DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH

SALAH BOUBNIDER UNIVERSITY, CONSTANTINE 03

FACULTY OF PROCESS ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ordre N° :… … …

Series :… … … …

# Thesis

PRESENTED FOR THE OBTAINING OF THE MASTER'S DEGREE IN PROCESS ENGINEERING

**OPTION:** ENVIRONMENTAL PROCESS ENGINEERING

# Application of an AOP process solar UV/NaOCl as tertiary phase to biologically treated wastewater

Presented by:

BOULEFEKHAD Mouhamed chihab eddine.

BARECHE Ahlem.

Dirigé par :

Pr. BOUHELASSA Mouhamed.

Academic year

2024-2025

Session: June

# Table of Contents

General introduction ……..1

## Chapter I: Bibliographic review

1. Introduction..... 8

2. water pollution: ..... 9

2.1. definition: ..... 9

2.2. types of water pollution: ..... 9

2.2.1 chemical pollution:..... 9

2.2.2 Organic pollution: ..... 9

2.3. Sources of wastewater: ..... 9

2.3.1 Domestic wastewater: ..... 10

2.3.2 Industrial wastewater: ..... 10

2.3.3 Agricultural runoff: ..... 10

2.3.4 Rainwater runoff: ..... 10

2.4. Pollution impact: ..... 10

2.4.1 On environment: ..... 10

2.4.2 On human health: .....11

3. Stages of wastewater treatment:.....11

3.1. Preliminary treatment: .....11

3.1.1 screening: .....11

3.1.2 Grit Removal:..... 12

3.1.3 Flow Equalization: ..... 12

3.2. Primary treatment: ..... 12

3.2.1 Sedimentation Tanks (or Primary Clarifiers): ..... 12

3.2.2 Skimming: 12
3.3. Secondary treatment: 12
3.3.1 Activated Sludge Process: 13
3.3.2 Trickling Filters: 13
3.4. Tertiary treatment: 13
3.4.1 Filtration: 13
3.4.2 Nutrient Removal: 13
3.4.3 Disinfection: 14
3.5. Sludge treatment: 14
3.5.1 Thickening: 14
3.5.2 Digestion: 14
3.5.3 Dewatering: 14
3.5.4 Final Disposal or Reuse: 14
4. Importance of tertiary treatment: 15
5. Types of tertiary treatment: 15
5.1. physical process 15
5.2. chemical process: 16
5.3. Applications of tertiary treatment: 16
6. Common tertiary treatment methods: 17
6.1. Filtration 17
6.2. Nutrient Removal 17
6.3. Disinfection 18
6.4. Advanced Oxidation Processes (AOPs): 18
7. Importance and applications of advanced oxidation process (AOPs): 19
8. Mechanism of advanced oxidation process (AOPs): 20

9. Advantages of advanced oxidation process: ..... 22
10. limitations of advanced oxidation process (AOPs): ..... 22
11. Common methods of AOP: ..... 24
11.1. Fenton and photo-Fenton process: ..... 24
11.1.1 Fenton Process: ..... 24
11.1.2 Photo-Fenton Process: ..... 24
11.2. UV/H2O2 process: ..... 25
11.2.1 Mechanism: ..... 25
11.2.2 Process considerations: ..... 25
11.3. Ozone-based AOPs: ..... 25
11.3.1 Ozone ($O_3$): ..... 25
11.3.2 $O_3/H_2O_2$ (Peroxone): ..... 25
11.3.3 $O_3$/UV: ..... 25
11.3.4 Enhancements: ..... 26
11.4. Electrochemical AOPs: ..... 26
11.4.1 Electro-Fenton: ..... 26
11.4.2 Direct electro-oxidation: ..... 26
12. Solar UV/Chlorine as effective advanced oxidation process: ..... 27
12.1. Formation of radical species: ..... 28
12.2. advantages of solar UV/Chlorine process: ..... 29
12.3. The influence of parameter on solar UV/Chlorine system: ..... 30
12.3.1 Influence of PH: ..... 30
12.3.2 Influence of organic matter: ..... 30
12.4. Limitation of solar UV/Chlorine system: ..... 31
13. Conclusion ..... 31

# Chapter II: Experimental procedure

1. Introduction:..... 36
2. Material and reagents:..... 37
2.1. Material:..... 37
2.2. Reagents:..... 37
3. Equipment and working methodology:..... 38
3.1. experimental setup:..... 38
4. Analysis :..... 39
4.1. TOC:..... 39
4.2. Absorbance:..... 40
4.3. Chemical oxygen demand COD :..... 40
4.4. Biological oxygen demand (BOD5):..... 41
4.5. PH value:..... 42
4.6. Turbidity:..... 43
4.7. Conductivity:..... 43
5. Experimental methodology of solar UV/Chlorinesystem:..... 44

# Chapter III: Results and discussion

1. introduction..... 49
2. Impact of key parameters on solar UV/Chlorine system:..... 49
2.1. Influence of the presence and absence of oxidant and/or solar irradiation:..... 49
2.2. Influence of pH:..... 51
2.3. Influence of oxidant concentration:..... 54
2.4. Influence of initial Total Organic Carbon (TOC) concentration..... 56
2.5. Conclusion..... 60

# General conclusion

General conclusion ..... 63

## Abstract :

This study focuses on optimizing a solar-driven Advanced Oxidation Process (AOP) using sodium hypochlorite (NaOCl) for the tertiary treatment of biologically treated wastewater. The aim was to assess how key parameters sunlight exposure, pH level, NaOCl concentration, and the initial Total Organic Carbon (TOC) load influence the process efficiency.

The results clearly demonstrate a synergistic effect when sunlight and NaOCl are combined, achieving around 40% TOC removal in just 30 minutes, compared to minimal degradation when either component was used alone. Among the tested pH values, acidic conditions (pH 3) produced the highest removal efficiency around 65.6%, confirming that the photolysis of NaOCl species under low pH significantly enhances radical formation. The study also shows that increasing the oxidant concentration improves TOC removal, with optimal performance observed at 1000 µM NaOCl (removal around 72.22%). Under optimized conditions acidic pH, 1000 µM NaOCl, and solar irradiation the system achieved impressive TOC reductions even at high initial concentrations. At 98 ppm, up to 82.96% of TOC was eliminated, highlighting the process's effecacy across a range of pollutant loads. Additional improvements were observed in other water quality parameters, including COD, $BOD_5$, turbidity, and conductivity, suggesting the treated water meets quality standards for restricted reuse.

Overall, the solar UV/Chlorine AOP proves to be a highly effective, low-cost, economic, and sustainable treatment solution, especially suitable for sun-rich regions seeking to enhance wastewater reuse and environmental protection.



## Keywords:

Advanced Oxidation Process (AOP), Solar UV/chlorine , Sodium Hypochlorite (NaOCl), Tertiary Wastewater Treatment, Photolysis, Water Reuse.

## Résumé :

Cette étude porte sur l'optimisation d'un procédé d'oxydation avancée (POA) solaire utilisant de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) pour le traitement tertiaire des eaux usées traitées biologiquement. L'objectif était d'évaluer l'influence des paramètres clés suivants : l'exposition au soleil, le pH, la concentration en NaOCl et la charge initiale en carbone organique total (COT) sur l'efficacité du procédé.

Les résultats démontrent clairement un effet synergique lorsque la lumière solaire et le NaOCl sont combinés, permettant d'éliminer environ 40 % du COT en seulement 30 minutes, contre une dégradation minimale lorsque l'un ou l'autre composant est utilisé seul. Parmi les valeurs de pH testées, les conditions acides (pH 3) ont produit l'efficacité d'élimination la plus élevée, autour de 65,6 %, confirmant que la photolyse des espèces NaOCl à faible pH favorise significativement la formation de radicaux. L'étude montre également qu'une augmentation de la concentration en oxydant améliore l'élimination du COT, avec une performance optimale observée à 1 000 µM de NaOCl (élimination d'environ 72,22 %). Dans des conditions optimisées de pH acide, de NaOCl 1 000 µM et d'irradiation solaire, le système a permis d'obtenir des réductions impressionnantes du COT, même à des concentrations initiales élevées. À 98 ppm, jusqu'à 82,96 % du COT a été éliminé, ce qui témoigne de l'efficacité du procédé sur une large gamme de charges polluantes. D'autres améliorations ont été observées sur d'autres paramètres de qualité de l'eau, notamment la DCO, la $DBO_5$, la turbidité et la conductivité, suggérant que l'eau traitée répond aux normes de qualité pour une réutilisation restreinte.

Dans l'ensemble, le POA solaire UV/Chlore s'avère une solution de traitement hautement efficace, économique, économique et durable, particulièrement adaptée aux régions ensoleillées qui cherchent à améliorer la réutilisation des eaux usées et la protection de l'environnement.



## Mots-clés :

Procédé d'oxydation avancé (POA), UV solaire/chlore, hypochlorite de sodium (NaOCl), traitement tertiaire des eaux usées, photolyse, réutilisation de l'eau.

## ملخص:

تركز هذه الدراسة على تحسين عملية الأكسدة المتقدمة (AOP) التي تعمل بالطاقة الشمسية باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl)للمعالجة الثلاثية لمياه الصرف الصحي المعالجة بيولوجيًا. كان الهدف هو تقييم كيفية تأثير المعلمات الرئيسية وهي التعرض لأشعة الشمس ومستوى الرقم الهيدروجيني وتركيز هيبوكلوريت الصوديوم والحمل الأولي للكربون العضوي الكلي (TOC)على كفاءة العملية. تُظهر النتائج بوضوح تأثيرًا تآزريًا عند الجمع بين ضوء الشمس وNaOCl، مما يحقق إزالة حوالي 40٪ من الكربون العضوي الكلي في 30 دقيقة فقط، مقارنةً بالتدهور الضئيل عند استخدام أي من المكونين بمفرده. من بين قيم الرقم الهيدروجيني المختبرة، أنتجت الظروف الحمضية (الرقم الهيدروجيني 3) أعلى كفاءة إزالة حوالي 65.6٪، مما يؤكد أن التحلل الضوئي لأنواع NaOCl تحت درجة حموضة منخفضة يعزز بشكل كبير من تكوين الجذور الحرة. تُظهر الدراسة أيضًا أن زيادة تركيز المؤكسد يحسن إزالة الكربون العضوي الكلي، مع ملاحظة الأداء الأمثل عند 1000 ميكرومولار من NaOCl (إزالة حوالي 72.22٪). في ظل ظروف مُحسّنة، مثل درجة الحموضة الحمضية، و1000 ميكرومولار من كلوريد الصوديوم، والتعرض لأشعة الشمس، حقق النظام انخفاضًا ملحوظًا في الكربون العضوي الكلي (TOC) حتى في التركيزات الأولية العالية. عند تركيز 98 جزءًا في المليون، تم التخلص من ما يصل إلى 82.96% من الكربون العضوي الكلي، مما يُبرز فعالية العملية في مواجهة مجموعة من أحمال الملوثات. ولوحظت تحسينات إضافية في معايير جودة المياه الأخرى، بما في ذلك الطلب الكيميائي للأكسجين (COD)، والطلب البيولوجي البيوكيميائي(وBOD) ، والعكارة، والتوصيل، مما يُشير إلى أن المياه المُعالجة تُلبي معايير الجودة لإعادة الاستخدام المُقيد.

بشكل عام، يُثبت نظام المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية/الكلور الشمسية أنه حل معالجة فعال للغاية، ومنخفض التكلفة، واقتصادي، ومستدام، وهو مناسب بشكل خاص للمناطق الغنية بأشعة الشمس التي تسعى إلى تعزيز إعادة استخدام مياه الصرف الصحي وحماية البيئة.



## الكلمات المفتاحية:

عملية الأكسدة المتقدمة(AOP) ، الأشعة فوق البنفسجية الشمسية/الكلور، هيبوكلوريت الصوديوم(NaOCl) ، معالجة مياه الصرف الصحي الثلاثية، التحلل الضوئي، إعادة استخدام المياه.