : Variables indépendants et leurs niveaux	105
Tableau VI.2 : 1 ^{ère} matrice d'expériences de floculation-électroflottation	105
Tableau VI.3 : 2 ^{ème} Matrice d'expériences de floculation-électroflottation	106
Tableau VI.4 : Réponses expérimentales en fonction de la concentration en sulfate de fer et d'aluminium	114
Tableau VII.1 : Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental	134
Tableau VII.2 : Matrice d'expériences, (électrodes en aluminium)	136
Tableau VII.3 : Effets des facteurs et des interactions sur les trois réponses pour le plan d'étude des effets	137
Tableau VII.4 : ANOVA : analyse de régression (Abattement de la turbidité et de la DCO)	141
Tableau VII.5 : ANOVA : analyse des coefficients du modèle, (abattement de la turbidité et de la DCO)	142
Tableau VII.6 : Valeurs optimales des variables opératoires	147
Tableau VII.7 : Efficacités de traitement d'émulsion d'huile de coupe 5% massique par les trois processus électrochimiques (EF, FEF, EC)	149