

ABSTRACT

Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have been receiving recognition to efficiently eliminate organics, especially micropollutants, in wastewater owing to continuous production of potent, quasi non-selective hydroxyl radicals *in situ*. The more recent application of thin-film reactor within the framework of EAOPs has spurred the capability to treat wastewater whereby mass transport and redox reactions are intensified. It comes with huge cut in total operational expense owing to significant drop in internal cell resistance. Nonetheless, EAOPs are still prone to electrode fouling due to the occurrence of local alkalization on cathode surface. The issue worsens while operating at industrial scale where the electrochemical cells are operated in continuous mode. Once the cathode is totally passivated by the scaling, the EAOPs efficacy is undoubtedly compromised. Polarity reversal has been a common practice in industries to periodically redissolve the deposition. Both cathode and anode materials need to be stable against corrosion/burning during the oxidation period, consequently the cathode material is often expensive. Therefore, in quest for limiting or even avoiding the polarity reversal, the objective of this thesis was to identify the optimal operating conditions by which minimal electro-precipitation was formed during an electro-oxidation of effluent to maximize the process efficacy. Decisive parameters on the kinetics of electro-precipitation were scrutinized, i.e., the applied current density (j_{app}), the interelectrode distance (d_{elec}), the matrix of effluent to be treated and the cathode material.

Under the operating conditions applied, only $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ and $Ca_3(PO_4)_2$ precipitates were present. Other deposits were not thermodynamically favorable. $Mg(OH)_2$ precipitation was highly dependent on j_{app} whilst $CaCO_3$ and $Ca_3(PO_4)_2$ easily occurred even at low applied current. Then, more scaling was observed in submillimetric range due to the involvement of more vigorous concomitant hydrogen gas evolution in macrometric setup. A mathematical model was proposed to predict electro-precipitation at varying d_{elec} , which account for scaling detachment due to the involvement of gas activity. The model would better allow estimating the rate of mineral scaling and could as well optimize the polarity reversal frequency. When the comparison was made with real wastewater, more electro-precipitation occurred due to co-precipitation of dissolved organics and inhibiting effect of sulfate in simulated effluent. When higher j_{app} was adopted, more organic mineralization, higher target pharmaceutical (tylosin) degradation and less mineral scaling were noticed. This was at the expense of higher power consumption and significantly higher release of undesirable byproducts. Finally, the use of porous carbonaceous cathodes only yielded in more electro-precipitation.

In perspective, the use of porous cathode in conjunction with micrometric d_{elec} would benefit from efficient electro-precipitation for value-added non-conducting mineral resources recovery. It could be implemented alongside EAOP to achieve simultaneous pollutant degradation and resource recovery in a single operation.

RÉSUMÉ

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancés (PEOAs) sont de plus en plus reconnus pour éliminer efficacement les polluants organiques, y compris les micropolluants, dans les eaux usées. Les radicaux hydroxyles en tant qu'oxydants puissants et très peu sélectifs y sont générés *in situ* et en continu. L'application plus récente de réacteurs à couche mince dans le cadre des PEOAs a permis d'améliorer l'efficacité de traitement d'effluents aqueux, suite à l'intensification du transport de matière et des cinétiques de réactions d'oxydoréduction. A cela s'ajoute une baisse des coûts opérationnels grâce à la réduction significative de la résistance interne des cellules. Néanmoins, les PEOAs restent susceptibles à l'encrassement dû à l'alcalinisation locale sur la surface de la cathode. La problématique s'aggrave lors du fonctionnement à plus grande échelle, où les cellules s'opèrent en mode continu. Or, une fois que la cathode est complètement passivée par les dépôts minéraux, l'efficacité de l'oxydation devrait être compromise. En pratique, l'inversion de polarité est souvent plébiscitée en électrolyse industrielle pour redissoudre périodiquement les précipités. Par conséquent, les matériaux de cathode et d'anode doivent être stables contre la corrosion/l'incinération durant la période d'oxydation, et cela implique l'utilisation de matériaux de cathode coûteux. Afin de limiter, voire d'éviter cette inversion de polarité, l'objectif principal de cette thèse a été d'identifier les conditions opératoires optimales pour lesquelles l'entartrage soit minimal et la durée d'efficacité d'oxydation anodique maximale. Les paramètres impactant la cinétique d'électro-précipitation ont été examinés, tels que la densité de courant appliquée (j_{app}), la distance interélectrode (d_{elec}), la matrice de l'effluent à traiter et le matériau de cathode.

Dans les conditions de fonctionnement appliquées, seuls les précipités de $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ et $Ca_3(PO_4)_2$ étaient présents, les autres n'étant pas thermodynamiquement favorisés. L'électro-précipitation de $Mg(OH)_2$ dépendait fortement de j_{app} tandis que les précipités de $CaCO_3$ et de $Ca_3(PO_4)_2$ se produisaient facilement, même à faible courant. De plus, un dépôt plus important a été observé dans la condition microfluidique due à l'évolution concomitante plus vigoureuse de l'hydrogène gazeux dans la configuration millimétrique. Un modèle mathématique a été proposé pour prédire l'électro-précipitation aux différentes d_{elec} , en tenant compte du détachement des précipités lié à cette évolution de gaz. Ce modèle devrait permettre à l'avenir de pouvoir mieux estimer les rendements d'électro-précipitation tout en optimisant la fréquence d'inversion de polarité. De surcroît, lorsque la comparaison a été faite en utilisant des eaux usées traitées municipales, plus d'encrassement s'est produit avec la matrice réelle, en raison de la co-précipitation des matières organiques dissoutes et de l'effet inhibiteur du sulfate dans l'effluent simulé. Lorsque qu'une j_{app} élevée a été adoptée, les cinétiques de dégradation et de minéralisation du polluant pharmaceutique ciblé (tylosin) ont été augmentées et la quantité de dépôt cathodique diminuée. Cependant, cela s'est accompagné d'une consommation énergétique significativement plus élevée et d'un relargage de sous-produits indésirables plus conséquent auquel il faudra remédier dans le futur. Enfin, l'utilisation de cathodes plus poreuses n'a fait qu'accroître le phénomène d'électro-précipitation.

En perspective, la porosité élevée de la cathode accompagnée d'une faible d_{elec} semblent être des conditions importantes dans un objectif de récupération cathodique optimale de minéraux non conducteurs à haute valeur ajoutée. Cette électro-précipitation pourrait se réaliser en complément des PEOAs qui permettraient d'éliminer en parallèle les composés organiques dans l'effluent.