



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie Pharmaceutique

**ETUDE DE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE CET PAR
ELECTROCOAGULATION ET LA FAISABILITE DE
LEURS BIODEGRADATION**

THESE

**Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat Troisième Cycle
en Génie Pharmaceutique**

Par

Amel RABAHI

Année Universitaire

2019-2020



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie Pharmaceutique

N° de série :

N° d'ordre :

**ETUDE DE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE CET PAR
ELECTROCOAGULATION ET LA FAISABILITE DE
LEURS BIODEGRADATION**

THESE

**Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat Troisième Cycle
en Génie Pharmaceutique**

Par

Amel RABAHI

Devant le Jury composé de :

Abdeslam Hassen MENIAI	Président	Professeur	Université Constantine 3
Sihem ARRIS	Rapporteur	MCA	Université Constantine 3
Mossaab BENCHEIKH-LEHOCINE	Examineur	Professeur	Université Constantine 3
Nadra DEBBACHE	Examineur	Professeur	Université Constantine 1
Razika ZOUAGHI	Examineur	Professeur	Université Constantine 1
Mohammed BOUHELASSA	Examineur	Professeur	Université Constantine 3

Année Universitaire

2019-2020

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de l'Ingénierie et des Procédés de l'Environnement (LIPE), de la Faculté Génie des Procédés, Université Salah Boubnider Constantine 3 (Algérie) sous la direction du professeur Mossaab Bencheikh-lehocine et Dr Arris Sihem.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le professeur Mossaab Bencheikh-lehocine de m'avoir accepté comme chercheur au sein de son équipe, ainsi que pour son soutien, ses encouragements et ses conseils, en me faisant profiter de ses idées, ses compétences et son esprit critique, aussi Je lui suis particulièrement reconnaissant pour sa disponibilité, sa patience et le temps qu'il a consacré à ce travail.

Je tiens également à remercier Dr Arris Sihem mon deuxième directeur de thèse pour son soutien, ses conseils, son aide et encouragement ainsi que sa générosité, et sa disponibilité.

Je remercie très sincèrement le Professeur Meniai Abdesalam Hassen pour l'honneur qu'il me fait, en présidant le jury de ma soutenance, pour ses nombreux conseils avisés, son encouragement et sa permanente disponibilité pour les doctorants.

J'exprime toute ma gratitude et mes vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury, au Professeur Bouhelassa Mohammed (Université Constantine 3), Professeur Chikhi Mustapha (Université Constantine 3), Professeur Debbache Nadra et le Professeur Zouaghi Razika (Université Constantine 1), pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner mon travail de recherche.

Je veux également exprimer toute ma gratitude et mon admiration au Dr Zamouche –Zerdazi Rania pour son aide, ses conseils, ses constants encouragements et sa gentillesse.

Je remercie profondément Dr Didier Hauchard de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (France) pour son appui, ses recommandations et sa coopération.

Une pensée très chaleureuse à tous les chercheurs et les thésards ainsi que tous les ingénieurs et techniciens qui travaillent au sein du laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE).

Dédicaces

D'abord, ma gratitude la plus infinie appartient à Dieu pour la force et la patience qui m'a donné pour compléter ce travail.

Mes plus profonds remerciements à ma famille, mon Père, ma Mère et ma grand-mère pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, qui n'ont jamais cessé de m'apporter de l'aide, d'encouragements et de soutiens durant toutes ces années d'étude, Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Mes sœurs Meriem, Malek et mes frères Mebarek et Azzedine, qui ont été toujours à mes côtés et m'ont encouragé durant ses années.

Je ne peux pas terminer sans citer des personnes que j'ai beaucoup d'estime pour eux, mes collègues et mes chères amies Imen, Leila, Wafa, Fatima, Sousou et Meriem pour leurs aides, leurs générosités et pour tout ce que nous avons partagé au cours de ces années.

Table des matières

	Page
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Nomenclature	xiii
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	4
1.1 Introduction	4
1.2 Le centre d'enfouissement technique et lixiviats	4
1.2.1 Introduction	4
1.2.2 Principe de la mise en décharge des ordures ménagères	4
1.2.3 Le Centre d'Enfouissement Technique (CET de Constantine)	5
1.2.4 Mode d'exploitation du CET	6
1.2.5 Epuration des lixiviats de décharge par lagunage	7
1.2.6 Les lixiviats de CET	9
1.2.7 Impact des lixiviats sur l'environnement (Composition et évolution des lixiviats)	12
1.2.8 Echantillonnage et méthodes d'analyses des lixiviats	14
1.2.9 Conclusion	14
1.3 La coagulation chimique	16
1.3.1 Théorie de la double couche	17
1.3.2 Le potentiel Zêta	17
1.3.3 Mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation	19
1.3.4 Le choix du réactif	20
1.4 L'électrocoagulation	21
1.4.1 Historique de l'électrocoagulation	21
1.4.2 Principe d'électrocoagulation	23
1.4.3 Le mécanisme d'élimination des polluants par électrocoagulation	23
1.4.4 Le mécanisme dans le cas d'anode en aluminium	25
1.4.5 Le mécanisme dans le cas d'anode en fer	26
1.4.6 Mode de connexion des électrodes	27
1.4.7 Passivation des électrodes	29
1.4.8 Facteurs influant l'électrocoagulation	29
1.5 Comparaison entre électrocoagulation et la coagulation chimique	34
1.6 Les plans d'expériences	35
1.6.1 Historique des plans d'expérience	35
1.6.2 La Méthodologie de Surface de Réponse (RSM)	36
1.6.3 Les plans factoriels composites (Surface de réponse)	36
1.6.4 Variables codées	38
1.6.5 logiciels des plans d'expériences	38
1.7 Conclusion	38

Chapitre II : Matériels et Méthodes	40
2.1 Introduction.....	40
2.2 Les paramètres de caractérisation quantitative des lixiviats de Constantine.....	40
2.2.1 Conductivité et salinité	40
2.2.2 Turbidité	41
2.2.3 Le potentiel hydrogène (pH)	41
2.2.4 L'oxygène dissous	41
2.2.5 Matières en suspension (MES) et la matière en suspension volatile (MVS). 42	
2.2.6 L'alcalinité totale.....	42
2.2.7 La dureté totale.....	42
2.2.8 L'azote total	43
2.2.9 L'azote ammoniacal	43
2.2.10 Nitrate et nitrite.....	44
2.2.11 Les chlorures.....	44
2.2.12 Solides dissous totaux.....	45
2.2.13 La pollution organique (Carbone organique total, demande chimique en oxygène et demande biochimique en oxygène).....	45
2.3 Résultats de caractérisation quantitative des lixiviats de CET de Constantine	47
2.4 Procédure expérimentale de la coagulation chimique	50
2.5 Procédure et montage d'électrocoagulation à l'échelle du laboratoire.....	51
2.6 Procédure et montage expérimentale de la respirométrie	52
2.7 Technique de caractérisation qualitative.....	53
2.7.1 La spectroscopie infrarouge (IR).....	54
2.7.2 La spectrométrie de fluorescence X	55
2.8 La spectrométrie d'absorption atomique	56
2.9 Conclusion	58
Chapitre III : Etude Expérimentale Partie 1	59
3.1 Elimination des nitrates à partir d'une solution synthétique par électrocoagulation et coagulation chimique	59
3.1.1 Introduction	59
3.1.2 Elimination des nitrates par coagulation chimique.....	59
3.1.3 Elimination des nitrates par électrocoagulation.....	60
3.1.4 Effet de l'intensité du courant sur l'élimination des nitrates.....	60
3.1.5 Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates	62
3.1.6 Effet de distance entre électrodes sur l'élimination des nitrates	65
3.1.7 Effet de la température initiale sur l'élimination des nitrates.....	67
3.1.8 Electrodes d'aluminium.....	68
3.1.9 Effet du pH sur l'élimination des nitrates.....	69
3.1.10 Conclusion	71
Chapitre III : Etude Expérimentale Partie 2	72
3.2 Dépollution des effluents de lixiviats issus du CET par Coagulation chimique et électrocoagulation	72
3.2.1 Introduction	72
3.2.2 Traitement des lixiviats par coagulation chimique: sans correction du pH... 73	
3.2.3 Traitement des lixivitas par coagulation chimique : avec correction du pH. 75	
3.2.4 Rendement de coagulation chimique dans les conditions optimale	79

3.2.5	Dépollution des effluents des lixiviats de CET par électrocoagulation (essai préliminaire sans correction du pH)	80
3.2.6	La quantité d'Aluminium libéré durant l'EC	82
3.2.7	Conclusion	83
Chapitre III : Etude Expérimentale Partie 3		84
3.3 Optimisation et modélisation de l'EC par la méthodologie de surface de réponse (RSM)		84
3.3.1	Introduction	84
3.3.2	Analyse statistique et modélisation	85
3.3.3	Codage des facteurs	85
3.3.4	Conception expérimentale	86
3.3.5	Elimination de DCO des effluents des lixiviats.....	87
3.3.6	Analyse de variance (ANOVA) d'élimination de la DCO	90
3.3.7	Diagramme de Pareto de l'élimination de la DCO.....	92
3.3.8	Analyse des résidus de l'élimination de la DCO.....	93
3.3.9	Surface de réponse et courbe d'iso réponses des variables d'élimination de la DCO.....	94
3.3.10	Conditions optimales d'efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC.....	100
3.3.11	Elimination de la turbidité des effluents des lixiviats.....	102
3.3.12	Analyse de la variance (ANOVA) d'élimination de la turbidité.....	105
3.3.13	Diagramme de Pareto de l'élimination de la turbidité.....	106
3.3.14	Courbe d'iso réponse des variables d'élimination de la turbidité	107
3.3.15	Conditions optimales d'efficacité d'élimination de turbidité des lixiviats par électrocoagulation.....	110
3.3.16	Conclusion	110
Chapitre IV : Caractérisation		112
4.1	Introduction.....	112
4.2	Analyse de plaque d'Aluminium utilisée dans l'EC par spectrophotométrie de fluorescence X.....	112
4.3	Analyse de boue et de mousse formées durant l'EC par spectrophotométrie de fluorescence X.....	114
4.4	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	119
4.4.1	Analyse des lixiviats brute et lixiviats traité par électrocoagulation par IR	120
4.4.2	Analyse par IR de la boue et la mousse produites d'électrocoagulation.....	121
4.5	Analyse des métaux dans les lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimale.....	125
4.6	Conclusion	127
Chapitre V : Etude de la biodégradation des lixiviats de centre d'enfouissement technique (CET) en conditions aérobies.....		128
5.1	Introduction.....	128
5.2	Caractéristiques des lixiviats traités par EC et leurs nécessités d'un traitement complémentaire	129
5.3	Dégradation des composés organiques par voie aérobie	131
5.4	Principe de la respirométrie et domaine d'exploitation	132

5.5	Les techniques respirométriques.....	133
5.6	Le respiromètre Type LFS utilisé pour la présente étude.....	134
5.7	Détermination des Paramètres d'une réponse respirométrique	135
5.8	Matériels et méthodologie des tests de biodégradabilité des lixiviats de CET par respirométrie.....	137
5.8.1	Caractéristiques de l'inoculum utilisé et des lixiviats traités par EC	137
5.8.2	Rapport S_0/X_0	139
5.8.3	La détermination de la concentration de saturation de l'oxygène dissous dans le mélange boue substrat.....	140
5.9	Interprétation et paramètres identifiants une réponse respirométrique.....	141
5.10	Test respirométrique appliqué au substrat brut à différents rapports S_0/X_0	144
5.11	Tests respirométriques appliqués aux échantillons des lixiviats traités par électrocoagulation à différents rapports S_0/X_0	147
5.11.1	Résultats obtenus pour le rapport S_0/X_0 égale 0,12 g DCO/g MVS.....	148
5.11.2	Résultats obtenus pour le rapport S_0/X_0 égale 0,08 g DCO/g MVS.....	151
5.12	Conclusion.....	155
Conclusion générale		156
Références		158
Liste des annexes		170
	Annexe A : Réglementation algérienne relative aux valeurs limites des Rejets d'effluent liquides industriels	170
	Annexe B : courbes d'étalonnages.....	171
	Annexe C : Tableau de Fisher	175
	Annexe D : Réponses respirométriques du rapport $S_0/X_0=0,03$ g DCO/gMVS.....	177
	Annexe E : Production scientifique.....	182

Liste des figures

Figure		Page
1.1	Lagune au CET d'Elharia de Constantine.....	6
1.2	Schéma du traitement des lixiviats de CET par lagunage naturel.....	8
1.3	Schéma en coupe d'une lagune.....	8
1.4	Organigramme de la biodégradation de la matière organique durant le stockage des déchets.....	10
1.5	Organigramme de l'évolution de la matière minérale durant le stockage des déchets.....	12
1.6	Structure de double couche d'une particule colloïdale.....	18
1.7	Schéma d'une cellule d'électrocoagulation (deux électrodes).....	25
1.8	Différents modes de connexion.....	27
1.9	Représentation du plan composite.....	37
2.1	Analyseur d'azote total et du carbone organique total modèle « Shimadzu TOC Autosampler ASI-V».....	43
2.2	Analyseur du carbone total, carbone inorganique et le carbone organique total modèle « laboratory TOC analyser sievers innovox ».....	46
2.3	Jar test modèle de six série d'agitateurs à lame.....	51
2.4	Dispositif expérimental d'électrocoagulation avec alimentation en courant continu, électrode et agitateur magnétique.....	52
2.5	Dispositif expérimental de respirométrie.....	53
2.6	Spectroscopie infrarouge modèle « Jasco FT/IR-4600».....	55
2.7	Spectrophotométrie de fluorescence X modèle « Minipal2 Xray spectrometer Panalytical».....	56
2.8	Spectrométrie d'absorption atomique en flamme « atomic absorption spectrophotometer SHIMADZU AA-7000 ».....	57
3.1	Efficacité d'élimination des nitrates par coagulation chimique en fonction de la dose de sulfate d'aluminium.....	60
3.2	Influence de l'intensité du courant sur l'élimination des nitrates.....	61
3.3	Rendement d'élimination des nitrates en fonction de la dose d'Al libéré.....	62
3.4	Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates (I=1,5 A).....	63
3.5	Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates (I=2 A).....	63
3.6	Pourcentage d'élimination des nitrates en fonction du temps pour les intensités 1,5 et 2A.....	64
3.7	Masse de boue générée durant l'élimination des nitrates par EC.....	65
3.8	Influence de la distance entre électrodes sur l'élimination des nitrates.....	66
3.9	Influence de la distance entre électrodes sur la température de milieu réactionnel.....	67
3.10	Influence de la température initiale sur l'élimination des nitrates.....	68
3.11	Anode sacrificielle utilisé dans le processus d'EC pour l'élimination des nitrates.....	69
3.12	L'effet du pH initial sur le rendement d'élimination des nitrates.....	69
3.13	L'évolution du pH durant l'électrocoagulation.....	70
3.14	Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de la DCO, COT, CT et Cl.....	73
3.15	Effet de la dose du coagulant dans la CC (efficacité d'élimination des nitrates, nitrites, et phénol).....	74

3.16	Effet de la dose d'aluminium dans la CC sur le rendement de l'élimination de la turbidité.....	75
3.17	Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de DCO.....	76
3.18	Diagramme de la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH.....	77
3.19	Effet de la dose d'aluminium sur l'efficacité d'élimination de la DCO.....	78
3.20	Effet de la dose d'aluminium sur l'efficacité d'élimination du COT.....	79
3.21	Efficacité de la coagulation chimique pour le traitement des lixiviats Conditions optimales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 5$ et 24,3 mg d'aluminium.....	80
3.22	Évolution de la DCO, COT, CT et CI durant l'EC.....	81
3.23	Efficacité d'élimination des nitrates, nitrites, et phénol durant l'EC.....	82
3.24	Efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales.....	87
3.25	Le diagramme de Pareto (facteurs: densité du courant (X_1), pH initial (X_2), temps d'électrolyse (min) (X_3) distance entre électrodes (X_4)).....	92
3.26	Les courbes résiduelles d'efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC.....	94
3.27	Les surfaces de réponse et les courbes d'iso réponses du rendement d'élimination de la DCO% des lixiviats par EC en fonction de : (a) densité de courant (mA cm^{-2}) et temps d'électrolyse (min), (b) pH initial et temps d'électrolyse (min), (c) le pH initial et la distance entre les électrodes (cm) et (d) le temps d'électrolyse (min) et la distance entre les électrodes (cm)...	95-96
3.28	Evolution du pH durant l'élimination de la DCO des lixiviats pendant le processus d'électrocoagulation dans les conditions optimales.....	101
3.29	Efficacité d'électrocoagulation pour éliminer: (a) le carbone organique total (COT), l'azote total (TN) et (b) la turbidité.....	102
3.30	Efficacité d'élimination de la turbidité des lixiviats par EC: Valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales.....	103
3.31	Diagramme de Pareto Facteurs: densité du courant (X_1), pH initial (X_2), temps d'électrolyse (min) (X_3) distance entre électrodes (X_4).....	107
3.32	Courbe d'iso réponse du rendement d'élimination de turbidité (%) des lixiviats par EC en fonction du pH initial et de la distance entre les électrodes (cm).....	108
3.33	Courbe d'iso réponse du rendement d'élimination de turbidité (%) des lixiviats par EC en fonction de temps d'électrolyse (min) et la distance entre les électrodes (cm).....	109
3.34	Lixiviats avant et après traitement dans les conditions optimales d'élimination de la turbidité par EC utilisant RSM.....	110
4.1	Spectre de fluorescence X d'une plaque d'aluminium (sans filtre).....	112
4.2	Spectre de fluorescence x d'une plaque d'aluminium (filtre Al).....	113
4.3	Spectre de fluorescence x d'une boue produite d'EC (sans filtre).....	114
4.4	Spectre de fluorescence X d'une boue produite d'EC (filter kapton).....	115
4.5	Spectre de fluorescence X d'une boue produite d'EC (filtre Ag).....	116
4.6	spectre de fluorescence X de la mousse produite d'EC (filtre Ag).....	116
4.7	photos des lixiviats brute et dilué traité par EC.....	117
4.8	(a) lixiviats brute séché et (b) lixiviats traité par EC séché.....	120
4.9	Spectre d'Infrarouge des lixiviats brute séché.....	120

4.10	Spectre d'Infrarouge des lixiviats traité par EC.....	121
4.11	(a) échantillon de boue produite après EC et (b) échantillon de mousse produite après EC.....	122
4.12	spectre d'Infrarouge de la boue produite d'EC.....	122
4.13	spectre d'Infrarouge de la mousse produite d'EC.....	123
4.14	Analyse des métaux par absorption atomique des lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimales.....	126
5.1	Métabolisme des hétérotrophes en condition aérobie.....	132
5.2	Schéma du respiromètre type LFS.....	135
5.3	La méthodologie de la respirométrie	138
5.4	Détermination de la concentration de saturation en d'oxygène dissous S_{0s} des lixiviats de CET de Constantine.....	140
5.5	(a) Respirogramme obtenu après injection du substrat (lixiviats prétraité par EC avec une DCO de 3000 mg de O_2/L), (b) Évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans la phase de respiration endogène, (c)Détermination du coefficient de transfert.....	142
5.6	(a) Évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans la phase de respiration exogène (b) le taux de consommation d'oxygène total et exogène dans le cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000mg de O_2/L	143
5.7	Paramètres d'une réponse respirométrique (la respiration maximale OUR_{exomax} , la quantité d'oxygène consommée Q_T et la durée de consommation du substrat Tr) dans le cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000mg de O_2/L	143
5.8	Exemple de détermination des quantités d'oxygène consommées pour la dégradation des différentes fractions du substrat injecté dans le respiromètre (cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000mg de O_2/L).....	144
5.9	Réponses respirométriques obtenues après injection du substrat brut à différents rapports S_0/X_0	146
5.10	Respirogrammes obtenus après injection du lixiviat prétraité à une DCO 3000, 2400 et 1200 mg de O_2/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,12 g DCO/gMVS.....	148
5.11	Evolution temporelle de la respiration exogène obtenus après injection du lixiviat brut et prétraité à une DCO 3000 (traitement 1), 2400 (traitement 2) et 1200 (traitement 3) mg de O_2/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,12 g DCO/g MVS.....	149
5.12	Respirogrammes obtenus après injection du lixiviat prétraité à une DCO de 3000, 2400 et 1200 mg d' O_2/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,08 g DCO/gMVS.....	152
5.13	Evolution temporelle de la respiration exogène obtenus après injection des lixiviats bruts et prétraité à une DCO 3000 (traitement 1), 2400 (traitement 2) et 1200 (traitement 3) mg de O_2/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,08 g DCO/g MVS.....	153

Liste des tableaux

Tableau		Page
1.1	Paramètres mesurés des lixiviats des trois lagunes de CET de Constantine.....	15
1.2	Classement des particules.....	16
1.3	Exemples d'effluents traités par EC.....	22
2.1	Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de CET de Constantine..	48
3.1	Valeurs du pH avant et après traitement par coagulation chimique durant l'optimisation du pH.....	76
3.2	Pollution avant et après traitement par coagulation chimique dans les conditions optimales.....	80
3.3	Les niveaux des variables choisis pour le plan matriciel central composite CCD.....	86
3.4	Matrice de plan central composite CCD des quatre variables codées avec réponses expérimentales et prédites (rendement d'élimination de DCO)...	89
3.5	Analyse de la variance (ANOVA) pour l'ajustement de l'efficacité d'élimination de la DCO à partir d'un plan central composite.....	90
3.6	Coefficients de régression estimés et l'analyse de variance (ANOVA) de rendement d'élimination de DCO.....	92
3.7	Matrice du plan central composite CCD des quatre variables codées avec réponses expérimentales et prédites (rendement d'élimination de turbidité).....	104
3.8	Analyse de la variance (ANOVA) pour l'ajustement de l'efficacité d'élimination de la turbidité à partir d'un plan central composite.....	105
3.9	l'analyse de variance (ANOVA) de rendement d'élimination de turbidité.	106
3.10	Rendement d'élimination de DCO, COT et turbidité des lixiviats traité par CC et EC dans les conditions opératoires.....	111
4.1	La concentration en pourcentage des éléments détecté après analyse d'une plaque d'aluminium par spectrophotométrie de fluorescence X sans filtre avec une énergie de 25Kv.....	113
4.2	La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X sans filtre avec une énergie de 25Kv.....	114
4.3	La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X avec un filtre kapton et une énergie de 5Kv.....	115
4.4	La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue et mousse produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X avec un filtre Ag et une énergie de 30Kv.....	118
4.5	Groupements fonctionnels associés aux bandes d'absorption en spectroscopie IR.....	119
4.6	Bandes d'absorption des différents échantillons analysés par spectroscopie IR.....	124
4.7	Concentration des métaux avant et après traitement dans les conditions optimales obtenus par RSM.....	126
4.8	Qualité des lixiviats bruts et traités par EC dans les conditions optimales..	127

5.1	Caractéristiques des lixiviats traités par EC destinés au traitement biologique par voie aérobie.....	130
5.2	Caractéristiques de la boue pendant la période d'amélioration de l'activité	138
5.3	Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues après injection du substrat brut à différents rapports S_0/X_0	147
5.4	Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues pour les différents échantillons prétraités par EC et à un rapport $S_0/X_0=0,12g$ DCO/g MVS.....	150
5.5	Fractionnement des lixiviats à l'état brut et prétraité pour le rapport $S_0/X_0=0,12 g$ DCO/g MVS.....	151
5.6	Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues pour les différents échantillons prétraités par EC et à un rapport $S_0/X_0=0,08g$ DCO/g MVS.....	153
5.7	Fractionnement des lixiviats à l'état bruts et prétraité pour le rapport $S_0/X_0= 0,08 g$ DCO/g MVS.....	154

Nomenclature

Abréviations

ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent

CC : Coagulation chimique

CCD : *Central Composite design*

CET : Centre d'Enfouissement technique

COT : Carbone Organique Total

CT : Carbone total

CI : Carbone inorganique

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

EC : Electrocoagulation

IR : Infrarouge

K_{La} : coefficient de transfert d'oxygène (h^{-1})

LFF : respiromètre (injection continue du gaz, alimentation continue en liquide)

LFS : respiromètre (injection continue du gaz, statique liquide)

LSF : respiromètre (statique gaz, alimentation continue en liquide)

LSS : respiromètre (statique gaz, statique liquide)

MES : Matières en suspensions

MVS : Matière Volatile En Suspension (mg. L^{-1})

NH₄⁺ : azote ammoniacal (mg/L)

NO₂⁻ : nitrites (mg/L)

NO₃⁻ : nitrates (mg/L)

NT : azote total (mg/L)

NTU : *Nephelometric Turbidity Unit*

OUR_{end} : taux de respiration endogène ($\text{mg. L}^{-1}. \text{h}^{-1}$)

OUR_{exo} : taux de respiration exogène ($\text{mg. L}^{-1}. \text{h}^{-1}$)

OUR_T : taux de respiration total ($\text{mg. L}^{-1}. \text{h}^{-1}$)

OX : Oxygène Dissous

Q_T : quantité d'oxygène consommée par les microorganismes ($\text{mg d'O}_2. \text{L}^{-1}$)

RSM : *Response surface Methodology*

STEP : STation d'Épuration

TAC : Titre alcalimétrique complet

TDS : Taux de solides dissous

Tr : le temps de dégradation du substrat injecté dans le respiromètre (min)

Tr_{max} : le temps pour atteindre la respiration maximale (min)

Y % : le taux d'élimination de la pollution

ΔQ_{SH} : la fraction rapidement hydrolysable (mg d'O₂. L⁻¹)

ΔQ_{SS} : la fraction facilement biodégradable (mg d'O₂. L⁻¹)

ΔQ_{XS} : la fraction difficilement biodégradable (mg d'O₂. L⁻¹)

Symboles

M : masse du métal dissous (g)

I : intensité du courant imposé (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹)

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

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

me : Mobilité électrophorétique

η : Constante diélectrique du milieu

ε : Viscosité dynamique

k : 4 ou 6 suivant les hypothèses

η_{IR} : la chute ohmique

I : le courant (en ampères)

d : distance entre électrodes (en mètres)

A : la surface d'anode active (en mètres carrés)

K : la conductivité (mS/m)

x : valeur codée de la variable indépendante i

X : valeur naturelle de la variable indépendante i

X_o : valeur naturelle de la variable indépendante i au point central

Pas : la valeur de changement d'échelon

V_L : Volume de la phase liquide dans les respiromètre (L)

S₀ : Concentration de l'oxygène dissous dans la phase liquide (mg. L⁻¹)

S_{0e} : Concentration de l'oxygène dissous à l'entrée de respiromètre (mg. L⁻¹)

S_{0s} : Concentration de saturation de l'oxygène dissous dans la phase liquide (mg.L⁻¹)

Q_e : débit du liquide à l'entrée du respiromètre (L. h⁻¹)

Q_s : débit du liquide à la sortie du respiromètre (L. h⁻¹)

Résumé

Les centres d'enfouissement technique (CET) sont des unités de stockage des déchets. La percolation de l'eau de pluie à travers les déchets entraîne la production d'un liquide appelé lixiviat. Cet effluent va donc être contaminé par les divers produits, métabolites, et polluants (matière organique, sels minéraux...).

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée, c'est la génération in situ du coagulant par oxydation électrolytique d'électrodes sacrificielles (aluminium ou fer). L'un des avantages d'EC est la capacité d'éliminer une grande variété de contaminants en un seul processus. Dans le but de vérifier l'influence des paramètres opératoires sur le processus d'électrocoagulation, une étude d'élimination des nitrates à partir d'une solution synthétique a été réalisée. L'électrocoagulation a montré son pouvoir de réduire la concentration des nitrates de 90,61 %.

Le travail expérimental concernant l'EC a été conçu à travers la méthodologie de surface de réponse (RSM) basée sur le plan central composite (CCD). Ceci avait permis la détermination des conditions optimales de fonctionnement, et les effets individuels et interactifs des paramètres indépendants (la densité de courant, le pH initial, le temps d'électrolyse et la distance entre électrodes) sur les réponses considérées à savoir ; la DCO et la turbidité.

Les résultats d'optimisation ont montré que dans ces conditions optimales: densité du courant de $66,66 \text{ mA cm}^{-2}$, pH initial de 6,62, un temps d'électrolyse de 150 min et une distance entre électrodes de 2 cm, la DCO a été réduite de 5340 à 1078 mg de O_2/L avec un rendement de 79,8 % et la turbidité a été réduite de 830 à 0,83 NUT avec un rendement de 99,9 %.

Une étude comparative pour évaluer la performance de chacune a montré que : Dans les conditions optimales, la CC a donné des rendements d'élimination de 46,67%, 48,75% et 90% pour le carbone organique total, la demande chimique en oxygène et la turbidité respectivement. Par ailleurs l'EC a donné des rendements d'élimination de 78% pour le COT, 79,8% pour la DCO et 99,9% pour la turbidité.

Les performances de traitement des lixiviats issus de CET de Constantine par électrocoagulation sont très satisfaisantes mais l'effluent traité ne réponds pas encore aux normes de rejet dans le milieu récepteur.

Un couplage entre électrocoagulation et traitement biologique aérobie semble être une alternative pour arriver à un traitement satisfaisant Pour cela la technique de la respirométrie a été appliqué afin d'étudier l'aptitude à la biodégradabilité des lixiviats bruts et prétraité. Des testes de biodégradabilité des échantillons des lixiviats prétraités par électrocoagulation à différents temps d'électrolyse ont montré que l'EC peut améliorer le traitement biologique aérobie par exemple, pour un rapport $S_0/X_0=0,08\text{g DCO/g MVS}$ la respiration maximale était de 0,987 pour les lixiviats brute, après 30 min d'EC elle était à 3,28, puis elle se diminue toute on augmentant le temps d'EC jusqu'à l'obtention d'une respiration maximale de 0,611 après une temps d'EC de 150 min. Le prétraitement par EC peut agir, soit en réduisant les charges organiques, soit en hydrolysant ce qui est difficilement biodégradable. Mais aussi il fait augmenter le pH et il peut contaminer l'effluent par une charge minérale supplémentaire, ceci peut nuire à la biodégradation des lixiviats de CET.

Mots clés: élimination de DCO, Traitement des lixiviats, Électrocoagulation, Électrodes en aluminium, Méthodologie de surface de réponse (RSM), coagulation chimique, traitement biologique aérobie, respirométrie.

Abstract

Landfill sites (CET) are waste storage facilities. The percolation of rainwater through the waste causes the production of a liquid called leachate. This effluent will therefore be contaminated by the various products, metabolites and pollutants (organic matter, mineral salts, etc.).

Electrocoagulation (EC) is a technique for treating polluted water, it is the in situ generation of the coagulant by electrolytic oxidation of sacrificial electrodes (aluminum or iron). One of the advantages of EC is the ability to eliminate a wide variety of contaminants in one process.

In order to verify the influence of the operating parameters on the electrocoagulation process, a nitrate removal study from a synthetic solution was carried out. Electrocoagulation has shown its ability to reduce nitrate concentration of 90,61%.

The experimental work on the EC was designed through the Surface Response Methodology (RSM) based on the central composite design (CCD). This made it possible to determine the optimal operating conditions, and the individual and interactive effects of the independent parameters (the current density, the initial pH, the electrolysis time and the distance between electrodes) on the responses (COD and turbidity).

The optimization results showed that under these optimal conditions: current density of $66,66 \text{ mA cm}^{-2}$, initial pH of 6,62, electrolysis time of 150 min and electrode distance of 2 cm; COD was reduced from 5340 to 1078 $\text{mg O}_2 / \text{L}$ with a yield of 79,8% and turbidity was reduced from 830 to 0,83 NUT with a yield of 99,9%.

Electrocoagulation (EC) is an alternative method to overcome some of the disadvantages of conventional methods such as chemical coagulation (CC). A comparative study to evaluate the performance of each showed that: Under the optimal conditions, the CC gave elimination efficiencies of 46,67%, 48,75% and 90% for total organic carbon, the chemical demand in oxygen and turbidity respectively. In addition, the EC gave removal efficiencies of 78% for TOC, 79,8% for COD and 99,9% for turbidity.

The treatment performance of leachates from Constantine CET by electrocoagulation is very satisfactory but the treated effluent does not yet meet the discharge standards in the receiving medium.

A coupling between electrocoagulation and aerobic biological treatment seems to be an alternative to arrive at a satisfactory treatment. For this the technique of respirometry was applied to study the biodegradability ability of raw leachates and pretreated.

Biodegradability tests of electrocoagulation-pretreated leachates at different electrolysis times have shown that EC can improve aerobic biological treatment. For example, for a ratio $S_0 / X_0 = 0,08 \text{ gCOD} / \text{gMVS}$ the maximum respiration was 0,987 for the raw leachates, after 30 minutes of EC, it was 3,28, then decreases, while increasing the EC time until a maximum of 0,611 is reached after a period of EC time of 150 min. Pretreatment with EC can act either by reducing the organic charges or by hydrolysing what is difficult to biodegrade. But it also raises the pH and it can contaminate the effluent with an additional mineral load, this can affect the biodegradation of leachates.

Keywords: COD removal, Leachate treatment, Electrocoagulation, Aluminum electrodes, Response surface methodology (RSM), chemical coagulation, aerobic biological treatment, respirometry.

ملخص

مواقع دفن النفايات (CET) هي وحدات معالجة النفايات، حيث يتم تخزينها لوقت غير محدود. يتسبب تسرب مياه الأمطار من خلال النفايات في إنتاج سائل يسمى الراشح. وبالتالي فإن هذه النفايات السائلة ستكون ملوثة بمختلف المنتجات والملوثات (المواد العضوية، الأملاح المعدنية).
التخثر الكهربائي هو أسلوب لمعالجة المياه، أظهرت كفاءة معالجة مختلف المياه الملوثة المحتوية على معادن ثقيلة، مستحلبات، المعوقات. . .

عندما يتم تطبيق جهد كهربائي بين قطبين مغمسين في مياه الملوثة، تحدث عملية تخثر بفعل ذوبان قطب الألومنيوم أو الحديد (anodes sacrificielle) و من أجل تأكيد العوامل المؤثرة في عملية التخثر الكهربائي ولتقييم مردود هذه العملية، أجريت دراسة إزالة نترات من محلول اصطناعي محضر بالمخبر. وقد أظهر التخثر الكهربائي قدرته على تقليل تركيز النترات بنسبة 90.61٪، وفي الوقت نفسه تم التحقق من معايير التشغيل وتأثيرها على أداء العملية. بالإضافة الي ذلك تمت دراسة معالجة راشح النفايات باستخدام التخثر الكهربائي لتقييم التأثيرات الفردية والتفاعلية للعوامل المؤثرة (الوقت والمسافة بين الأقطاب، pH، الكثافة الكهربائية، في كفاءة إزالة DCO و التعكر. أظهرت النتائج أن أقصى إزالة DCO قد تم الحصول عليها في هذه الظروف المثلى: الكثافة الحالية لـ 1 mA cm^{-2} ، درجة حموضة الابتدائية $\text{pH} = 6.62$ ، زمن التحليل الكهربائي 150 دقيقة، مسافة بين الأقطاب من 2 سم. يعد التخثر الكهربائي (EC) طريقة بديلة للتغلب على بعض عيوب الطرق التقليدية مثل التخثر الكيميائي (CC). أظهرت دراسة مقارنة لتقييم أداء كل منهما : أنه في ظل الظروف المثلى، أعطت CC كفاءة إزالة 46.67٪، 48.75٪ و 78٪ للإجمالي الكربون العضوي، DCO والتعكر على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، أعطت EC كفاءة إزالة بنسبة 78٪ للإجمالي الكربون العضوي و 79.8٪ DCO و 99.9٪ للتعكر.

إن فعالية معالجة المادة المرشحة من وحدات معالجة النفايات قسطنطينة بواسطة التخثر الكهربائي مرضٍ للغاية، لكن المخلفات السائلة المعالجة لا تفي بعد بمعايير التصريف في البيئة المستقبلة.

يبدو أن الاقتران بين التخثر الكهربائي والعلاج البيولوجي الهوائي بديل للوصول إلى نتائج المرجوة. ولهذا تم تطبيق تقنية القياس التنفسي لدراسة قدرة التحلل البيولوجي للمادة المرشحة الخام والمعالجة باستخدام التخثر الكهربائي.

أظهرت اختبارات قابلية التحلل البيولوجي للمادة المرشحة للتخثر الكهربائي في أوقات المختلفة أن لتخثر الكهربائي يمكنها تحسين المعالجة البيولوجية الهوائية، على سبيل المثال، بالنسبة إلى $S_0/X_0 = 0.08$ ، كان أقصى تنفس بالنسبة للمادة المرشحة الخام 0.987، بعد 30 دقيقة من التحليل الكهربائي أصبحت 3.28، ثم تنخفض مع زيادة وقت التخثر الكهربائي حتى الوصول إلى 0.611 كحد أقصى بعد فترة 150 دقيقة. ومنه يمكن أن تعمل المعالجة بالتخثر الكهربائي إما عن طريق تقليل المادة العضوية أو عن طريق تحلل ما يصعب تحليله بيولوجيًا ولكنه يرفع درجة الحموضة أيضًا ويمكن أن يلوث النفايات السائلة بحمولة معدنية إضافية، وهذا يمكن أن يؤثر على التحلل البيولوجي للمادة المرشحة من وحدات معالجة النفايات.

الكلمات الرئيسية: إزالة COD، علاج الراشح، التخثر الكهربائي، أقطاب الألومنيوم، منهجية سطح الاستجابة (RSM)، التخثر الكيميائي، العلاج البيولوجي الهوائية، قياس التنفس.

Introduction générale

Au cours des dernières années la mise en décharge est l'une des techniques de gestion des déchets les plus développées. Des ensembles d'installations performants d'élimination des déchets avec une attention particulière à l'environnement appelés centre d'enfouissement technique ont été implantés sur les 48 wilayas de l'Algérie afin de remédier aux différents problèmes engendrés.

Les déchets se soumettent à des processus de dégradation liés à des réactions bio physico-chimiques complexes. Une partie des produits de décomposition se trouve en phase gazeuse (biogaz en charge de substances organiques ou minérales), l'autre est transporté par l'eau de pluie qui s'infiltré dans les déchets : c'est le lixiviat de la décharge.

L'infiltration des lixiviats non traités conduit à un déséquilibre de l'écosystème et affecte la qualité physico-chimique et biologique des milieux aquatiques récepteurs et altère l'usage de l'eau.

La consommation de l'eau polluée par lixiviats peut entraîner de graves intoxications, des maladies irréversibles et même parfois la mort, pour cela le traitement de ces derniers occupe une place importante dans la protection de l'environnement et la préservation de la santé humaine.

Afin de limiter au maximum leurs risques, la maîtrise des flux de lixiviats consiste d'abord à les collecter et les stocker puis les traiter afin d'éviter l'atteinte aux eaux souterraines.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour le traitement des lixiviats, tel que l'osmose inverse, le traitement biologique, les techniques d'oxydation avancées...etc. En outre, la technologie d'électrocoagulation a été étudiée efficacement pour le traitement d'une grande variété d'eaux usées. Cette technique est basée sur la dissolution électrochimique d'anodes sacrificielles (aluminium ou fer) en appliquant un courant électrique qui conduit à la génération, in situ, des coagulants. Les espèces polluants ioniques chargés sont éliminés des eaux usées en raison de leur réaction avec un ion métallique coagulant, ayant une charge opposée, ou avec des floes d'hydroxydes métalliques générés dans l'effluent.

La contribution de ce travail vient dans le contexte de lutter contre la pollution causée par les lixiviats non traités issus de centre d'enfouissement technique (CET) d'Elheria dans la wilaya de Constantine,

L'objectif de cette étude est de proposer le procédé d'électrocoagulation comme moyen de dépollution des lixiviats. Par ailleurs pour satisfaire les normes requises permettant le rejet dans le milieu naturel, une combinaison de l'EC à une autre méthode est nécessaire. Le traitement biologique aérobie a été choisi comme traitement complémentaire car il est bien moins polluant que les autres méthodes. Afin de vérifier la possibilité de ce couplage entre ces deux méthodes l'électrocoagulation et le traitement biologique aérobie la technique de la respirométrie a été utilisée pour estimer la biodégradabilité des lixiviats brutes et prétraités par électrocoagulation.

Après avoir réalisé une caractérisation physico-chimique des lixiviats et évaluer la performance épuratoire par électrocoagulation,

Le travail expérimental est réalisé avec des dispositifs simples émanant à deux montages à l'échelle du laboratoire : le premier pour l'EC et le deuxième pour la respirométrie.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Après une introduction générale, un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique, il est réparti en quatre sections, la première section sur le centre d'enfouissement technique et leur mode d'exploitation et l'épuration des lixiviats, la deuxième section détaillée sur la coagulation chimique puis une section introduit le principe et le mécanisme d'électrocoagulation et les facteurs influant le processus et la dernière section décrit la méthodologie des plans d'expérience.

Le deuxième chapitre, expose l'ensemble des techniques expérimentales de mesure et d'analyse ainsi que le matériel utilisé.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale qui se divise en trois parties :

- 1- La première partie, une étude d'élimination des nitrates à partir d'une solution synthétique par électrocoagulation, dans le but de cerner le mécanisme, et les facteurs affectant le processus.

- 2- Une deuxième partie, concerne le traitement des lixiviats par coagulation chimique, comme méthode conventionnelle afin d'évaluer et comparer la performance de celle-ci avec l'électrocoagulation, procédé considéré dans cette étude.
- 3- La troisième partie se focalise sur la mise en œuvre de l'EC pour la dépollution des lixiviats issues du CET d'Elheria dans la wilaya de Constantine. Pour une meilleure optimisation du processus, une modélisation utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) est réalisée afin de cerner le phénomène d'EC et aboutir à une corrélation en fonction des paramètres les plus influant. Ceci nous permettra de minimiser le nombre d'expérience à réaliser. Une comparaison entre la coagulation chimique et l'électrocoagulation est établie dans le but d'évaluer les performances de chacune envers la dépollution des lixiviats du CET D'Elheria.

Dans le quatrième chapitre nous avons caractérisé les plaques d'aluminium, la boue et la mousse produite par l'électrocoagulation utilisant la spectrophotométrie de fluorescence X et l'infrarouge. Une analyse des métaux lourds dans les lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimale (RSM) a été réalisée.

Un cinquième chapitre qui décrit le principe de traitement biologique par voie aérobie, la méthodologie de la respirométrie, traite la possibilité de biodégradabilité des lixiviats du CET à l'état brut et prétraité par EC à différents temps d'électrolyse utilisant des tests respirométrique.

Enfin ce manuscrit s'achève avec une conclusion générale résumant tous les résultats obtenus durant la réalisation de cette thèse.

Chapitre I

Etude Bibliographique

1.1 Introduction

Une revue bibliographique sur le centre d'enfouissement technique de Constantine et les lixiviats qu'il génère est importante afin de positionner le traitement proposé dans cette étude à savoir l'électrocoagulation. Les principes de base de la coagulation chimique, l'électrocoagulation, les plans d'expériences comme outil d'optimisation de processus d'EC ont été aussi présenté.

1.2 Le centre d'enfouissement technique et lixiviats

1.2.1 Introduction

Le sol et la nappe phréatique ne sont pas protégées dans le cas de dépôt des déchets dans des décharges sauvages, ce type de décharges risque de polluer fortement les eaux souterraines et les eaux de surface car les eaux issues des précipitations traversent les déchets et entraînent les polluants qu'ils contiennent dans le sous-sol.

Le système d'étanchéité des décharges doit empêcher d'une manière sûre, pendant plusieurs dizaines d'années, que les eaux d'écoulement n'atteignent le sous-sol. Avant que ces eaux quittent la décharge, elles doivent être collectées et épurées [1] .

Cette première partie est consacrée à présenter le centre d'enfouissement technique CET d'Elharia de Constantine et la méthode de traitement actuellement utilisé à savoir ; le lagunage.

1.2.2 Principe de la mise en décharge des ordures ménagères

La mise en décharge des ordures ménagères consiste à épandre les ordures ménagères en couches successives ayant une épaisseur appropriée, à les régaler de l'engin, et à les limiter par des talus réglés inclinés dont la largeur est en rapport avec le tonnage traité chaque jour, et que l'on appelle le « front de décharge ».

Les déchets sont recouverts journallement d'une couche d'un matériau inerte ayant une épaisseur de 10 à 20 cm que l'on appelle « la couverture ».

Les ordures mises en décharge sont le siège d'activités biochimique intenses dont le déroulement exige plusieurs mois, si ce n'est pas des années.

La décharge se comporte comme un réacteur biologique, qui passe par des étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse et de méthanogénèse bien décrites dans la littérature.

Les eaux pluviales vont participer aux réactions physico-chimiques et biologiques qui s'y déroulent au sein du bioréacteur.

Le tassement qui s'effectue plus ou moins rapidement a une influence déterminante sur le caractère aérobie ou anaérobie des fermentations dont la matière organique des déchets est le siège. Si ce tassement est modéré, la masse reste suffisamment aérée et les processus aérobies sont prépondérants. Si au contraire les ordures ont été bien compactées, la fermentation aérobie se limite à la couche superficielle et les fermentations anaérobies prennent le dessus à l'intérieur de la masse.

1.2.3 Le Centre d'Enfouissement Technique (CET de Constantine)

Les centres d'enfouissement technique (CET), terme introduit récemment pour éviter la connotation péjorative de décharges, sont des unités de traitements des déchets, dans lesquelles ceux-ci sont stockés pour un temps illimité.

Le centre d'enfouissement technique doit, conformément à la loi 01/12 du 12/12/01 relative à la gestion, le contrôle et l'élimination des déchets, remplacer la décharge publique dans son acception classique et ce, dans le but de préserver l'environnement.

Le site de centre d'enfouissement technique pour le groupement de Constantine est situé dans la commune d'El Haria qui est à vocation agropastorale. Il est éloigné de la ville de Constantine d'environ 40 km.

Ce site de 50 ha situé au lieu-dit Gouchgach est un terrain présentant sur une partie des affleurements rocheux. La pente varie entre 3 et 10 %. L'accès au site s'effectue à partir du chemin de Wilaya N° 11 menant vers Constantine.

Même si la configuration de ce site (légèrement accidenté et présentant quelques difficultés quant à son aménagement) ainsi que son éloignement relatif des principales zones de collecte constituent des critères peu favorables, le choix s'est imposé à cause de la rareté des terrains dans les environs immédiats de la principale ville du groupement. En effet, la configuration du site légèrement accidenté présente quelques difficultés à son aménagement.

L'aménagement du centre d'enfouissement technique nécessite la réalisation de casiers d'enfouissement afin d'augmenter les capacités de stockage et la durée de la vie du CET. Les casiers seront aménagés de telle sorte à faciliter le drainage des lixiviats vers la partie inférieure du site et le lixiviat sera drainé vers des bassins de lagunage (figure 1.1) [2].



Figure 1.1. Lagune au CET d'Elharia de Constantine

1.2.4 Mode d'exploitation du CET

Les aménagements du centre d'enfouissement technique portent essentiellement sur la réalisation de casiers étanches permettant un remplissage graduel de ces derniers selon un schéma déterminé par un cahier définissant le mode d'exploitation ainsi que les mesures compensatoires à même de préserver l'environnement.

L'enfouissement sera effectué dans les casiers préalablement imperméabilisés par une géo membrane en PVC recouverte de géotextile de protection contre le poinçonnement.

(Cette couche étanche pourra être remplacée par une membrane géo synthétique bentonitique constitué d'une couche de bentonite en « sandwich » entre deux films de feutre ou géotextile synthétique).

Les ordures seront disposées en couches d'épaisseur moyenne de 0,80 m uniformément étalées à l'aide d'engins épandeurs, tassées à l'aide d'un compacteur à pieds de moutons ou à lames, puis recouvertes d'un matériau (terre ou autre) sur une épaisseur de 15 cm.

Le dégazage sera effectué à l'aide de torchères mises en place à l'intérieur de buses en béton perforées. La distance entre les torchères est de 40 à 50 m. leur mise en place sera effectuée au fur et à mesure du remplissage du casier (figure 1.2) [2].

1.2.5 Epuration des lixiviats de décharge par lagunage

Le lagunage est un procédé biologique de dépollution des eaux usées, ou le traitement est assuré par l'assemblage entre les procédés aérobie et anaérobie impliquant un vaste éventail de microorganismes (principalement les algues et les bactéries). Les mécanismes de purification et les microorganismes qui y participent sont essentiellement les mêmes que ceux responsables du phénomène vivant, un cycle naturel qui se déroule continuellement.

La technique du lagunage mis en œuvre au CET d'el Haria, consiste en une succession de trois bassins peu profonds et généralement rectangulaires, la figure 1.3 présente un Schéma en coupe d'une lagune, l'eau s'écoule gravitairement de lagune à l'autre.

Dans un système de lagunage, la profondeur et la surface des bassins influencent le traitement (aérobie ou anaérobie) et accordent un rôle propre à chaque bassin.

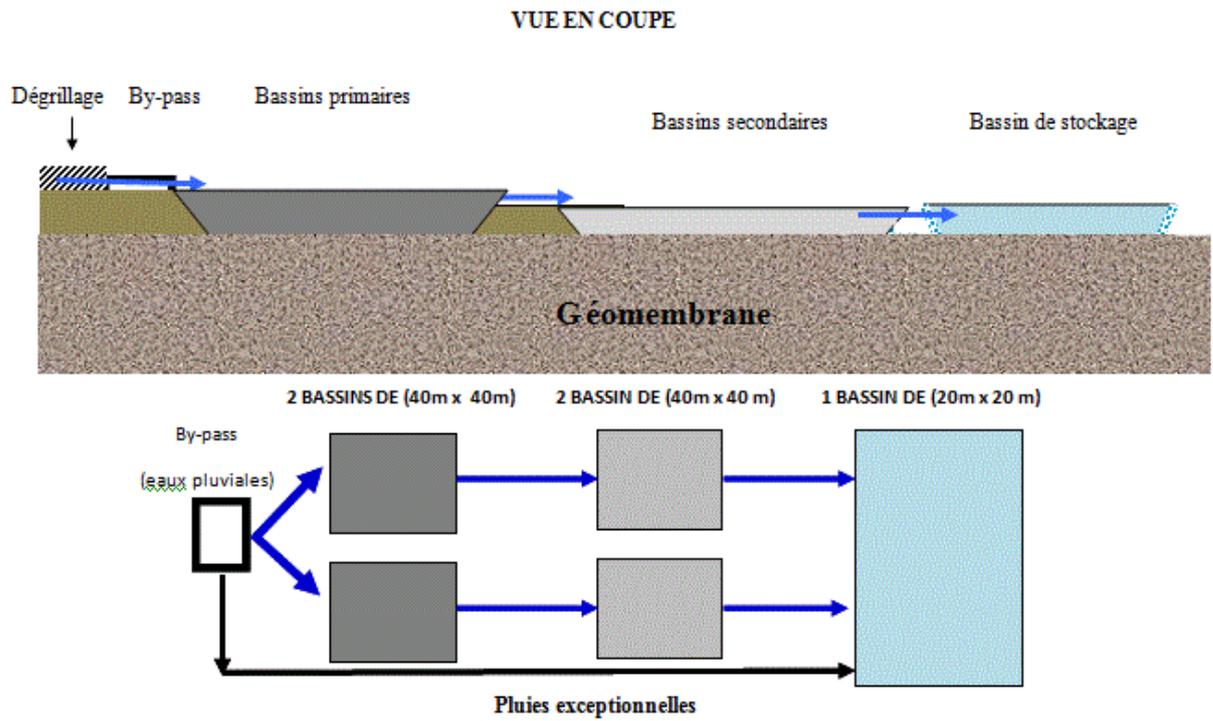


Figure 1.2. Schéma du traitement des lixiviats de CET par lagunage naturel

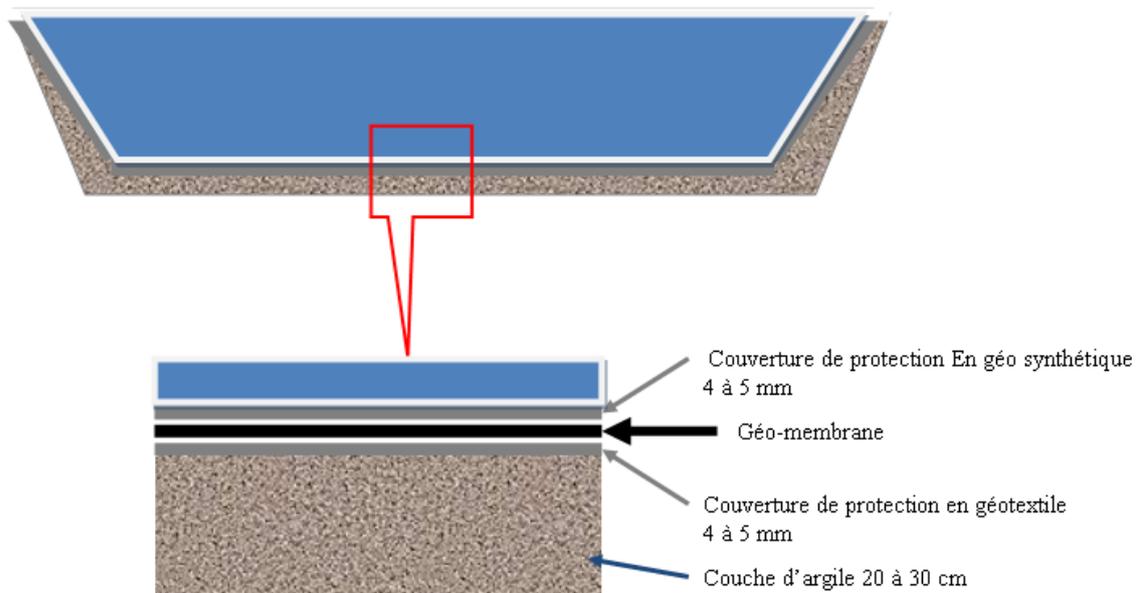


Figure 1.3. Schéma en coupe d'une lagune

1.2.6 Les lixiviats de CET

La percolation de l'eau de pluie à travers la décharge entraîne la production d'un effluent appelé lixiviats. Les lixiviats qui sortent vont donc être contaminés par de divers produits, métabolites, et polluants (matière organique, sels minéraux et bactéries) contenus dans la phase liquide présente dans le bioréacteur.

- **Production des lixiviats**

Les processus de production des lixiviats sont trop complexes, ce sont des processus de type physico-chimique et biologique. Les phénomènes biologiques aérobies et anaérobies jouent un rôle principal. En effet, les déchets enfouis alimentent les micro-organismes hétérotrophes (bactéries, levures, champignons) responsables de la dégradation de la matière organique fermentescible en substrat.

L'activité microbiologique a des effets multiples, directs tels que la génération de métabolites solubles (organiques et minéraux) et gazeux. Elle provoque des phénomènes physico-chimiques secondaires comme effets indirects qui peuvent être : changement des conditions du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, Température). Ces conditions influencent la solubilisation, la précipitation, et déclenchent des réactions chimiques et physico-chimiques des métabolites avec le déchet lui-même ou avec ses produits de lixiviation, qui résultent au fur et à mesure des modifications des conditions du milieu [3].

En outre les mécanismes biologiques sont eux-mêmes affectés par les conditions physico-chimiques du milieu qu'ils tendent à changer comme il est mentionné précédemment.

L'action biochimique des enzymes extra-cellulaires des microorganismes est la dégradation de la matière organique contenu dans les déchets (les protéines, hydrates de carbone, graisses, hydrocarbures...) en métabolites [4] :

- Soit minéralisés par des microorganismes aérobies, en métabolites finaux tels que H_2O , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), dégradés par les microorganismes anaérobies, en d'autres métabolites intermédiaires constitués principalement par des Acides Gras Volatils (AGV) et en métabolites gazeux (CO_2 , CH_4 , H_2S) ou en solution (CO_2 , NH_4^+ , S^{2-} et sulfures métalliques).

- Une fermentation aérobie aura lieu lors du passage de l'oxygène immédiatement après le dépôt des déchets ou bien dans le cas de faible compactage et absence de couverture. Pareille aux premières étapes de compostage qui résultent une formation de CO_2 , H_2O plus la chaleur.

La température au sein des déchets s'élève jusqu'à 60 °C. Après encaissement et compactage des déchets, l'oxygène présent s'épuise et des mécanismes anaérobies débutent résultant une formation de biogaz et des métabolites organiques et /ou minéraux solubles dans l'eau. Les étapes de dégradation biologique anaérobie de la matière organique présente dans les déchets sont illustrées dans la figure 1.4 [4].

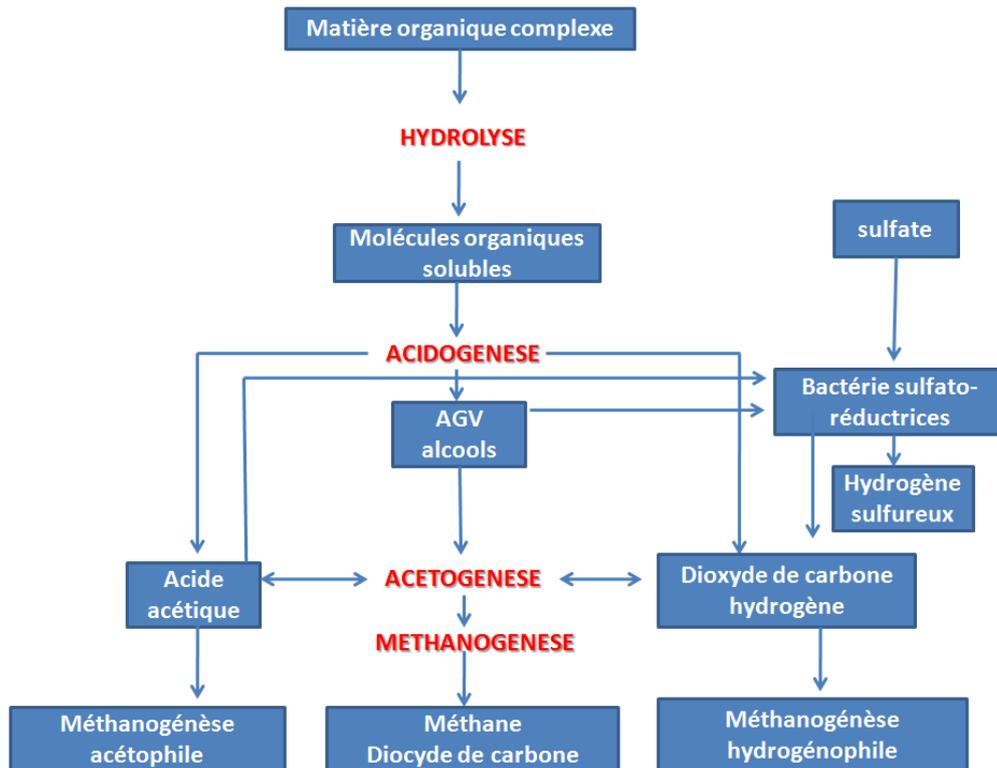


Figure 1.4. Organigramme de la biodégradation de la matière organique durant le stockage des déchets

Cinq étapes qui se déroulent lors d'une biodégradation anaérobie [4] :

L'hydrolyse c'est le passage de conditions aérobies aux conditions anaérobies, cette étape se caractérise par la chute du potentiel d'oxydoréduction, l'apparition d'acides carboxyliques et une augmentation rapide de la charge organique. En plus l'hydrolyse de la matière organique par les enzymes bactériennes conduit à l'obtention des sucres simples et d'acides aminés libres qui servent comme nutriments dans la phase suivante.

L'acidogénèse, c'est une formation des AGV à partir des produits formés par l'hydrolyse. Dans cette étape de biodégradation le pH diminue, une complexation des espèces métalliques aura lieu et une consommation d'azote et du phosphore pour la croissance de la biomasse avec production de CO₂ et d'H₂.

L'acétogénèse est l'étape où les AGV et les alcools sont transformés en CH₃COOH, CO₂ et l'H₂.

Enfin la méthanogénèse : les métabolites intermédiaires dans cette étape sont transformés en CH₄ et CO₂. Un changement dans les conditions du milieu (augmentation du pH, diminution du potentiel redox plus une précipitation des espèces métalliques, résultent de cette étape).

La charge organique diminue avec l'augmentation de la production de biogaz Jusqu'à la chute de production de biogaz où le métabolisme devient très lent à cause de la présence de peu de matière biodégradable et la formation des molécules complexes comme les acides humiques.

La nature des déchets enfouis dans les CET sélectionne le type et la concentration des sels soluble dans les lixiviats [3]. Le devenir de la matière minérale durant le stockage des déchets est présenté dans la figure 1.5. Cet organigramme montre, l'influence du CO₂ sur le sort de la matière minérale présente dans les déchets, les mécanismes de dégradation de la matière minérale sont liés directement aux mécanismes de la dégradation biologique de la matière organique [5].

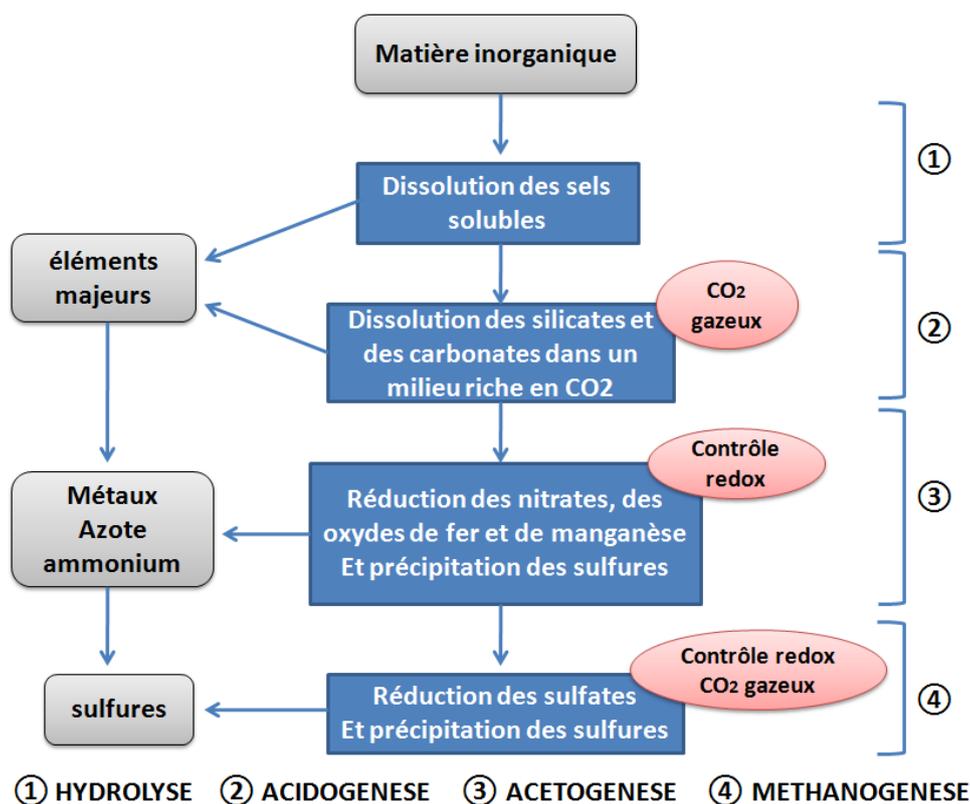


Figure 1.5. Organigramme de l'évolution de la matière minérale durant le stockage des déchets [5]

1.2.7 Impact des lixiviats sur l'environnement (Composition et évolution des lixiviats)

Les lixiviats ou "jus de décharges" sont des effluents toxiques issus des déchets, ils se composent de multiples éléments organiques et minéraux. D'après la littérature la toxicité des lixiviats issus de CET a été démontré, selon sa composition très diverse qui varie avec le temps et l'espace [4].

Au cours des nombreuses études menées sur la caractérisation des lixiviats de CET, plus de deux cent familles de composés organiques ont pu être identifiées.

On peut citer les composés carbonés cycliques ou aromatiques, les différents alcools, éthers, acides, cétones, phénols, phtalates aussi des composés azotés, soufrés et phosphorés. Certaines molécules sont des polluants qui représentent un grand danger pour l'environnement, comme le chloro- et dichlorobenzène, le toluène, le styrène, le naphthalène et les xylènes [4].

La composition globale des lixiviats est déterminée utilisant des analyses physicochimiques qui dépendent de nombreux facteurs (les variations climatiques saisonnières, la nature des déchets entreposés, et l'âge des déchets), ces derniers rendent la prédiction de la composition des lixiviats d'un site CET très difficile.

Dans la littérature, les auteurs classent les polluants en quatre types :

- La matière organique dissoute ou en suspension, exprimée en DCO tels que les AGV, les substances humiques et fulviques...
- Les micropolluants organiques tels que : les hydrocarbures, composés organohalogénés...
- Les composés minéraux sous forme ionique tels que : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ... ainsi que d'autres composés tels que les borates, les sulfites...
- Les cations de métaux lourds à l'état de traces, sous forme de complexe associer à des ligands minéraux (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) ou organiques (macromolécules de type humique et fulvique).

De nombreuses études ont rapporté que la concentration élevée d'azote ammoniacal participe considérablement à la toxicité des lixiviats [6]. Egalement la présence des microorganismes pathogènes contribue à la toxicité des lixiviats. Selon Oshode et al (2008) 112 espèces bactériennes appartenant à 17 genres différents existent dans les lixiviats, plus leurs production des substances toxiques [6].

Aussi la toxicité des lixiviats peut être causée selon Kjeldsen et al (2002) par la présence des composés xénobiotique comme les hydrocarbures aromatiques, les halogènes, et les métaux lourds [7].

La pollution organique biodégradable des lixiviats est présente, en général, durant les dix premières années d'exploitation du centre de stockage. La période de 30 ans prescrite par la réglementation permet d'assurer largement la collecte et le traitement des lixiviats les plus chargés [4].

Le traitement des lixiviats doit être très efficace car ces derniers possèdent une composition complexe et les normes de rejet s'appliquent sur la majorité des polluants, ce qui interdit au traitement d'être sélectif pour tel ou tel polluant.

Le changement important de la composition des lixiviats qui dépendent essentiellement de la nature des déchets enfouis, du bilan hydrique (la pluviométrie), l'âge du CET, engendre des contraintes pour le choix d'un procédé de traitement flexible.

1.2.8 Echantillonnage et méthodes d'analyses des lixiviats

Les sites d'échantillonnage doivent être soigneusement choisis, particulièrement dans le cas où les compositions peuvent varier considérablement au cours du temps.

L'effluent peut être dans un caniveau de grande section (exemple de lagune) et en fonction du diamètre sa composition peut varier aussi bien en profondeur qu'horizontalement.

Il est essentiel de prélever deux à trois échantillons en différents points et de les grouper de façon à obtenir un échantillon moyen [1].

Divers types d'analyses peuvent être réalisés pour caractériser les lixiviats, certaines mesures sont réalisées au moment du prélèvement pour éviter l'évolution des échantillons (pH, l'oxygène dissous, conductivité et température). D'autres analyses plus spécifiques tels que : (DCO, DBO₅, COT, MES, l'ammonium, les nitrate, nitrites phosphate, les métaux lourds (aluminium, chrome, cuivre, nickel, plomb...etc) sont réalisés au laboratoire.

1.2.9 Conclusion

Les lixiviats présentent aujourd'hui des enjeux économiques et environnementaux importants.

La complexité et la variabilité des lixiviats rendent difficile qu'un seul procédé pourra répondre à l'ensemble de ces critères.

Le lagunage est le moyen de traitement adopté pour le traitement des lixiviats du CET de Constantine. Le tableau 1.1 ci-dessous montre les caractéristiques de chaque lagune. Le prélèvement a été fait le 18 avril 2017.

Tableau 1.1. Paramètres mesurés des lixiviats des trois lagunes de CET de Constantine

Paramètres mesurés	lixiviats de la 1 ^{ère} lagune	lixiviats de la 2 ^{ème} lagune	lixiviats de la 3 ^{ème} lagune
pH	8,31	8,37	8,50
DCO (mg d'O₂/L)	4905	4756	4701
DBO₅ (mg d'O₂/L)	600	700	900

D'après les résultats de caractérisation des trois lagunes (tableau 1.1), on remarque que les valeurs sont trop élevées par rapport aux normes de rejet avec une DCO et une DBO₅ de 120 et 35 mg d'O₂/L respectivement (voir l'annexe A des valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels).

Et que lors du passage d'une lagune à une autre les paramètres indicateurs de pollution ne diminuent presque pas, ce qui prouve que le traitement des lixiviats par lagunage n'est pas efficace. Ceci est peut-être causé par la grande charge en pollution.

Dans cette étude nous proposons d'autres procédés physicochimiques pour remédier à cette inefficacité à savoir : l'électrocoagulation qui va être évalué par rapport à sa doyenne la coagulation floculation chimique conventionnelle.

1.3 La coagulation chimique

La vitesse de chute des particules (tableau 1.2) étant proportionnelle au carré de leur diamètre (loi de Stokes), on conçoit qu'il est avantageux d'en réunir deux petites particules pour former une grosse. Au niveau des colloïdes et des particules très petites, on appelle cette opération coagulation et au niveau des particules plus grosses, on parlera de la floculation.

Ces processus sont à considérer comme des traitements préparatoires à de nombreuses séparations solide-liquide, comme la décantation et la flottation ...etc. [8]

Tableau 1.2. classement des particules [9]

Classement	Particules	Taille (μm)
1	Solubles	$<10^{-3}$
2	Colloïdales	10^{-3} - 1
3	Supracolloïdales	1- 100
4	Sédimentables	>100

Il existe deux types de coagulation :

- La coagulation mécanique : communiquer aux particules une énergie cinétique suffisante pour que soit franchie la barrière d'énergie.
- La coagulation physicochimique : abaisser la barrière d'énergie en diminuant les forces de répulsion électrostatique [8].

C'est donc le traitement physique qui accordé l'éliminer tout ou une fraction des polluants des effluents notamment les fractions vivantes ou particulaires inertes, les fractions floculables des matières organiques et de quelques métaux lourds, micropolluants associés aux MES et macromolécules colloïdales.

Ces substances exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique prévenant leur assemblage. C'est ce phénomène qui remet certaines suspensions totalement stables.

La déstabilisation d'une suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation [4].

1.3.1 Théorie de la double couche

Les charges électriques portées par des ions, se répartissent en deux couches.

On rencontre alors dans l'ordre :

1. La particule, souvent chargée négativement dans la nature, l'origine de cette charge peut être diverse :
 - Adsorption préférentielle d'ions, comme OH^- en milieu aqueux, petits et fortement polarisables.
 - Ionisation de groupes chimiques à la paroi de la particule.
 - Ions formés par réaction entre la particule liquide.
2. Une couche fixe d'ions de signe contraire (couche de STERN).
3. Une couche diffuse (à cause de l'agitation thermique) de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY).
4. La masse liquide.

Dans la couche fixe de STERN, le potentiel décroît linéairement, puisque les ions y sont empilés uniformément.

Dans la couche diffuse de GOUY, la décroissance du potentiel suit la loi de poisson. A la limite entre les deux couches règne le « potentiel de STERN ».

Un peu plus loin dans la couche diffuse existe un plan de cisaillement délimitant la zone de déformabilité, et où règne le « potentiel zêta » que l'on considère comme caractéristique de la stabilité de la suspension [8].

1.3.2 Le potentiel Zêta

Le colloïde se déplace avec une partie de sa double couche (Figure 1.6). Cette couche, liée au colloïde, correspond à la couche fixe de la théorie de Stern. Le colloïde se caractérise par deux potentiels :

- Le potentiel E (Potentiel à la surface du colloïde ou potentiel thermodynamique (Nernst)).
- Le potentiel Z (Potentiel à la surface du plan de cisaillement ou potentiel électrocinétique).

Ce potentiel Z, encore appelé potentiel Zêta, régit le déplacement des colloïdes et leur interaction mutuelle. Il est calculable selon la relation suivante :

$$me = \frac{\varepsilon Z}{K\eta} \quad (1.1)$$

me : Mobilité électrophorétique

η : Constante diélectrique du milieu

ε : Viscosité dynamique

k : 4 ou 6 suivant les hypothèses.

Des particules ayant le même potentiel électrocinétique Zêta possèdent la même mobilité électrophorétique indépendamment de leur diamètre.

L'appareil permettant de mesurer le potentiel électrocinétique c'est le Zétamètre [10].

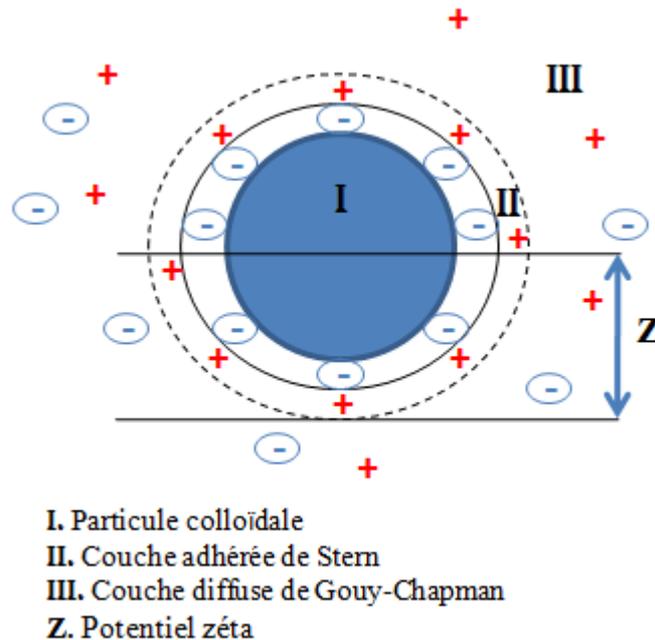


Figure 1.6. Structure de double couche d'une particule colloïdale

1.3.3 Mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation

Il est connu depuis longtemps que les contaminants sont stabilisés dans des solutions aqueuses à cause de petits charges électrostatiques à la surface des molécules ou des particules.

Deux particules colloïdales se repoussent à cause de leurs charges négatives, elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- Force d'attraction gravitationnelle de van de waals F_A , liée aux charges, la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu.
- Force de répulsion électrostatique F_R , liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta.

En compétition avec cette répulsion est la force de van der Waals, une force intermoléculaire faible qui se traduit par l'attraction des molécules à l'autre.

Cependant, la force de van der Waals est très faible et diminue rapidement avec l'augmentation de la distance entre les particules.

Si la répulsion causée par le plus fort, la force de van der Waals fera les particules de coaguler [11].

L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive E_R due au potentiel électrique et l'énergie attractive E_A . E et A sont des grandeurs proportionnelles [12].

L'ajout d'électrolytes qui sont bivalents ou, plus efficacement, les cations trivalents est le conventionnel moyen de surmonter la force de répulsion des charges et de provoquer la coagulation dans les particules suffisamment grandes pour précipiter hors de la solution [13].

Dans la coagulation chimique conventionnelle et les précipitations, une modification chimique est ajoutée à la solution. L'amendement est généralement le sulfate d'aluminium, la chaux (oxyde de calcium), le sulfate de fer ferrique, ou polymères organiques naturels (polyélectrolytes) et synthétique.

Dans chaque cas, la partie chargée de l'additif chimique déstabilise et se lie avec les charges opposées (contaminants en solution), et les obligeant à coaguler ensuite se précipiter [13,14].

1.3.4 Le choix du réactif

Prendre en considération la valence, c'est ce qui éclaircir l'emploi courant des sels de fer et d'aluminium qui sont trivalents.

Durant la coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le titre alcalimétrique complet (TAC) et la conductivité sont changées.

Le rendement du traitement appartenir au pH. Le pH optimal engendre un accord entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et le point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant à la solubilité du métal minimal).

Pour rendre le traitement plus affectif, quelques additifs participant à la formation des floccs résistants d'un diamètre plus grand sont utilisés [12].

La coagulation chimique et l'électrocoagulation ont le même mécanisme dans lequel les particules chargées en suspension colloïdale sont neutralisés par collision mutuelle avec des ions hydroxyde métallique puis agglomérées, et finalement ils seront suivis par une sédimentation et /ou flottation.

La différence entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique réside dans la nature et surtout la manière dont les ions aluminium ou de fer sont livrés [15].

Une évaluation de l'efficacité d'électrocoagulation et celle de la coagulation chimique à réduire la pollution des lixiviats de CET est intéressante.

1.4 L'électrocoagulation

1.4.1 Historique de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires, cette technique a été développée avant le 20ème siècle, Au cours de dernière décennie, elle a été de plus en plus utilisée en Amérique du Sud et en Europe pour le traitement des eaux usées industrielles [16].

Le premier document rapportant l'utilisation de l'électrocoagulation (EC) pour le traitement des effluents est un Brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse [17], L'application de l'électrolyse a été brevetée par Elmore en 1904 pour l'enrichissement en minéraux [18]. En outre en 1909 aux États-Unis l'utilisation des électrodes en fer et en aluminium a également été brevetée. Concernant l'application d'EC à grande échelle a été mise en place aux États-Unis en 1946 pour traiter l'eau destinée à la consommation humaine [19].

D'après Persin et Rumeau (1989), l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation d'électricité permettre un développement significatif des techniques électrochimique de traitement dans les prochaines années [3].

Ces dernières années, on constate une recrudescence d'intérêt d'utilisation de l'EC pour le traitement des différents effluents et son efficacité de traitement a été prouvée sur divers polluants tels que : les métaux (Pb, Cd, Cr, As, Cu, Zn, Ni...), les anions (CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- et Cl^-), les composés organiques, les Hydrocarbures, Minéraux, colorants organiques, huiles et graisses [20,21].

Plusieurs travaux ont testé l'électrocoagulation et ont montré sa satisfaction de traitement pour la plupart des effluents. Le tableau 1.3 résume quelques exemples.

Tableau 1.3. Exemples d'effluents traités par EC

Effluent	Rendement	Paramètres de polluants	Electrodes	Année	Réf
Eau chromée	78 à 99,6 % d'abattement des Métaux lourds	Métaux lourds (As, Cr)	Al/Fe	2007	[22]
Effluents textiles	98% abattement de turbidité et 77% DCO	DCO, MES, COT, Turbidité	Fe et Al	2003	[23]
Effluent d'agro-industries	82 à 86% d'abattement de DCO	DCO, azote, germes pathogènes, turbidité	Fe et Al	2008	[24]
Eaux usées Phosphatées	100% d'abattement de phosphate avec l'Aluminium.	Phosphate	Al et Fe	2006	[25]
Eau de consommation	Fluorure réduit de 6mg/l à moins de 1mg/l	Fluorure	Al	2008	[26]
Eau contenant de cuivre, plomb, cadmium	abattement de Cu de 80%, 100% d'abattement du Pb et du Cd à pH 7 et plus	Cu, Pb, Cd	Lame d'acier	2006	[27]
Solution aqueuse contenant du (zinc, cuivre, nickel, chrome, argent)	Réduction directe du Zn, Cu, Ni et Ag, puis précipitation en partie sous forme d'hydroxydes, puis coprécipitation avec Al(OH) ₃ , réduction directe à la cathode du Cr VI, puis précipitation sous forme de Cr(OH) ₃	zinc, cuivre, nickel, chrome et argent	Al	2008	[28]
Eaux usées contenant du Cr VI	Réduction de CrVI en Cr III par le Fe II, Fe (III) formé	Cr VI	Hybride Fe-Al	2005	[29]
CI acide orange 10	60% d'abattement de CI acide orange par EC	CI acide orange 10	Fe	2007	[30]
Effluent textile	Abattement 100% de couleur, et 84% de DCO	Couleur DCO	Fe	2006	[31]
Emulsions d'industries (pétrolière, d'automobile, et fabrication de machine)	Abattement de l'huile atteignant 96%	Emulsions huile/eau	Fe en EC combiné avec CC utilisant le FeSO ₄	1991	[32]

1.4.2 Principe d'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions. Elle se caractérise par une production réduite de boues, l'absence de produits chimiques et la facilité d'utilisation [33].

L'EC vient de l'électrolyse, qui signifie littéralement casser des substances utilisant de l'électricité. Le processus déstabilise les contaminants en suspension, émulsifiés ou dissous dans un milieu aqueux par l'introduction de courant électrique.

Cette technique est basée sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant entre deux électrodes immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions susceptibles de produire un coagulant par dissolution des anodes sacrificielles (en aluminium ou en fer) [34]. Les anodes et cathodes peuvent être de même ou de différents matériaux, comme l'électrode Fe [35], Al / Fe [36,37], afin que le fer et l'aluminium soient couramment utilisées en raison de leur grande disponibilité, de leur faible coût et de leur meilleure dissolution.

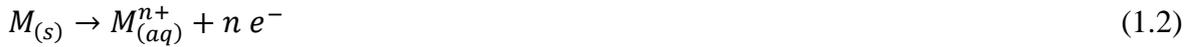
Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu durant un processus d'EC tels que les réactions électrochimiques d'oxydoréduction, les réactions chimiques inter-ioniques, les adsorptions physiques ou chimiques entre hydroxydes et polluants et adsorption chimique entre les ions métalliques et la pollution, les interactions entre gaz produit et la solution.

Les espèces polluantes ioniques chargées ou autres sont éliminées des eaux usées soit par leur réaction avec un ion métallique coagulant (ayant une charge opposée) ou avec des floes d'hydroxydes métalliques générés dans l'effluent.

1.4.3 Le mécanisme d'élimination des polluants par électrocoagulation

Lorsque un potentiel électrique est appliqué, l'anode subit une oxydation, tandis que la cathode est soumise à une réduction. Les réactions électrochimiques avec le métal M comme anode peuvent être comme suit [38]:

À l'anode :



À la cathode :



Les espèces cationiques du métal anodique se dissolvent dans l'eau selon la réaction (1.2). Ces cations réagissent avec les contaminants, créant des oxydes métalliques et des hydroxydes qui précipitent.

De plus, la production de gaz d'oxygène à l'anode par électrolyse de l'eau et celle du chlore gazeux des ions chlorure si elles sont présentes dans les lixiviats sont décrites par les réactions (1.3) et (1.4) respectivement.

Simultanément, des réactions ont lieu à la cathode, produisant de l'hydrogène gazeux à partir de la réduction des molécules d'eau, comme indiqué par (1.5), entraînant un mouvement ascendant des bulles de gaz hydrogène accompagné de celui des floccs facilitant ainsi leur séparation de l'eau traitée par flottation, la sédimentation et filtration [17].

Une autre réaction cathodique importante entraîne la réduction des cations métalliques dissous à son état élémentaire selon la réaction (1.6) et son dépôt sur la cathode [39]. Le processus peut être résumé dans la figure 1.7.

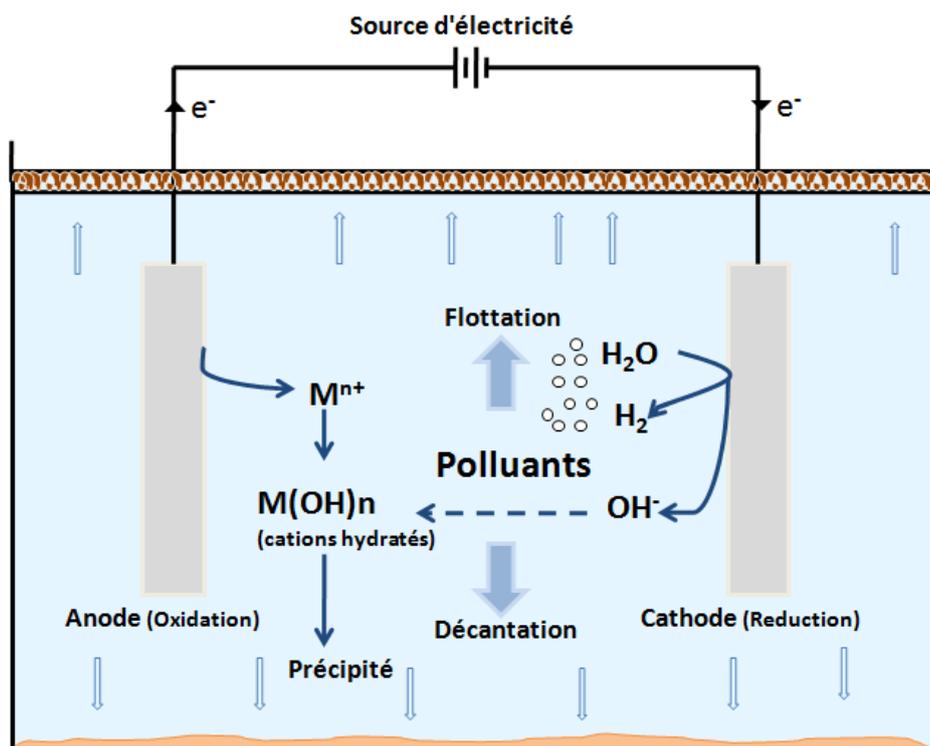
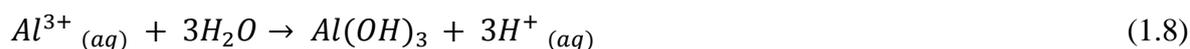


Figure 1.7. Schéma d'une cellule d'électrocoagulation (deux électrodes)

1.4.4 Le mécanisme dans le cas d'anode en aluminium



Dans le cas d'aluminium, premièrement des espèces monomères cationiques, comme Al^{3+} et $Al(OH)_2^{+}$, à faible pH, sont générées à partir de la dissolution de l'anode d'aluminium qui, à des valeurs de pH appropriées, sont initialement transformées en $Al(OH)_3$ et finalement polymérisé en $Al_n(OH)_{3n}$ selon les réactions subséquentes [7]:

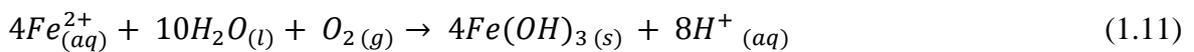
Au cours du procédé d'EC et en fonction du pH de la solution, des espèces monomères telles que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)^{4-}$ et des espèces polymères telles que $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ sont formés, ces complexes agissent comme un coagulant. Ils sont adsorbés sur les particules, puis neutralisent les charges de surface colloïdales, de la même manière que la coagulation chimique dans le traitement conventionnel de l'eau [39].

1.4.5 Le mécanisme dans le cas d'anode en fer

Le fer lors de l'oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$ où $n = 2$ ou 3 , deux mécanismes ont été proposés pour la production de $Fe(OH)_n$.

- **Mécanisme 1**

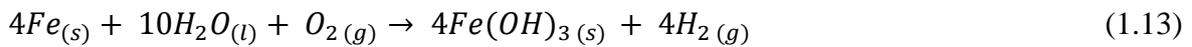
Anode :



Cathode :



Globalement :

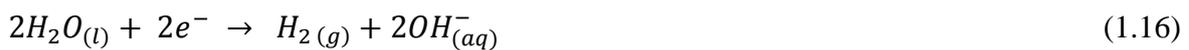


- **Mécanisme 2**

Anode :



Cathode :

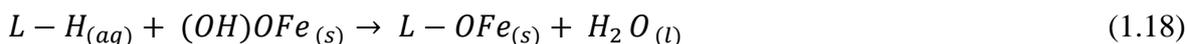


Globalement :



Le $Fe(OH)_{n(s)}$ formé reste dans la solution sous la forme d'une suspension gélatineuse qui peut éliminer les polluants des eaux usées soit par complexation, soit par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation.

Dans le mode de complexation de surface, le polluant agit comme un ligand (L) pour lier chimiquement le fer hydraté :



La préhydrolyse des cations Fe^{3+} conduit également à la formation de groupes réactifs pour le traitement de l'eau [40].

1.4.6 Mode de connexion des électrodes

L'utilisation d'électrodes à grande surface est nécessaire pour l'amélioration des performances, ont été réalisés en utilisant des cellules EC soit avec des électrodes monopolaire ou bipolaire [38].

Les trois modes de connexions différents dans une cellule d'électrolyse, sont schématisés dans la figure 1.8 ci dessous.

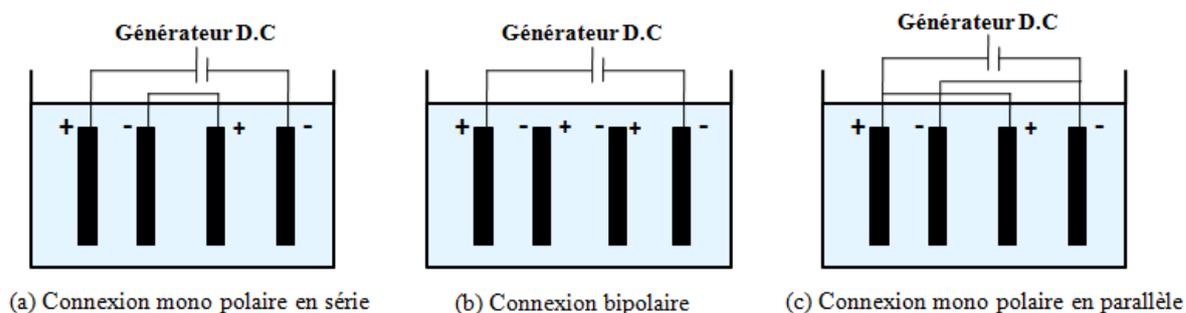


Figure 1.8. Différents modes de connexion

Le montage parallèle est constitué essentiellement de paires de métal conducteur placé entre deux plaques d'électrodes parallèles et une source de courant continu.

Dans un arrangement monopolaire, chaque paire de "sacrificielle électrodes "est connecté en interne avec l'autre, et n'a pas d'interconnexion avec les électrodes externes. Cette installation des électrodes monopolaires avec les cellules série est électriquement semblable à une seule cellule avec des électrodes de nombreuses interconnexions.

Dans un arrangement bipolaire, les électrodes sacrificielles sont placées entre les deux électrodes parallèles sans aucun branchement électrique. Les deux électrodes monopolaires sont reliées à la source d'alimentation électrique sans interconnexions entre les électrodes sacrificielle. Cet arrangement cellulaire offre une configuration simple, qui facilite un entretien facile.

Quand un courant électrique est passé à travers les deux électrodes, les côtés neutre de la plaque conductrice sera transformé aux côtés chargée, qui ont une charge opposée par rapport au côté parallèle à côté de lui [41].

D'après la littérature l'électrocoagulation avec Fe / Al (anode / cathode) a été plus efficace pour le processus de traitement de pair d'électrodes Fe / Fe [42].

Un circuit électrique est associé directement au mode de connexion appliqué, on remarque que, pour une intensité fixe, la tension indispensable sera plus Considérable pour le mode en série que pour le mode en parallèle parce que les résistances s'additionnent (l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est similaire), alors qu'en mode parallèle, elle soumet de la résistance de chaque cellule individuelle (constituée de deux électrodes). Pour exécuter un mode parallèle, ça nécessiterait la disposition d'un générateur accordant de livrer un courant élevé, en deçà d'une faible tension alors qu'en mode en série, il requerrait un générateur qui permettre d'imposer des intensités partiellement faibles et des tensions plus élevées.

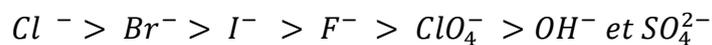
L'efficacité de l'élimination de la pollution et le coût d'exploitation des configurations monopolaires et bipolaires ont été comparées dans plusieurs études.

Les résultats de ces études résument que la configuration monopolaire à un coût d'exploitation inférieur, mais dans certains cas, une élimination plus importante des polluants pourraient être obtenus avec configuration bipolaire, probablement en raison de réactions secondaires supplémentaires [43 – 46].

1.4.7 Passivation des électrodes

La passivation des électrodes, en particulier des électrodes d'aluminium, a été largement observée et reconnue comme préjudiciable à la performance du réacteur. Cette formation d'une couche d'inhibition, généralement un oxyde sur la surface de l'électrode, va empêcher la dissolution du métal et le transfert d'électrons, ce qui limite l'ajout du coagulant à la solution. Au cours du temps, l'épaisseur de cette couche augmente, ce qui réduit l'efficacité du processus d'électrocoagulation [41].

La plus opérationnelle stratégie c'est l'inversement périodique de polarité des électrodes qui a un impact réducteur de passivation important. En outre, l'ajout d'anions également ralentit la passivation de l'électrode. L'effet positif est dans cet ordre [47] :



Spécialement, l'addition du Cl^{-} dans la solution aqueuse inhibe la passivation électrode processus largement. Également un rinçage régulier de surface d'électrode est nécessaire [41].

1.4.8 Facteurs influant l'électrocoagulation

Généralement, les processus électrochimiques sont influencés par la densité du courant appliquée, le type d'électrode utilisé, la distance entre les électrodes, le temps d'électrolyse, le pH initial et la conductivité de la solution [48].

a) Effet de la densité du courant et du temps d'électrolyse

L'exploitation de la densité du courant est très importante dans l'électrocoagulation, car il est le seul paramètre de fonctionnement qui peut être contrôlés directement. C'est le paramètre clé opérationnel, affectant non seulement le temps de réponse du système, mais aussi influencer fortement le mode de séparation des polluants.

Dans le système d'électrocoagulation l'espace entre les électrodes est fixé et le courant est en alimentation continue. La densité du courant détermine directement à la fois la dose du coagulant et les taux de production de bulles. Elle influence fortement mélange de solution et de transfert de matière au niveau des électrodes [49].

La loi de Faraday permet d'accéder à la quantité théorique du métal dissous durant un temps d'électrolyse t et une intensité du courant I .

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (1.19)$$

Avec :

m : masse du métal dissous (g)

I : intensité du courant imposé (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

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

La plus haute densité de courant admissible ne peut pas être le mode le plus efficace de fonctionnement d'un réacteur. Il est bien connu que la densité optimale actuelle toujours implique un compromis entre les coûts d'exploitation et l'utilisation efficace de l'agent coagulant introduit [50].

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons: soit par décantation [51,52] ou flottation [53,54].

La différence entre l'élimination des polluants par décantation ou flottation semble être la densité de courant. Un faible courant produit une faible densité de bulles, conduisant à un état de faible dynamique de flux à la hausse qui encourage la sédimentation plus que la flottation.

Lorsque le courant est augmenté, l'augmentation de la densité de bulles, se traduit par un flux de plus grande tendance à la hausse. Ainsi, les contaminants peuvent être éliminés par flottation [41].

Le temps d'électrolyse affecte également l'efficacité du processus d'EC, en effet il peut s'accroître ou s'abaisser en fonction de la densité du courant ou du pH [35].

b) Effet de la conductivité

La conductivité est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes, c'est un paramètre important dans les processus d'électrolyse afin d'assurer un bon passage du courant électrique à travers la solution [55].

Lorsque la conductivité électrolytique est faible, le rendement du courant diminue donc l'application d'un potentiel plus grand est indispensable pour arriver à la passivation de l'électrode par conséquent ceci conduit à une augmentation du coût du traitement. donc comme solution alternative, l'élévation de la conductivité électrique de la solution optimise la consommation d'énergie et réduit le temps de traitement [55,56].

En règle générale, NaCl a été ajouté afin d'augmenter la conductivité électrolytique. Le chlorure Active produira également dans l'électrolyse Cl, ce qui contribuera à la désinfection de l'eau [57]. Et, l'addition de Cl permettra aussi de réduire l'effet négatif de CO_3^{2-} et SO_4^{2-} .

La présence de CO_3^{2-} et SO_4^{2-} va entraîner le dépôt de Ca^{2+} et Mg^{2+} et la formation de la couche d'oxyde, ce qui diminuera le rendement en courant rapidement. Il est donc recommandé que, parmi les anions présents, il devrait être 20% de Cl^- pour assurer un fonctionnement normal de l'électrocoagulation dans le traitement de l'eau.

Toutefois, la présence des ions NO_3^- dans l'eau n'a presque aucun effet sur le processus d'EC [41].

c) Effet de la température

La température de la solution influe également le processus d'électrocoagulation. La dissolution de l'anode Al a été étudiée dans la gamme de température de l'eau de 2 à 90°C.

L'augmentation de l'efficacité est rapide lorsque la température de l'eau passe de 2 à 30°C. L'augmentation de la température accroît le rendement en courant par l'accélération de la réaction de destruction de la couche d'oxyde.

Cette couche d'oxyde (alumine) se forme spontanément quand l'aluminium est présent avec l'eau selon la réaction suivante :



Toutefois, lorsque la température a été plus de 60 °C, le rendement du courant a commencé à diminuer. Dans ce cas, le volume de colloïde $\text{Al}(\text{OH})_3$ va diminuer et les pores produites sur l'anode Al sera fermé [41].

d) Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans la coagulation électrochimique et chimique [58,59].

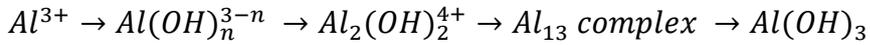
Sous certaines conditions, les complexes et divers composés polymère peuvent être formé par réaction d'hydrolyse et polymérisation.

Dans le cas d'aluminium, la formation Al^{3+} peut être décrite comme suit :





Avec l'accroissement de l'hydrolyse d' Al^{3+} , le composé de coordination $Al(OH)_3$ (précipité) peut se former.



Dans la gamme de pH de 4-9, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, et $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ sont formés.

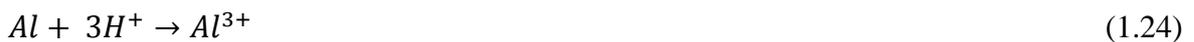
La surface de ces composés a de grandes quantités de charge positive, ce qui peut conduire à la neutralisation par adsorption et des réactions électrochimiques nettes.

À un $pH > 10$, $Al(OH)_4^-$ est dominante, et l'effet de la coagulation diminue rapidement. À faible pH, Al^{3+} est dominante (pas de coagulation).

Dans le processus de coagulation chimique, le pH est nécessaire pour être réglé parce que les pH de la solution diminuent avec l'ajout du coagulant.

Dans la coagulation électrochimique, l'évolution de H_2 à la cathode augmente la concentration d' OH^- . Ainsi, le pH dans la solution aqueuse augmente lorsque le pH de l'eau d'origine est dans la gamme de 4-9.

Toutefois, lorsque le pH de l'eau d'origine est supérieur à 9, le pH de l'eau traitée va diminuer. Par rapport à la coagulation chimique, l'électrocoagulation peut neutraliser le pH de l'eau traitée dans une certaine mesure par l'intermédiaire des réactions suivantes :



Dans des conditions acides, le CO_2 peut être purgé à l'évolution de H_2 et O_2 .

En particulier, la dissolution de l' Al se produit par l'équation (1.5). Et, le $Al(OH)_3$ formé se dissout également, la réaction (1.24) se produit vers la gauche facilement.

Ces réactions sont responsables de l'augmentation du pH de la solution. A pH élevé, la réaction (1.25) se produit vers la droite facilement, Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent précipiter avec $Al(OH)_3$.

A un pH plus élevé, la réaction (1.26) se produit. Ces processus sont responsables de la diminution de pH de la solution aqueuse [41].

e) **Distance entre électrodes**

L'espacement entre les électrodes affecte les réactions d'électrolyse. c'est un paramètre déterminant qui peut influencer sur la taille du réacteur et la consommation d'énergie [46].

Lorsque l'espacement inter-électrodes augmente, il se produit une augmentation de la tension de la cellule, entraînant une augmentation de la consommation d'énergie [44].

C'est pour cette raison que les espacements plus étroits améliorent les caractéristiques de transfert de masse et diminuent les pertes ohmiques. par ailleurs la présence du gaz produit plus la diminution de distance engendre l'augmentation de résistance électrique [45].

- **La chute ohmique**

La chute ohmique est une chute de potentiel due à la résistance de la solution, autrement dit la différence de potentiel nécessaire pour déplacer les ions à travers la solution [60].

La chute de potentiel ohmique est proportionnelle à l'espacement inter-électrodes, la réduction de cet espacement affecte la réduction de la consommation d'énergie [61].

Elle peut influencer significativement les mesures électrochimiques (voir l'équation) [60].

$$\eta_{IR} = I \cdot d / A \cdot K \quad (1.27)$$

Où :

η_{IR} : la chute ohmique

I : le courant (en ampères)

d : la distance entre électrodes (en mètres)

A : la surface d'anode active (en mètres carrés)

K : la conductivité (mS/m)

A partir de l'équation ci-dessus, on déduit que la chute ohmique η_{IR} augmente avec l'augmentation de la distance des électrodes. Pour cela la chute ohmique causé par l'augmentation de la distance entre électrodes n'est pas recommandée dans le processus d'EC et devrait être évitée [62].

1.5 Comparaison entre électrocoagulation et la coagulation chimique

L'électrocoagulation est un processus qui consiste à créer des troupeaux d'hydroxyde métalliques dans l'eau par électro-dissolution des anodes solubles, généralement en fer ou en aluminium.

En coagulation chimique, l'hydrolyse des sels métalliques, à base d'aluminium ou de fer, par exemple, des sulfates l'aluminium et les chlorures de fer, sont très largement utilisés comme coagulants dans le traitement de l'eau. Il ya quelques avantages pour les EC par rapport à la coagulation chimique, qui sont comme suit :

1. Dans le processus de coagulation chimique, l'hydrolyse des sels métalliques conduira à une diminution du pH et il est toujours nécessaire de moduler le pH des effluents. Le coagulant est très sensible au changement de pH et une coagulation efficace est obtenue au pH 6-7.

Alors que dans l'électrocoagulation, l'effet de neutralisation du pH est efficace dans une large gamme de pH (4-9).

2. Les Flocs formés par l'EC sont similaires aux floccs chimiques. Mais les floccs formés par EC tendent à être beaucoup plus grands, contiennent moins d'eau liée, résistants à l'acide, et sont plus stables.

Le processus de coagulation chimique est toujours suivi par une sédimentation et une filtration. Alors que le processus d'électrocoagulation est suivi que par une sédimentation ou flottation. Les bulles de gaz produites lors de l'électrolyse peuvent transporter le polluant au début de la solution où il peut être plus facilement, recueilli, et éliminé [41].

3. Les polluants secondaires causés par les substances chimiques qui sont ajoutés (coagulant et flocculants) durant la CC peuvent être évités dans le cas de l'EC.

4. Le processus d'EC a l'avantage de traiter l'eau à basse température et à faible turbidité. Dans ce cas, la coagulation chimique a du mal à parvenir à un résultat satisfaisant.

5. Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm [63], et contribuent fortement à l'agitation du milieu.

6. l'EC possède un équipement simple et facile à être utilisé.

Les inconvénients de l'EC sont les suivantes :

- "Les électrode sacrificielles" sont dissous dans les eaux usées à la suite de l'oxydation, et doivent être remplacées régulièrement.
- La passivation des électrodes au cours du temps a limité sa mise en œuvre [41].
- Une conductivité importante des eaux usées à traité est nécessaire [64].

Plusieurs facteurs affectent l'électrocoagulation d'où l'optimisation et l'étude paramétrique sont indispensables afin d'arriver à obtenir l'optimale de chaque paramètre. Cependant, un grand nombre d'expériences et beaucoup de temps sont nécessaires pour optimiser le procédé d'EC.

Pour remédier à cette difficulté nous avons fait appel à l'application d'un plan d'expérience afin de d'organiser et minimiser au mieux les essais qui accompagnent cette recherche expérimentale.

1.6 Les plans d'expériences

Un plan d'expériences limitant le nombre nécessaire d'essais avec l'obtention d'un maximum de renseignements et la meilleure précision possible sur la surface de réponse [65].

L'exploitation des résultats expérimentaux permet de connaître les facteurs et /ou les interactions qui ont une influence statistiquement significative sur la réponse étudiée où les coefficients du modèle polynomial sont calculés, plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le facteur ou l'interaction sera influente sur la réponse [66].

L'application des plans d'expériences permet de trouver un lien entre une réponse (y) et les variables qui ont une influence sur cette grandeur (xi). Ce qui nous mène à une fonction du type : $y = f(x)$.

1.6.1 Historique des plans d'expériences

Sir Ronald Fisher (1890-1962) le premier mathématicien qui s'intéresse à l'utilisation des plans d'expérience, pour but d'augmentation des rendements agricoles en combinant divers types d'engrais, de variétés végétales, de méthodes de cultures, de types de sols, etc...

Suite à son emploi, en 1919, à la «Rothamsted Experimental Station», centre de recherche agronomique de Londres, face à la difficulté liée à la réalisation de la totalité des expériences pour cette raison des configurations expérimentales basées sur des modèles sont proposées [67].

1.6.2 La Méthodologie de Surface de Réponse (RSM)

Une technique basée sur des statistiques appelée méthode de surface de réponse (RSM) au tant qu'outil de conception expérimentale puissant, adaptée pour optimiser la surface de réponse influencée par divers paramètres de processus et pour quantifier la relation entre les paramètres d'entrée contrôlables et les surfaces de réponse obtenues.

RSM peut-être utiliser pour évaluer la signification relative de plusieurs facteurs même à la présence d'interactions complexes [68].

L'objectif de plan d'expérience est de trouver un modèle mathématique qui associé la réponse Y aux variables indépendantes (facteurs : X_1, X_2, \dots, X_n), permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. De plus, l'application d'un plan expérimental statistique réduit le nombre d'expériences à son niveau optimal et donc les ressources allouées (temps, réactifs et le travail expérimental).

Un modèle pour une réponse donnée (Y) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_i X_i + a_j X_j + a_{ii} X_i^2 + a_{jj} X_j^2 + a_{ij} X_i X_j \dots \quad (1.28)$$

Avec les coefficients $a_0, a_i, a_j, a_{ii}, a_{jj}, a_{ij}$ représentent respectivement : la constante, les coefficients linéaires, les coefficients quadratiques et les coefficients des interactions entre variables.

1.6.3 Les plans factoriels composites (Surface de réponse)

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) est une technique statistique empirique utilisée pour l'analyse de régression multiple des données quantitatives obtenues à partir des expériences statistiquement développées suivie par une résolution des équations multi variables.

Une surface de réponse est la représentation graphique des équations multivariées, elle décrit l'effet individuel et cumulatif des variables et leurs l'interaction mutuelle d'essai sur la réponse [65,69].

Un plan composite comporte trois parties : un plan factoriel à deux niveaux par facteur analogue, un point au centre du domaine expérimental, des points axiaux situent sur les axes de chaque facteur.

Un plan composite prend facilement la suite d'un plan factoriel, Il faut juste réaliser les expériences aux points en étoile et faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences.

Dans un plan composite chaque facteur a cinq niveaux (un niveau du point central, deux niveaux du plan factoriel et les deux niveaux des points en étoile).

La Figure 1.9 représente un plan composite qui sert à établir un modèle du second degré, les points A, B, C et D sont les points d'un plan 2^2 où le point E est le point central. Les points F, G, H et I sont les points axiaux formant le plan en étoile.

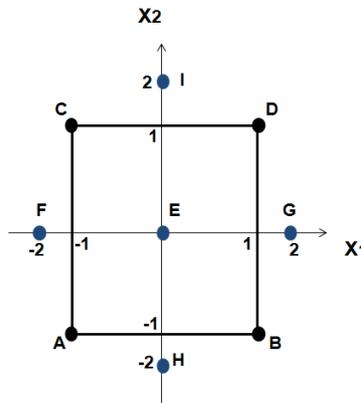


Figure 1.9. Représentation du plan composite [67]

Un plan central composite (CCD) est utilisé pour évaluer les effets individuels et interactifs des principaux paramètres indépendants choisis sur une réponse Y (%) choisie.

Il se compose d'un plan factoriel à deux niveaux par facteur analogue $(-1, +1)$, un point expérimental situé au centre du domaine expérimental (0) et des points axiaux expérimentaux qui sont situés sur les axes de chaque facteur $(-\alpha, +\alpha)$.

Le nombre des expériences d'un plan central composite (CCD) peut se calculer utilisant l'expression suivante :

$$N = 2^k + 2k + N_0 \quad (1.29)$$

Avec :

N : est le nombre des expériences

2^k : points cubiques

$2k$: points axiaux

N_0 : le nombre de répliquions choisis au centre du domaine

K : le nombre de facteurs.

1.6.4 Variables codées

Les Variables codées (variables centrées réduites) offrent l'avantage de généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études.

Le passage des variables d'origine X aux variables codées x , est donné par la formule suivante :

$$x = \frac{X - X_0}{pas} \quad (1.30)$$

Où :

x : valeur codée de la variable indépendante i

X : valeur naturelle de la variable indépendante i

X_0 : valeur naturelle de la variable indépendante i au point central

pas : la valeur de changement d'échelon [70].

1.6.5 Logiciels des plans d'expériences

Une interprétation approfondie des résultats nécessite un logiciel approprié servir au tout type des calculs statistiques qui permettent l'évaluation de la qualité du modèle mathématique (Coefficient de détermination, degré de liberté, écarts-types, p -value, F value, test de t student). Ils existent plusieurs logiciels spécifiques aux plans d'expériences tels que : Minitab, Statistica, Statgraphics, Unscrambler...etc), qui sont destinés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, effectuer les analyses de variance, la détermination des zones d'intérêt à partir des courbes d'isoreponses et des surfaces de réponse.

1.7 Conclusion

Les CET génèrent les lixiviats comme une pollution liquide difficile à traiter avec des concentrations élevées de produits chimiques toxiques. Sans traitement, ce rejet a un impact très dangereux sur l'environnement.

La revue bibliographique sur le centre d'enfouissement technique a montré que le moyen adopté actuellement qui est le lagunage est inefficace, les analyses de caractérisation des trois lagunes le confirment. Donc des mesures d'urgences doivent être considérées pour la prise en charge des lixiviats générés.

Grace à la revue bibliographique sur la coagulation chimique et l'électrocoagulation nous a avons pu examiner les points forts et les points faibles de chacune et positionner le traitement proposé dans cette étude par rapport à ce qui est existant.

Une revue sur le plan d'expérience s'est avérée nécessaire afin de :

- ✓ Minimiser le temps et le nombre d'expériences nécessaires afin d'avoir une dépollution optimale,
- ✓ Arriver à développer un modèle mathématique liant tous les paramètres affectant le processus d'EC
- ✓ Examiner l'effet des interactions possibles entre paramètres sur le rendement de la dépollution.
- ✓ Eliminer finalement les paramètres qui n'ont pas d'influence significative sur le processus.

Pour cela nous avons utilisé la technique appelée méthode de surface de réponse (RSM).

Chapitre II

Matériels et Méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les procédures expérimentales réalisées au cours de cette étude pour la coagulation chimique, l'électrocoagulation et la respirométrie. Avant de procéder aux différentes techniques une caractérisation des lixiviats brutes est indispensable. Pour cela nous présentons les paramètres de caractérisation quantitative de ces derniers, le matériel utilisé, et les montages expérimentaux mis en œuvre durant la dépollution des lixiviats de CET.

2.2 Paramètres de caractérisation quantitative des lixiviats du CET de Constantine

La caractérisation de la pollution est une étape indispensable qui a pour but d'identifier d'une manière qualitative et quantitative les différentes substances qui peuvent être à son origine. Dans cette section, nous représentons les différents paramètres considérés dans cette étude à savoir : La conductivité et salinité, turbidité, pH, l'oxygène dissous, matières en suspension (MES), la matière en suspension volatile (MVS), l'alcalinité totale, la dureté totale, l'azote total, l'azote ammoniacal, les nitrates, les nitrites, les chlorures, solides dissous totaux, la pollution organique (Carbone organique total, La demande chimique en oxygène, la demande biochimique en oxygène), chrome total, chlorure et Phénol.

Les procédures expérimentales et les méthodes d'analyses utilisées dans cette étude expérimentale sont celles recommandées par les normes [71].

2.2.1 Conductivité et salinité

La mesure de la conductivité et la salinité constitue une bonne appréciation du degré de minéralisation d'une eau, elles sont liées à la quantité des substances dissoutes dans l'eau et à leur nature, les mesures sont effectuées à l'aide d'un conductimètre « WTW universal meter brand ».

2.2.2 Turbidité

La turbidité est un indicateur d'efficacité des procédés de traitement de l'eau, due à la présence de matières en suspension finement divisées où la taille des particules variant entre 10 nm et 100 μm .

La turbidité est une mesure de limpidité ou de l'opacité relative de l'eau qui se base sur l'effet d'absorption et de diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. L'unité utilisée pour la mesure de turbidité c'est *Nephelometric Turbidity Unit* (NTU). Les mesures de turbidité ont été effectuées à l'aide d'un appareil à lecture directe de type « 2100P Turbidimeter HACH brand ».

2.2.3 Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH initial a été ajusté si nécessaire utilisant une solution l'hydroxyde de sodium ou une solution l'acide chlorhydrique, mesuré par un pH-mètre modèle « Jenway 3505 ». Le pH prélevé au niveau du réacteur est pris immédiatement. Le pH permet de suivre la production des ions OH^- responsables de son augmentation.

2.2.4 L'oxygène dissous

L'oxygène dissous dans l'eau est un élément fondamental qui participe dans la majorité des processus biologiques et participe aussi à la dégradation biochimique et chimique. C'est un paramètre sensible et un excellent indicateur de degré la pollution, par conséquent sur le degré de l'autoépuration de l'eau.

L'oxygène se dissout dans l'eau comme tous les gaz, sa solubilité est limitée à une valeur seuil, appelée concentration de saturation, cette concentration dépend de la température, la pression atmosphérique et la présence ou pas des substances dissoutes et leurs concentrations tels que les différents sels minéraux (exemple le chlorure de sodium), les molécules organiques...etc.

La mesure de l'oxygène dissous des lixiviats provenant de CET de Constantine est réalisée à l'aide d'un oxymètre modèle WTW.

2.2.5 Matières en suspension (MES) et la matière en suspension volatile (MVS)

Les matières en suspension (MES), une forme de pollution qui représente l'ensemble des particules minérales et organiques contenues dans les eaux. Ces particules se variés en fonction de la nature des terrains traversés, la saison, la pluviométrie, le régime d'écoulement des eaux et la nature des rejets..., La détermination des matières en suspension (MES) dans les eaux usées se fait soit par filtration, soit par centrifugation selon Rodier [71], Dans cette étude on a utilisé la méthode de centrifugation.

Les échantillons sont centrifugés à environ 4 000 trs/min pendant 20 minutes et le culot récupéré dans de l'eau distillée est séchée à 105°C, On pèse enfin la coupelle et son contenu après dessiccation on calcul les matières en suspension (MES).

Cette même capsule est ensuite calcinée à 550°C pendant 2h ce qui permet d'éliminer les matières volatiles sèches par calcination. On pèse la coupelle et on calcule les matières volatiles en suspension (MVS).

2.2.6 L'alcalinité totale

L'alcalinité totale est la quantité d'acide nécessaire pour abaisser le pH jusqu'à une valeur donnée et qui correspond à la neutralisation des espèces alcalines. La mesure se fait par le suivi de la variation du pH en présence d'un pH-mètre ajoutant une solution titrée d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/L jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH=4. L'alcalinité totale est calculée à partir du volume d'HCl ajouté, elle est exprimée en mg CaCO₃/L [71].

2.2.7 La dureté totale

La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) est à la concentration de la totalité des sels de magnésium et de calcium dissous dans l'eau naturelle et tous les sels bivalent et trivalent d'une manière plus générale. C'est un dosage complexométrique par l'EDTA dans un milieu basique et à la présence d'un indicateur coloré (le NET), le point d'équivalence est utilisé pour calculer la dureté totale, elle est exprimée en mg/L de CaCO₃. Une eau très dure possède une dureté supérieure à 360 ppm.

2.2.8 L'azote total

L'azote est souvent utilisé comme indicateur majeur de pollution, l'azote total est la somme du nitrate et nitrite, de l'azote organique et de l'ammoniac (tous exprimés en N).

L'analyse a été fait a l'aide d'un analyseur modèle « Shimadzu TOC Autosampler ASI-V » (voir la figure 2.1), la courbe d'étalonnage est comprise entre 1 et 100 ppm d'azote dissous (voir l'annexe B). L'analyse a été effectuée au laboratoire de l'équipe CIP Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France.



Figure 2.1. Analyseur d'azote total et du carbone organique total modèle « Shimadzu TOC Autosampler ASI-V »

2.2.9 L'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal est une mesure de la quantité d'ammoniac dans l'eau. C'est un polluant toxique qui se trouve dans les lixiviats d'enfouissement, dans les eaux usées et d'autres déchets liquides.

La méthode de mesure de concentration des ions NH_4^+ est déterminée par distillation, utilisant une unité de distillation modèle « Büchi 314 ». Le filtrat récupéré après filtration d'échantillon est mélangé avec une solution tampon et quelques gouttes de l'indicateur Toshio, le tout est distillé utilisant l'appareil de distillation, le distillat est recueilli dans un erlenmeyer contenant de l'acide borique.

Le mélange obtenu est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique, jusqu'au changement de la couleur, la concentration est exprimée en mg/L [71].

2.2.10 Nitrate et nitrite

Les nitrates (NO_3^-), sont des ions minéraux nutritifs solubles dans l'eau, ils se forment durant le stade final de l'oxydation de l'azote [1].

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent le paranitrosalicylate du sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique, la lecture s'effectue à une longueur d'onde de 415 nm utilisant un spectrophotomètre « Modèle Jasco V-730 », tenant en compte la valeur lue pour le témoin ensuite se reporter à la courbe d'étalonnage (voir l'annexe B).

Les nitrites (NO_2^-) proviennent, soit d'une réaction de réduction des nitrates, soit d'oxydation incomplète d'ammonium [71].

Le principe de mesure des nitrites se base sur l'utilisation de réactif Zambelli (l'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et du phénol) qui forme un complexe coloré jaune avec les ions nitrites dont l'intensité de couleur est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Puis se référer à la courbe d'étalonnage (annexe B), La courbe donne la teneur en nitrites, exprimée en milligrammes par litres.

2.2.11 Les chlorures

Les chlorures sont des anions inorganiques importants, souvent utilisés comme indice de pollution. Ils ont une influence sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la croissance des végétaux.

La concentration en ion chlorure dans les lixiviats de CET de Constantine est analysé utilisant la méthode potentiométrique, un dosage titrimétrique par une solution titrante de nitrate d'argent au cours duquel le point équivalent est déterminé au moyen de mesure de

potentiel. Électrode d'argent, électrode de référence et Millivoltmètre modèle «Orion model 290A» sont utilisés durant l'analyse [71].

2.2.12 Solides dissous totaux

Les solides dissous totaux (TDS) signifient la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Il se compose de sels inorganiques (calcium, magnésium, potassium et le sodium plus nitrates, bicarbonates, chlorures et sulfates) et de quelques matières organiques.

La mesure des TDS dans les lixiviats de CET de Constantine est réalisée à l'aide d'un multi paramètres modèle WTW.

2.2.13 La pollution organique (Carbone organique total, demande chimique en oxygène et demande biochimique en oxygène)

L'estimation de la pollution organique nécessite différents dosages tels que DCO, DBO₅, COT...etc.

a) Carbone organique total

Le carbone organique total (COT) est un indicateur de pollution qui consiste à quantifier tout le carbone présent dans l'eau, volatile ou non volatile. Contrairement à la DBO, il détermine les composés difficilement ou non dégradables biochimiquement, qui ont une grande importance pour l'évolution de la pollution de l'eau et des effluents.

Le COT a été mesuré à l'aide d'un analyseur modèle « Shimadzu TOC Autosampler ASI V » (voir la figure 2.1), d'où un dosage infrarouge de l'anhydride carbonique CO₂ issu de l'oxydation catalytique à 950 °C, les éléments carbonés. La gamme d'étalonnage est comprise entre 1 et 100 ppm de Carbone Organique Dissous (voir l'annexe B).

Un deuxième analyseur a été utilisé modèle « laboratory TOC analyser sievers innovox » (voir la figure 2.2) pour mesurer le carbone total CT, carbone organique total COT et le carbone inorganique CI.



Figure 2.2. Analyseur du carbone total, carbone inorganique et le carbone organique total modèle « laboratory TOC analyser sievers innovox »

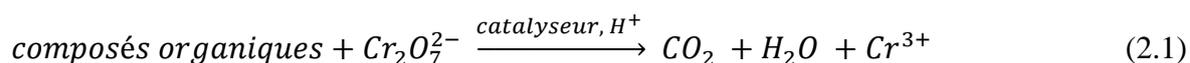
b) La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est un indicateur de pollution, il résume toute la pollution organique ou minérale dans l'eau, Il s'agit de la quantité d'oxygène (mg/L ou g/L) nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présentes dans l'eau.

Les substances dans l'échantillon sont fortement oxydées, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement biodégradable, comme les composés organiques chlorés.

L'oxydation se fait avec du dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$, dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition à reflux pendant 2 heures en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^{2+} permettant de complexer les sels minéraux.

Cela peut se décrire par la réaction :



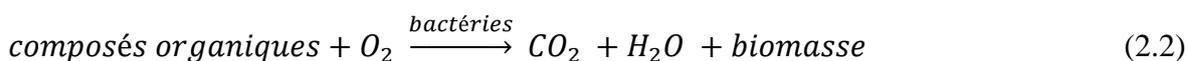
La quantité équivalente en oxygène, qui, en théorie, aurait réalisé la même oxydation peut se calculé à partir de la quantité du dichromate utilisée [1].

La DCO des échantillons de lixiviats ont été déterminés à l'aide d'un digesteur « Modèle WTW termoréacteur CR 3000 » et un spectrophotomètre « Modèle Jasco V-730 », la courbe d'étalonnage ainsi que le protocole d'optimisation de sulfate de mercure (HgSO₄) utilisé dans le dosage de la DCO sont représentés dans la l'annexe B.

c) La demande biochimique en oxygène

La demande biochimique en oxygène DBO₅ est l'un des indicateur de la pollution organique qui exprime le niveau de biodégradabilité de l'effluent [72], elle indique la quantité d'oxygène (mg\L ou g\L) que les bactéries utilisent pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement en CO₂ des substances organiques dans l'eau, en un temps donné, à l'aide de leurs systèmes enzymatiques.

D'une manière simplifier on peut la décrire par :



Les microorganismes transforment la matière par leur métabolisme, pour gagner de l'énergie (catabolisme), et fabriquer des substances nécessaires à la composition des cellules (anabolisme) [1] .

Une bouteille d'incubation fermée avec barreau aimanté et un bouchon muni d'un capteur de pression modèle « Oxitop WTW » est placé à l'obscurité dans un incubateur à 20 °C, Après 5 jours d'incubation, la lecture est faite. La valeur de la DBO₅ est corrigée avec le facteur de dilution. L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par NaOH, en outre un inhibiteur (C₄H₈N₂S) est ajouté afin d'inhiber la nitrification et l'oxydation des dérivés ammoniacaux évitant leurs consommations d'oxygène.

2.3 Résultats de caractérisation quantitative des lixiviats de CET de Constantine

Le lixiviat est un liquide issu des centres d'enfouissement technique. Sa composition varie en fonction des déchets fermentés, l'âge du dépôt la teneur en eau et la température. Ce sont les matières organiques qui représente la majeure fraction, ils peuvent contenir autres polluants tels que sels minéraux et bactéries ...etc.

Nos échantillons des lixiviats ont été obtenus de CET d'El Haria, recevant les déchets solides municipaux de Constantine, Les échantillons ont été prélevé à partir de la première lagune. Dans la présente étude, tous les paramètres ont été analysés selon les méthodes standard [73]. Les résultats des analyses physico-chimiques sont présentés dans le tableau 2.1 ci-dessous.

Tableau 2.1. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats de CET de Constantine

Paramètres mesurés	Valeur	Paramètres mesurés	Valeur
Couleur	Brunâtre	Solides dissous totaux	21,7
Turbidité (NTU)	830	TDS (g/L)	
Odeur	Fécaloïde [74]	Salinité à 25°C	12,4
pH	7,80-8,26	Oxygène dissous	1,12
demande chimique en oxygène DCO (mg de O₂/ L)	5340	OX (mg de O₂/ L) à 25°C	
Carbone organique total COT (mg de C / L)	1021,4	Azote total NT (mg/L)	1180
Phénol (mg/L)	2110	Nitrite NO₂⁻ (mg/L)	23,8
Alcalinité totale (mg CaCO₃/L)	575	Nitrate NO₃⁻ (mg/L)	321
L'azote ammoniacal NH₄⁺ (mg/L)	237	Conductivité (ms/cm) à 25°C	20
Orthophosphate PO₄³⁻ (mg/L)	19,9	Chrome total Cr_T (mg/L)	0,25
demande biochimique en oxygène DBO₅	1000	Cuivre (mg/L)	0,847
Rapport DBO₅/DCO	0,187	Plomb (mg/L)	0,447
Chlorure Cl⁻ (mg/L)	1760	Cadmium (mg/L)	2,021
Durté totale TH (mg/L)	963	Zinc (mg/L)	0,355
		Fer (mg/L)	7,479

D'après le tableau de caractérisation des lixiviats du CET de Constantine, on remarque que les teneurs en éléments chimiques sont importantes.

Les lixiviats étudiés, présentent une couleur brunâtre et une odeur fécaloïde faire signe à l'influence des déchets sur la qualité organoleptique de l'eau.

Le potentiel d'hydrogène est légèrement neutre à alcalin. Le pH obtenu pourrait être liée à la concentration faible de composés organiques volatiles. En fait, la première phase anaérobie de la décomposition des déchets autrement dit la fermentation acide, les percolats sont riches en composés organiques volatiles. Durant cette phase, le pH enregistré est généralement inférieures à 4 [75], avec le temps, la concentration des composés organiques volatiles diminue, cette dernière va entraîner une augmentation du pH à 7 ou plus [7].

Concernant la conductivité électrique, les lixiviats ont une conductivité très élevée liée à la forte concentration en Cl^- et NH_4^+ [76].

La pollution azotée est considérée comme pollution à long terme dans les décharges en raison de l'ammonification de substances azotées comme les protéines et les acides aminés, aussi le milieu anaérobie ne favorise pas la nitrification, pour cette raison la teneur en nitrites dans les lixiviats de CET est faible (égale à 23,8 mg/L) [7,77].

La charge organique est traduite par des fortes valeurs de la DCO avec une concertation de 5340 mg d' O_2/L , quant à la pollution minérale, elle est traduite par des valeurs élevées tels que l'ammonium (NH_4^+) avec 237mg/L et les nitrates (NO_3^-) avec 321 mg/L.

- **Le rapport DBO₅/DCO**

Le rapport (DBO₅/DCO) informe la maturité des lixiviats étudiés [78]. Le rapport DBO₅ / DCO est supérieur à 0,5 pour les lixiviats jeunes et inférieur à 0,1 pour les lixiviats stabilisés, il est compris entre 0,1 et 0,5 pour les lixiviats intermédiaires [4]. Cette différence pourrait être liée à l'âge, la nature et la quantité des déchets ainsi que les différents facteurs climatiques tels que la pluviométrie, l'humidité de l'air et la température. En effet, selon Christensen et al , ces différents facteurs sont à la base de la variabilité des charges polluantes [79].

La valeur de rapport DBO₅/DCO évalué à **0,187** indique que les lixiviats étudiés sont des **lixiviats intermédiaires** et qu'il s'agit d'une décharge ancienne mais pas encore stabilisée. L'âge de la décharge montre que le suivi des analyses et le contrôle des lixiviats de CET de Constantine sont nécessaires.

Cela signifie que les matières organiques contenues dans les lixiviats n'ont pas encore atteint le stade final de dégradation. A ce niveau, ils sont caractérisés par une phase instable de fermentation méthanique ; ce qui favorise le phénomène d'anaérobiose et le maintien de la décharge dans une phase de dégradation active [80].

Durant ces études le rendement d'élimination d'une pollution quelconque a été calculé comme suit :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

avec :

C_0 : la concentration avant traitement

C : concentration après traitement

2.4 Procédure expérimentale de la coagulation chimique

Les tests de coagulation-floculation ont été réalisés utilisant un jar test (figure 2.3) modèle « wiseStir Jar tester », composé de six agitateurs à lame. La vitesse est réglable et identique d'un agitateur à un autre. Une température initiale a été fixée à 25° C pour toutes les expériences.

Les tests de coagulation chimique des lixiviats se sont réalisés suivant les étapes ci-dessous

- Remplir les six béciers du volume de 500 ml avec des lixiviats de CET brutes
- Mesure préalablement la DCO et la turbidité des lixiviats à traiter
- Ajouter les différentes doses du coagulant sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3, 10H_2O$), après un réglage du jar test avec une vitesse d'agitation de 100 tr/min pendant 2 minutes
- Réduire la vitesse à 25 tr/min durant 30 minutes
- Laisser les effluents traités se décanter pendant 2 heures
- Prélèvement du surnageant de chaque échantillon pour l'analyse



Figure 2.3. Jar test modèle de six série d'agitateurs à lame

2.5 Procédure et montage d'électrocoagulation à l'échelle du laboratoire

Un système d'électrocoagulation batch a été monté au laboratoire (figure 2.4). Pour le réaliser, nous avons considéré deux plaques d'aluminium (taille $150 \times 45 \times 2$ mm) immergées dans un bécher contenant 500 ml des lixiviats avec une distance qui les sépare entre 2 et 4 cm. Le pH initial qui était entre 7,80 et 8,26, a été ajusté préalablement entre 5 et 9 utilisant une solution d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. Pour obtenir une uniformité dans la solution, l'agitation a été effectuée en utilisant un agitateur magnétique modèle « Fisherbrand ».

Un générateur du courant D.C «alimentation électrique par électrophorèse, EV 202, 0-220V, 0,0-2,0 A» a été utilisé pour fournir du courant électrique aux électrodes en aluminium. Les densités du courant appliqué sont comprises entre 13 et 66 mA cm^{-2} avec une gamme du temps de 30 à 150 min.

Les expériences ont été effectuées sous une température initiale de 25° C . Les électrodes d'aluminium ont été polies après chaque utilisation expérimentale puis rincées à l'eau distillée.

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour exploiter les résultats de l'étude expérimentale en se basant sur l'utilisation d'un plan central composite pour déterminer les effets individuels et interactifs des facteurs de processus d'EC (densité de

courant, pH initial, temps d'électrolyse et distance entre électrodes) sur l'efficacité d'élimination de DCO et la turbidité des lixiviats.

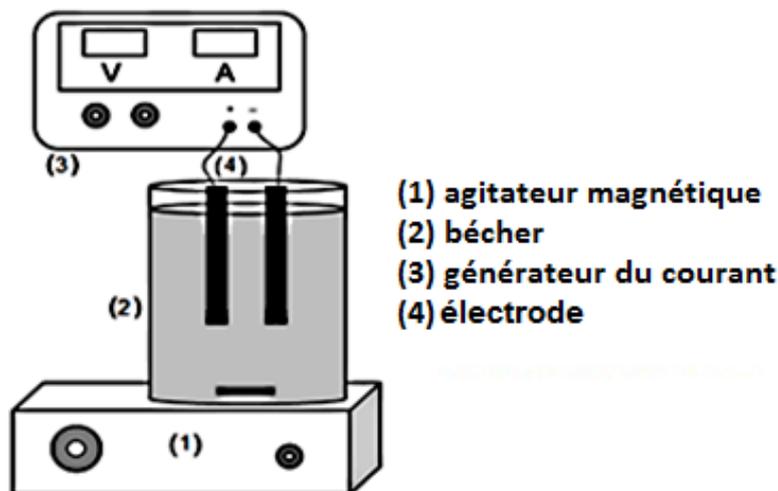


Figure 2.4. Dispositif expérimental d'électrocoagulation avec alimentation en courant continu, électrode et agitateur magnétique

2.6 Procédure et montage expérimentale de la respirométrie

L'application de la méthode de respirométrie a pour but de tester la biodégradabilité des lixiviats de CET de Constantine brute et prétraité par EC.

Pour cela un réacteur aéré agité en pyrex est utilisé pour les différents tests. Il est de type col réduit afin de minimiser l'apport de l'oxygène lié à l'échange atmosphère - mélange boue substrat, avec une capacité de 0,5 L (volume boue + l'effluent du lixiviat est fixé à 400 mL) (figure 2.5).

Le respiromètre est placé dans une enceinte thermique pour maintenir la température constante (égale à 20 ± 1 °C), l'agitation est maintenue constante (100 tr/min) durant les expériences. Le choix de la vitesse d'agitation se fait d'une manière à éviter les dépôts sur les parois du réacteur et au même temps éviter la perturbation de la sonde de mesure d'oxygène dissous. Le débit d'air est aussi maintenu constant utilisant une pompe d'aquarium. L'inoculum utilisé lors des tests respirométriques est une boue activée prélevé du bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées IBN ZIAD de Constantine.



Figure 2.5. Dispositif expérimental de respirométrie

2.7 Technique de caractérisation qualitative

Dans cette section nous avons caractérisé d'une manière qualitative les échantillons suivants :

- 1- Les lixiviats bruts séché par IR
- 2- Les lixiviats traités par électrocoagulation, par IR
- 3- La boue produite d'électrocoagulation par IR
- 4- La mousse produite d'électrocoagulation par IR
- 5- La boue et de mousse formées durant l'EC, par spectrophotométrie de fluorescence X
- 6- La plaque d'Aluminium utilisée dans l'EC, par spectrophotométrie de fluorescence X

2.7.1 La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'analyse structurale, permettant l'analyse quantitative et qualitative (détermination, l'identification ou confirmation) de nombreuses espèces moléculaires.

Autant qu'une technique simple et fiable pour le contrôle de la qualité et la mesure dynamique, la spectroscopie infrarouge est employée couramment dans les différents domaines de recherche et d'industries.

Un spectre infrarouge met en évidence la présence de certains groupements fonctionnels. En effet, chaque groupement chimique présent dans l'échantillon est caractérisé par une fréquence de vibration spécifique. Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, ensuite le détecteur transforme le rayonnement en signal électrique, ensuite ce signal est amplifié à l'aide d'un amplificateur.

Le domaine infrarouge du spectre correspond aux radiations de nombre d'onde compris entre environ 12800 et 10 cm^{-1} , ou des longueurs comprises entre 0,78 et 1000 μm . le nombre d'onde est le plus utilisé, c'est l'inverse de la longueur d'onde, exprimé en cm^{-1} . Pour but de simplification, l'infrarouge est partagé en trois domaines : l'infrarouge proche, moyen et lointain. La région la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend de 670 à 4000 cm^{-1} (2,5 à 14,9 μm) [81].

Dans un spectre infrarouge, l'échelle de la transmittance, en ordonnée. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse. L'évolution de l'absorbance d'un échantillon en fonction du nombre d'onde de rayonnement incident donne un spectrogramme infrarouge.

Dans cette étude la caractérisation par Infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectro modèle « Jasco FT/IR-4600 » montré dans la figure 2.6.



Figure 2.6. Spectroscopie infrarouge modèle « Jasco FT/IR-4600 »

2.7.2 La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire entière agréant de distinguer la majorité des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être appliquée pour des divers matériaux.

L'échantillon est mis sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons, les atomes composant l'échantillon passent d'un état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes essayent alors à revenir à l'état fondamental dégageant de l'énergie, notamment sous forme de photons X. Chaque atome, ayant sa propre configuration électronique, et va disperser des photons et de longueur d'onde propres.

La fluorescence X est une émission secondaire de rayons X, caractérise les atomes qui constituent l'échantillon. Cette analyse de ce rayonnement X secondaire agrée à la fois de savoir la nature des éléments chimiques dans un échantillon ainsi que la concentration massique.

L'analyse des échantillons de la présente étude par spectrophotométrie de fluorescence X (à dispersion d'énergie) a été réalisée au laboratoire de l'équipe CIP Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France. La figure 2.7 montre l'appareil est du modèle « Minipal2 Xray spectrometer Panalytical ».



Figure 2.7. Spectrophotométrie de fluorescence X modèle « Minipal2 Xray spectrometer Panalytical »

2.8 La spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et/ou quantitative d'éléments chimiques basée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur, l'atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique.

Mesurer l'élément par absorption atomique, nécessite de le faire circuler sous forme d'atomes libres. Un générateur d'atomes (atomiseur) qui agrée d'emporter un gaz atomique à partir d'un échantillon nébulisé en un aérosol très fin (brouillard de particules).

Certains systèmes d'atomisation sont en usage en absorption atomique, leurs résultats admettent à cette technique d'ouvrir un champ d'applications pour de nombreux éléments.

L'atomisation la plus utilisée base sur l'utilisation d'une flamme, c'est la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (SAAF). Un brûleur alimenté par une combinaison combustible/comburant aboutie à une flamme dans laquelle les molécules vont se diviser en atomes.

En spectrométrie d'absorption atomique on utilise un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Généralement la source de rayonnement est une lampe à cathode creuse, chacune est propre à un élément à doser.

Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation :

$$A = k C \quad (2.3)$$

A : absorbance

C : concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser

k : coefficient spécifique à chaque élément

Cette relation permet la quantification de l'élément en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentrations connues [71].

L'analyse a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique de modèle « Atomic absorption spectrophotometer SHIMADZU AA-7000 » montré ci-dessous (figure 2.8).

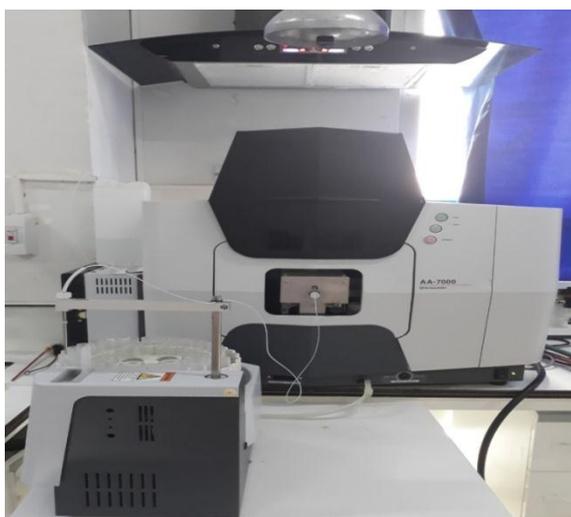


Figure 2.8. Spectrophotomètre d'absorption atomique en flamme « atomic absorption spectrophotometer SHIMADZU AA-7000 »

2.9 Conclusion

La caractérisation des lixiviats du CET contribue à l'évaluation multicritères du risque que représente un site de décharge pour l'environnement.

Les résultats d'analyses des lixiviats générés par le CET de Constantine ont montré qu'il s'agit des lixiviats intermédiaires avec un rapport de DBO_5/DCO évalué à **0,187**. Ces lixiviats véhiculant une importante charge minérale et organique et les teneurs des polluants obtenues restent supérieures aux normes (annexe A).

Chapitre III

Etude Expérimentale Partie 1

3.1 Elimination des nitrates à partir d'une solution synthétique par électrocoagulation et coagulation chimique

3.1.1 Introduction

Les nitrates sont la cause majeure de la pollution des eaux ; dont les conséquences sont multiples : risque pour la santé humaine et eutrophisation des écosystèmes aquatiques. Ils sont très solubles, avec un faible potentiel de précipitation ou d'adsorption, leurs propriétés font qu'ils sont difficiles à éliminer.

Nous avons opté pour les nitrates comme polluant à éliminer utilisant l'EC dans le but de confirmer les paramètres influents ce processus et d'évaluer sa rentabilité où il offre certains avantages par rapport à la méthode conventionnelle : la coagulation chimique.

Afin d'apprécier la performance de l'électrocoagulation dans l'élimination des ions nitrates il semble nécessaire de tester d'abord le procédé conventionnel la coagulation chimique avec le même coagulant à savoir le sulfate d'aluminium.

3.1.2 Elimination des nitrates par coagulation chimique

Afin d'évaluer le rendement d'élimination des nitrates par coagulation chimique nous avons optimisé la dose du coagulant considéré qui est le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 10 \text{ H}_2\text{O}$). Pour cela nous avons varié la masse du coagulant de 0,01g à 2g, la concentration initiale de la solution synthétique des nitrates est de 100 mg/L et le pH initial est égal à 6,63.

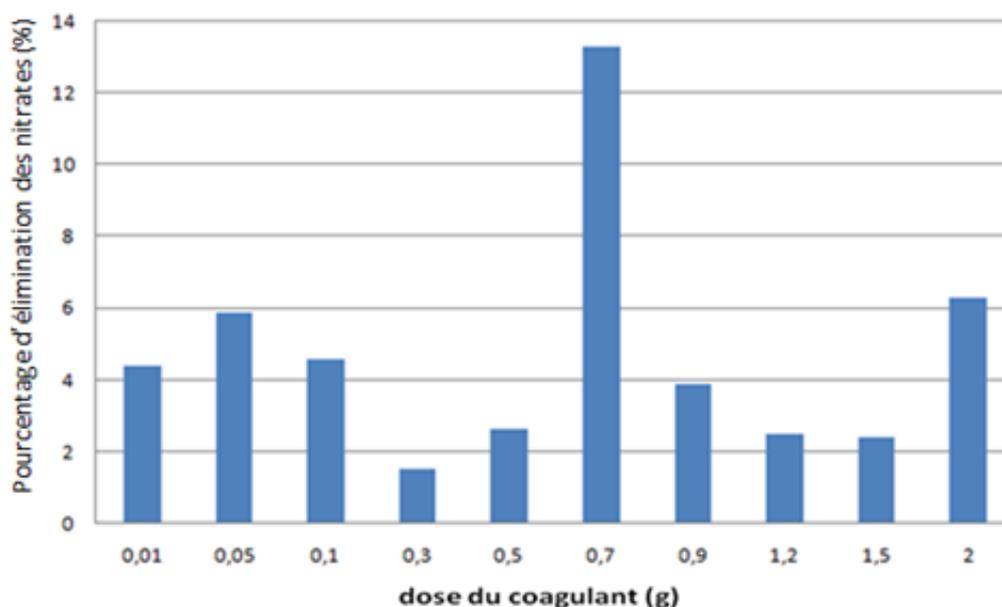


Figure 3.1. Efficacité d'élimination des nitrates par coagulation chimique en fonction de la dose de sulfate d'aluminium

Les conditions (concentration initiale des nitrates de 100 mg/L et le pH initial égal à 6,63)

D'après la figure 3.1 le pourcentage maximal d'élimination des nitrates obtenus par CC est de 13,32 % pour une dose de 0,7 g de sulfate d'aluminium.

3.1.3 Elimination des nitrates par électrocoagulation

Un montage d'électrocoagulation (voir figure 2.4) a été utilisé pour étudier les effets des différents paramètres de fonctionnement du processus sur l'efficacité d'élimination des nitrates. Deux plaques d'aluminium de dimensions (90, 45 et 2 mm) ont été utilisés comme électrodes, ces dernières ont été plongés dans 500 ml de solution aqueuse de 100 mg/l de NaNO_3 avec 2g /L de NaCl comme électrolyte. La conductivité électrique est égale à 7,53 ms/cm à 25°C. L'influence des différents paramètres pouvant affecter le processus d'électrocoagulation a été étudié.

3.1.4 Effet de l'intensité du courant sur l'élimination des nitrates

Afin d'étudier l'effet de l'intensité du courant sur le rendement d'élimination des ions nitrates à partir d'une solution synthétique, nous avons varié l'intensité du courant de 200 à 2000 mA. La distance entre électrodes est de 40 mm, le pH initial est égal à 6,63, et le

temps d'électrolyse est de 30 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

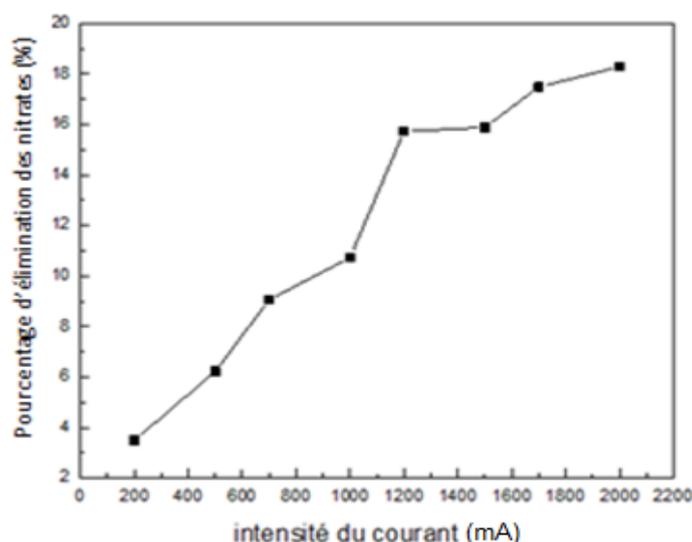


Figure 3.2. Influence de l'intensité du courant sur l'élimination des nitrates

Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, pH initial égal à 6,63, et le temps d'électrolyse de 30 minutes)

D'après la figure 3.2 l'intensité du courant est proportionnelle au rendement d'élimination des nitrates durant un temps d'électrolyse constant (30 min), théoriquement d'après la loi de Faraday (l'équation (3.1)) l'intensité du courant I est proportionnel à la masse du métal dissous, et c'est démontré expérimentalement dans la figure 3.3 (même allure que la figure 3.2).

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (3.1)$$

m : masse du métal dissous (g)

I : intensité du courant imposé (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

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

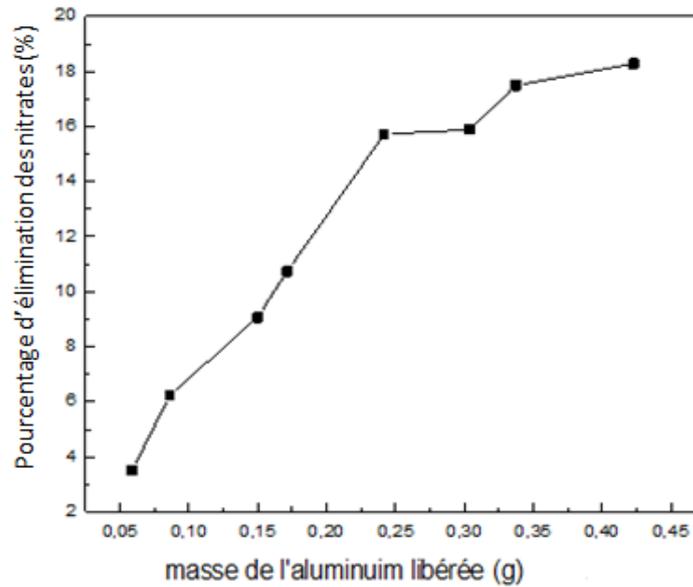


Figure 3.3. Rendement d'élimination des nitrates en fonction de la dose d'Al libéré

Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, pH initial égal à 6,63, et le temps d'électrolyse de 30 minutes)

La densité du courant affecte le temps de réponse du système à travers la dose du coagulant libéré dans la solution, elle influence aussi le mélange de solution et le transfert de matière au niveau d'électrodes par l'effet de production de bulles [49].

3.1.5 Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates

Afin d'examiner l'influence du temps d'électrolyse sur le rendement d'élimination des ions nitrates ; nous avons varié le temps de 1 jusqu'à 500 minutes dans les conditions opératoires suivantes : Une distance entre électrodes de 40 mm, une intensité du courant de 2A et un pH initial égale à 6,63. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (3.4), (3.5) et (3.6) ci-dessous.

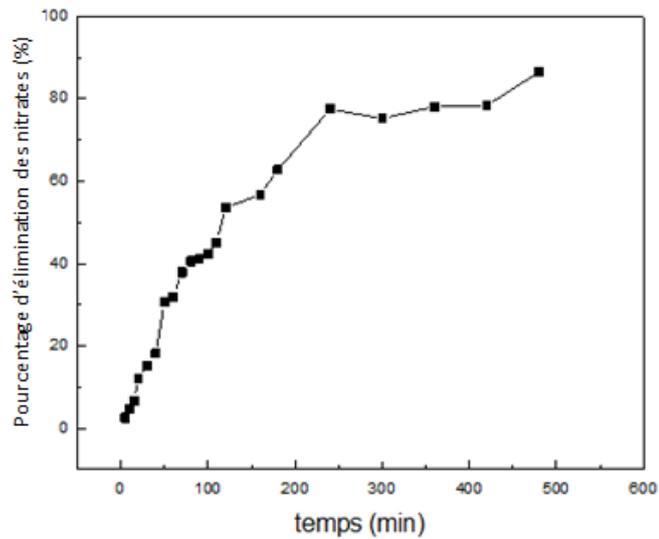


Figure 3.4. Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates ($I=1,5$ A)
Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, un pH initial égale à 6,63)

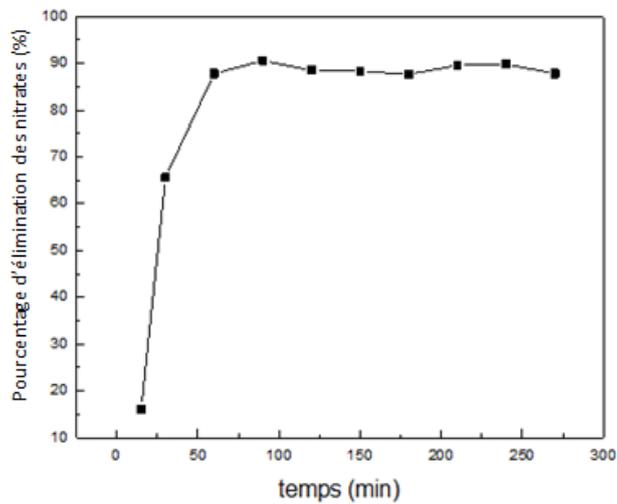


Figure 3.5. Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination des nitrates ($I=2$ A)
Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, un pH initial égale à 6,63)

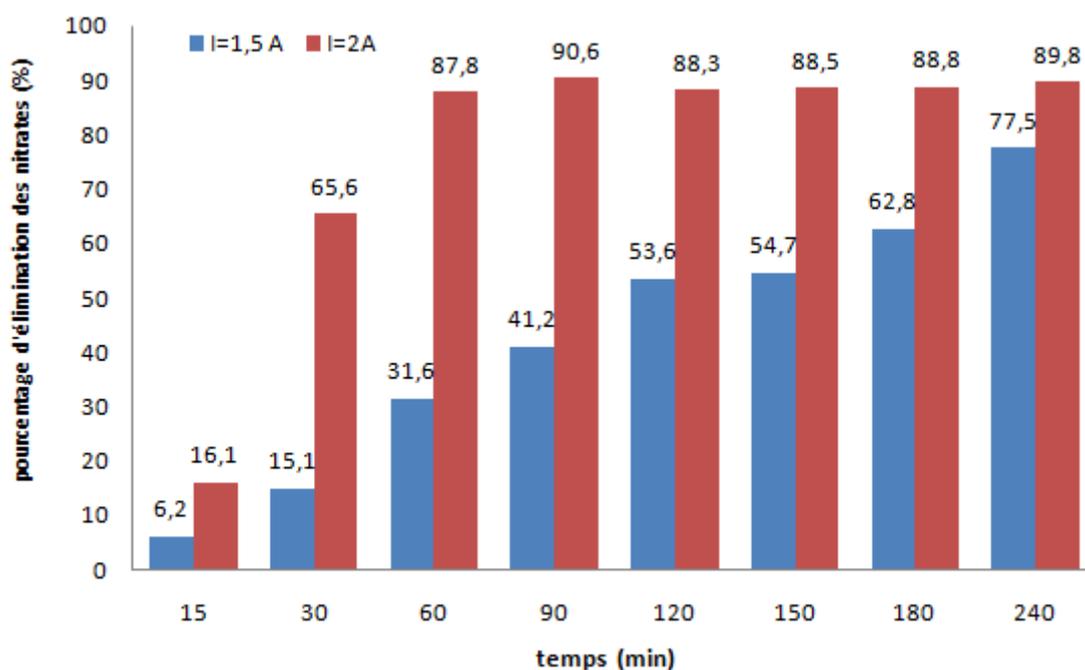


Figure 3.6. Pourcentage d'élimination des nitrates en fonction du temps pour les intensités 1,5 et 2 A

Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, un pH initial égale à 6,63)

Les hydroxydes métalliques sont formés durant la dissolution de l'anode. Pour une densité du courant fixe, le nombre d'hydroxyde métallique généré augmente avec une augmentation du temps d'électrolyse. Une augmentation d'efficacité d'élimination des nitrates est proportionnelle au temps d'électrolyse.

Au-delà du temps d'électrolyse optimal, l'efficacité d'élimination des nitrates n'augmente pas car le nombre de floes disponible est suffisant pour l'élimination du polluant [82].

Les figures (3.4), (3.5) et (3.6), confirment aussi l'effet positif de l'intensité du courant sur le rendement d'élimination des nitrates. Pour une intensité de courant de 2A et après 90 min d'électrolyse, le pourcentage d'élimination des nitrates atteints les 90,6 %. Une importante intensité du courant accélère la cinétique d'hydrolyse donc d'élimination des nitrates et par conséquent elle réduit le temps d'équilibre.

La figure 3.7 montre que la masse de boue produite est proportionnelle au temps d'électrolyse, ce qui prouve la generation en continue des floccs d'hydroxydes d'aluminium dans la solution.

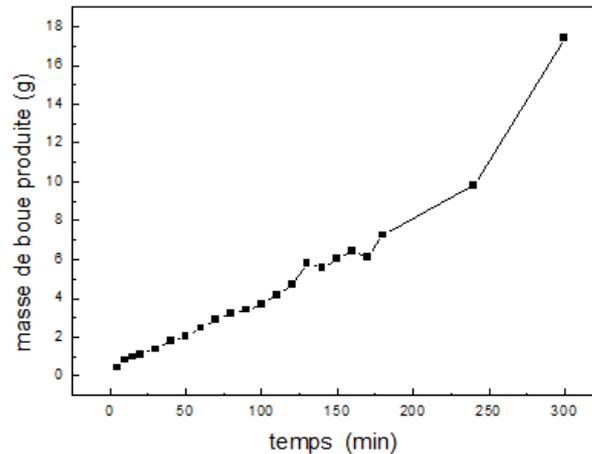


Figure 3.7. Masse de boue générée durant l'élimination des nitrates par EC
Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, un pH initial égale à 6,63)

3.1.6 Effet de distance entre électrodes sur l'élimination des nitrates

La distance entre électrodes semble avoir un effet sur le rendement de coagulation d'après la littérature, pour confirmer cette influence nous avons considéré des distances entre électrodes de 20 et 40 mm. Les conditions opératoires dont lesquelles les expériences ont été réalisé sont les suivantes : un pH initial égale à 6,63, une intensité du courant de 2A et à différent temps d'électrolyse (15, 30, 60 et 120 min). Les valeurs obtenues sont représentées sur les figures suivantes.

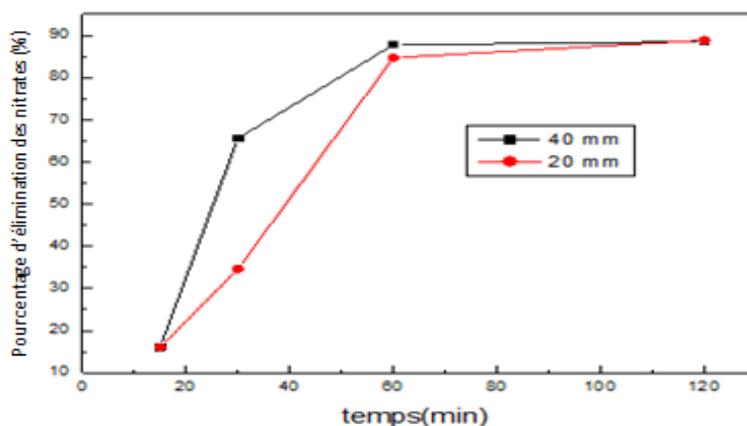


Figure 3.8. Influence de la distance entre électrodes sur l'élimination des nitrates
Les conditions (pH initial égale à 6,63, intensité du courant de 2A)

La figure 3.8 confirme que la distance entre électrodes a un effet sur le rendement d'élimination, et montre qu'à une distance entre les électrodes de 2cm, l'efficacité d'élimination des nitrates est faible par rapport à une distance d'électrode de 4cm.

Ceci est dû au fait que les hydroxydes métalliques générés qui servent de floccs et éliminent le polluant par sédimentation se dégradent par collision les uns avec les autres en raison de l'attraction électrostatique élevée [55]. Mais au-delà d'un temps de 60 minutes cette influence diminue à cause de la génération suffisante des hydroxydes, due à un temps important d'un côté et à la faible vitesse d'agitation durant la phase de la floculation d'un autre côté.

Lors de la réalisation de cette expérience nous avons remarqué que du milieu réactionnel chauffé. Afin d'explorer ce point nous avons suivi l'augmentation de la température en cours de l'électrolyse pour les deux distances entre électrodes considérés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

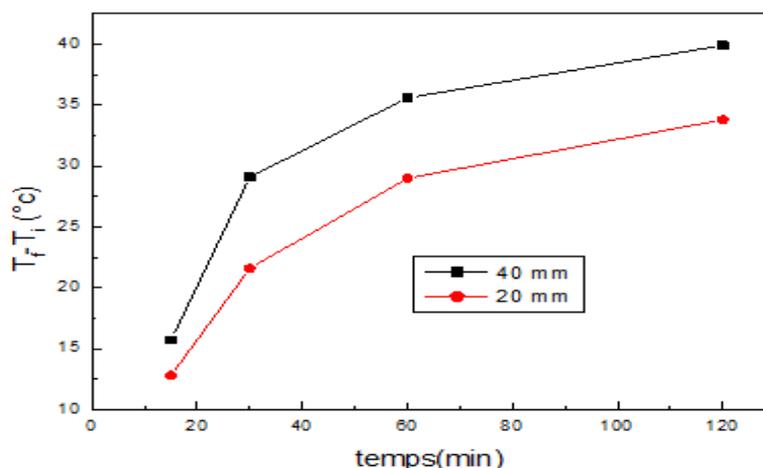


Figure 3.9. Influence de la distance entre électrodes sur la température de milieu réactionnel

Les conditions (pH initial égale à 6,63, intensité du courant de 2A)

Le pourcentage d'élimination des nitrates est proportionnel à la distance entre électrodes et cette dernière engendre une augmentation remarquable de la température du milieu.

Selon Ilhan et al (2008) la température de la solution peut augmenter durant le processus d'EC selon le temps de contact, le type d'électrode et la puissance électrique appliquée [56], comme c'est montré dans la figure 3.9.

En effet, quand la distance entre les électrodes accroît, la résistance augmente, ce qui conduit à une augmentation de chutes ohmique qui inhibe à son tour le taux d'oxydation anodique accompagné d'une augmentation de la température de la solution [83].

3.1.7 Effet de la température initiale sur l'élimination des nitrates

Afin d'examiner l'influence de la température sur le rendement d'élimination des ions nitrates ; nous avons considéré 5 températures initiales : 25, 30 40, 50 et 60 °C. Les paramètres de fonctionnement fixes durant ces expériences sont : une distance entre électrode de 4 cm, un temps d'électrolyse de 60 min, une intensité du courant de 2A et un pH initial égale à 6,63. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

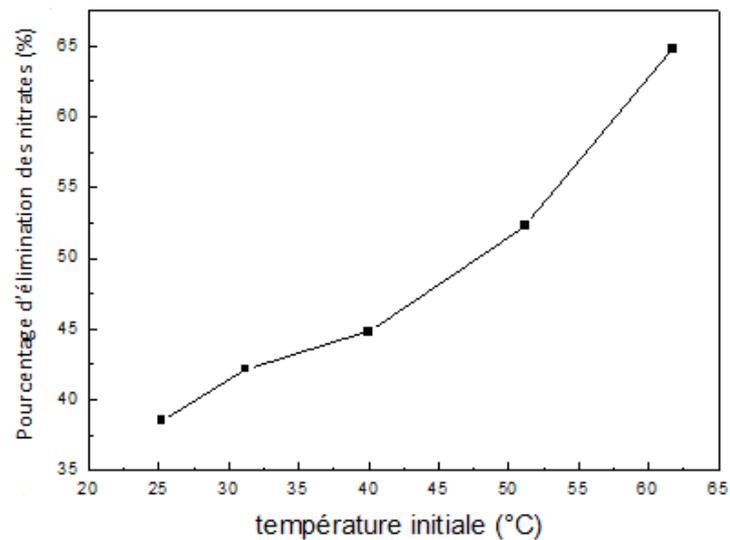


Figure 3.10. Influence de la température initiale sur l'élimination des nitrates

Les conditions (distance entre électrode de 4 cm, temps d'électrolyse de 60 min, intensité du courant de 2A et un pH initial égale à 6,63)

A partir des résultats obtenus (figure 3.10) on déduit que le pourcentage d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la température initiale dans l'intervalle de 25 à 60°C. L'augmentation de la température accélère la destruction de la couche d'oxyde et augmente le rendement en courant ce qui favorise le processus d'agglomération [41].

3.1.8 Electrodes d'aluminium

Des électrodes en aluminium sont utilisé durant le processus d'EC (figure 3.11), une formation d'une couche d'inhibition sur la surface de l'électrode empêche la dissolution du métal et le transfert d'électrons, ce qui limite la présence de coagulant à la solution, pour cette cause un rinçage régulier de surface d'électrode est indispensable [41].



Figure 3.11. Anode sacrificielle utilisé dans le processus d'EC pour l'élimination des nitrates

3.1.9 Effet du pH sur l'élimination des nitrates

Afin d'étudier l'effet du pH sur le processus d'électrocoagulation nous avons considéré les valeurs de pH initial suivantes : 2, 4, 6, 8, 10 et 12. Les paramètres de fonctionnement fixes durant ces expériences sont : une distance entre électrode de 4 cm, un temps d'électrolyse de 60 min, une intensité du courant de 2A. Après électrolyse les valeurs finals de chaque expérience ont été mesurés. Ils sont respectivement 6,37, 8,67, 8,82, 8,81, 8,56 et 10,5 (figure 3.12).

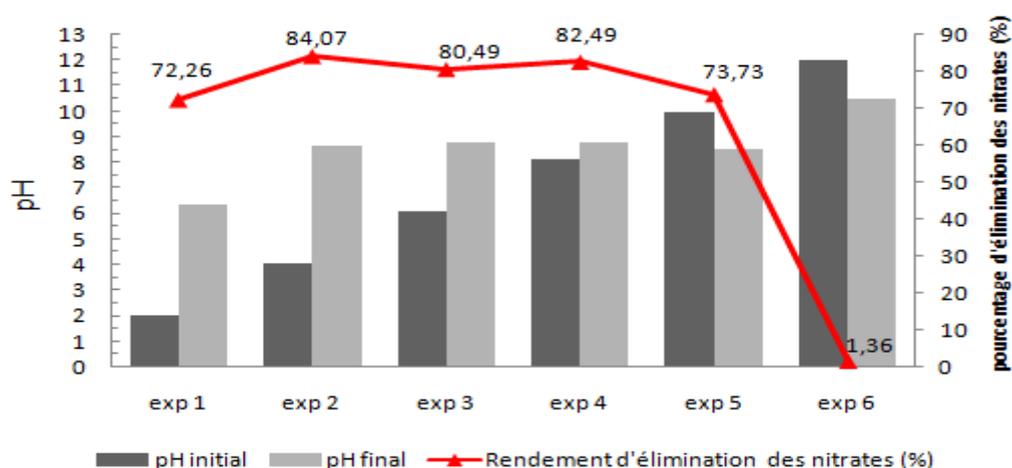


Figure 3.12. L'effet du pH initial sur le rendement d'élimination des nitrates une Les conditions (distance entre électrode de 4 cm, temps d'électrolyse de 60 min et une intensité du courant de 2A)

A première vue, dans l'intervalle de 2 à 8 du pH initial du milieu réactionnel, le pH final augmente. Au-delà de la valeur de 8 du pH initial, on observe un effet contraire : le pH final diminue. Cette constatation a été remarquée par Christos et al (2010) [41].

Des espèces coagulantes se forment en milieu acide, neutre et pH légèrement alcalin ce qui explique les rendements importants d'élimination des ions nitrates jusqu'à 84% pour un pH initial égal à 4. La chute du rendement d'élimination à 1,36 % pour un pH égal à 12, est due à la formation des molécules $Al(OH)_4^-$ à pH alcalin, ces ions ont une mauvaise performance en coagulation [58].

- **Variation du pH durant le processus d'EC**

La variation du pH en fonction du temps d'électrolyse a été suivie dans les conditions opératoires suivantes: une distance entre électrodes de 40 mm, une intensité du courant de 2A et un pH initial égale à 6,63. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.13.

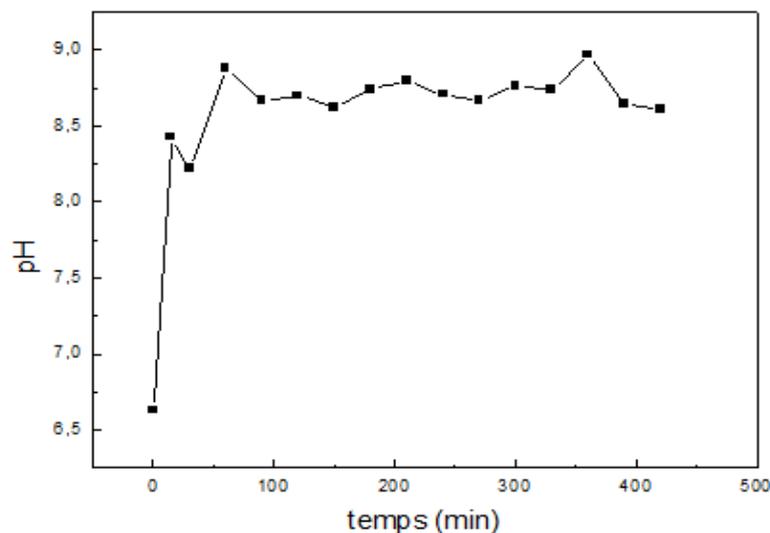


Figure 3.13. L'évolution du pH durant l'électrocoagulation

Les conditions (distance entre électrodes de 40 mm, intensité du courant de 2A et un pH initial égale à 6,63)

Le pH s'accroît de 6,63 à 8,43 après 15 minutes d'électrolyse et continue à augmenter légèrement jusqu'au pH de 8,97 à la fin de l'expérience.

La cause principale de l'augmentation du pH durant l'EC est la production du gaz d'hydrogène H_2 à la cathode, ceci augmente à son tour la concentration d'ions OH^- [41].

3.1.10 Conclusion

Cette étude préliminaire d'initiation a servi à la vérification de l'influence des paramètres concernant le processus d'électrocoagulation tels que : L'intensité du courant, le temps d'électrolyse qui déterminent le taux de dissolution de l'anode, la distance entre électrodes, la température initiale et le pH du milieu réactionnel.

La technique d'électrocoagulation s'est montrée rapide vu que les agents coagulants sont produits tout au long de l'expérience, où ce n'est pas le cas pour la coagulation chimique

L'électrocoagulation a montré son pouvoir de réduire la concentration des nitrates dans un effluent synthétique avec un rendement de 90,61 % pour un temps de 90 min et une intensité du courant de 2A. D'autre part la coagulation chimique a donné un rendement de 13,32 % pour une dose de sulfate d'aluminium de 0,7g.

Finalement on peut conclure que l'électrocoagulation est beaucoup plus efficace que la méthode conventionnelle la coagulation chimique pour l'élimination des nitrates. Ces résultats nous encouragent à explorer et évaluer les limites et les performances de l'EC à un rejet réel très complexe du point de vue charge et complexité de sa pollution à savoir les lixiviats du centre d'enfouissement technique CET d'EL HERIA de la région de Constantine.

Chapitre III

Etude Expérimentale Partie 2

3.2 Dépollution des effluents de lixiviats issus du CET par Coagulation chimique et électrocoagulation

3.2.1 Introduction

En raison de leur forte charge polluante, les effluents des lixiviats des sites d'enfouissement technique doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement naturel. La coagulation chimique est le procédé de traitement le plus couramment adapté avec succès depuis des années, comme le traitement des eaux usées et de nombreux autres effluents.

Dans cette partie, nous avons procédé à la dépollution des lixiviats du CET de Constantine par coagulation chimique conventionnelle et électrocoagulation. L'efficacité du coagulant dépend du dosage, du pH de la solution, de la concentration et la nature du composé organique présent dans l'eau à traiter [41].

Dans le processus d'électrocoagulation, aucun produit chimique n'est ajouté pour former des agents coagulants. Fondamentalement, la solution d'eaux usées est soumise à un champ de courant électrique à travers des électrodes sacrificielles (cathodes et anodes). Un système d'électrocoagulation batch à l'échelle du laboratoire (figure 2.4) a été exploité pour le traitement de lixiviats de CET des plaques en aluminium ont été utilisé comme électrodes [40,50,84].

L'efficacité de dépollution a été réalisée en contrôlant : la DCO, le phénol, les nitrates et le carbone organique total, le carbone inorganique et le carbone total sous l'effet de la dose du coagulant avec et sans correction du pH pour la coagulation chimique et sous l'effet du temps d'électrolyse et sans correction du pH pour l'électrocoagulation.

3.2.2 Traitement des lixiviats par coagulation chimique : sans correction du pH

Les tests de coagulation chimique ont été réalisés utilisant un jar test (voir figure 2.3), composé de six d'agitateurs à lame. Les essais ont été réalisés dans des béchers de 600 ml. Utilisant l'un des coagulants le plus largement utilisé, le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$) en raison de son faible coût, de sa facilité d'utilisation, de son stockage et de ses propriétés de mélange [85].

Les caractéristiques de l'échantillon les lixiviats avant traitement sont les suivantes : la turbidité de 548 NUT, le phénol 2110 mg/l, les nitrates 320 mg/L, les nitrites 40 mg/L, la DCO de 5370 mg de O_2/L , le Carbone organique total (COT) 1140 mg de C/L, le carbone inorganique (CI) 950 mg de C/L et un carbone total (CT) 2090 mg de C/L. Le pH initial égal à 8,76.

Afin d'optimiser la dose des sulfates d'aluminium ajoutée nous avons considéré les valeurs suivantes : (8,1, 16,2, 24,3, 32,4, 40,5 et 48,6 mg d'aluminium). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

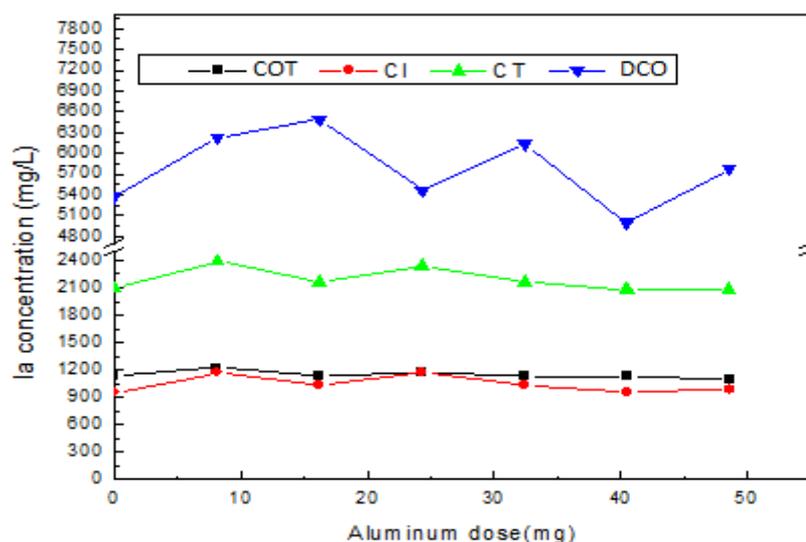


Figure 3.14. Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de la DCO, COT, CT et CI

D'après la figure 3.14, L'efficacité d'élimination maximale est de 3,5% pour le COT et 7% pour la DCO pour 48 mg et 40 mg d'aluminium ajouté respectivement. D'après les résultats

obtenus nous ne pouvons pas s'affirmer sur la réduction de la pollution en termes de DCO, CO, CI, et COT car la perturbation des résultats a persisté à pH naturel de 8,76.

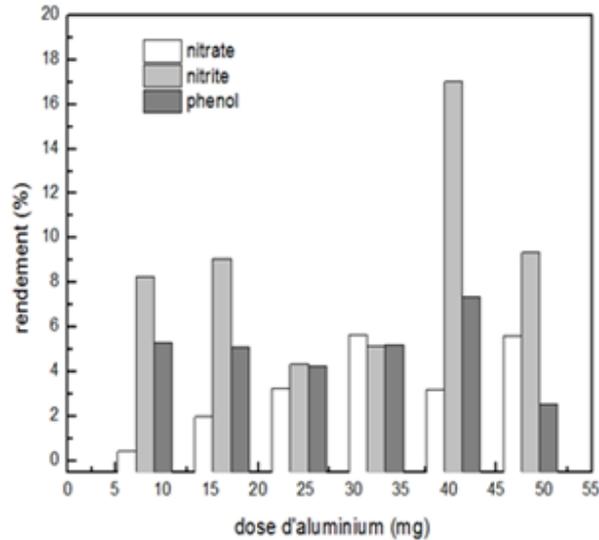


Figure 3.15. Effet de la dose du coagulant dans la CC (efficacité d'élimination des nitrates, nitrites, et phénol)

D'après les histogrammes précédents (figure 3.15), on remarque que le rendement d'abattement du phénol, des nitrites et des nitrates est modéré, il ne dépasse pas les 18% dans l'ensemble.

Pour le phénol le maximum d'abattement est de 7,35 % pour une dose de 40,5 mg d'Al.

Pour les nitrites le maximum d'abattement est de 5,67 % pour une dose de 32,4 mg d'Al.

Pour les nitrates le maximum d'abattement est de 17 % pour une dose de 40,5 mg d'Al.

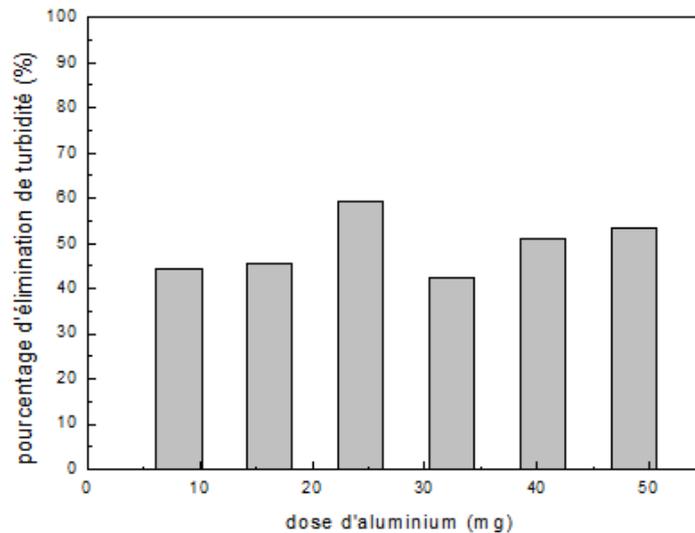


Figure 3.16. Effet de la dose d'aluminium dans la CC sur le rendement de l'élimination de la turbidité

D'après la courbe précédente avec une dose d'aluminium de 24,3 mg on arrive un atteindre un rendement maximal d'abattement de la turbidité de 59% (figure 3.16).

3.2.3 Traitement des lixiviats par coagulation chimique : avec correction du pH

a) Optimisation du pH initial

Sachant que la variation du pH affecte la coagulation - floculation, il est nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur le processus. Pour cela nous avons considéré les pH initiaux suivants : 4, 5, 6,64, 8,24, et 10. Les résultats obtenus sont représenté sur la figure ci-dessous.

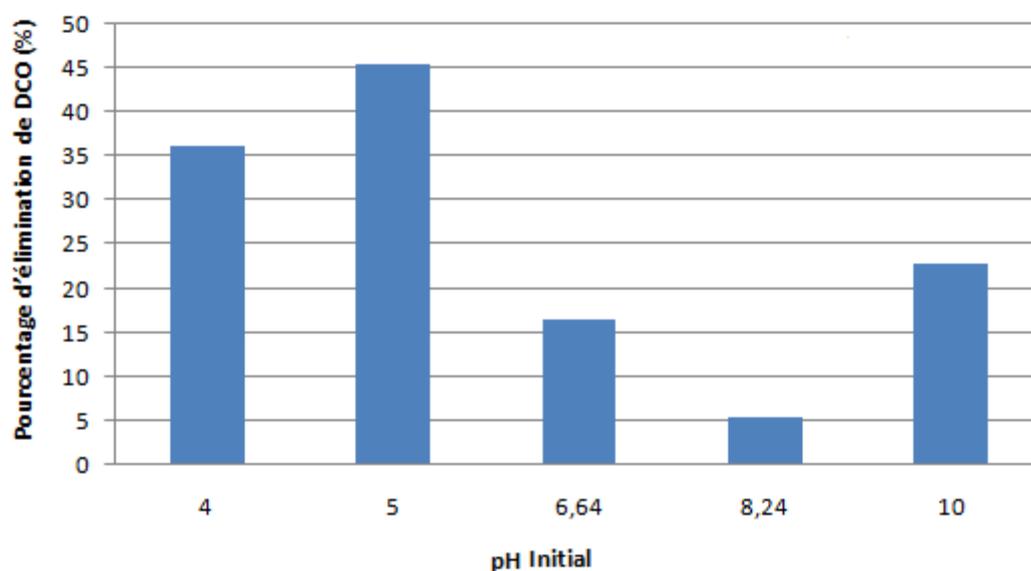


Figure 3.17. Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de DCO

D'après la Figure 3.17 le pH optimal est égal à 5 où le rendement d'abattement de la DCO de 45% qui est plus important que celle obtenue sans correction de pH 7%. Ceci pour une dose d'aluminium de 48 mg (dose optimale obtenue de test de coagulation chimique des lixiviats sans correction du pH) (figure 3.14).

Le pH influence la nature des espèces métalliques polymères produites qui se formeront dès que le coagulant métallique sera dissous dans l'eau. Les valeurs de pH finaux des lixiviats traités ont diminué (voir le tableau 3.1), cette diminution peut être dû au caractère acide des cations Al^{3+} .

Tableau 3.1. Valeurs du pH avant et après traitement par coagulation chimique durant l'optimisation du pH

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
pH initial	4	5	6,64	8,24	10
pH final	3,39	4,23	7,81	8,40	9,73

Au pH adéquat, l'addition du coagulant entraîne la formation d'hydroxyde métallique avec libération d'une acidité et conduit à la formation des précipités $Al(OH)_3$ [8].

D'après la bibliographie, la coagulation peut être décrite comme le produit des interactions entre les formes hydrolysées de l'aluminium et la pollution, les mécanismes les plus cités sont des réactions entre la matière organique et les précipités amorphes du coagulant d'une part et les formes solubles de l'aluminium d'autre part [86].

La solubilité des formes chimiques de l'aluminium dépendra du pH du milieu, de la concentration en aluminium, et particulièrement des anions minéraux et /ou organiques existant [87].

Le pH détermine les formes chimiques de l'aluminium, il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination de la pollution pourront être divers. D'après le diagramme de prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH (voir figure 3.18), les espèces prédominantes à pH naturel des lixiviats (8,76) sont l'hydroxyde amphotère $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ et le tetrahydroxoaluminate Al(OH)_4^- [50].

À pH acide, les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes et une des réactions possibles est la formation de complexes insolubles tels que Al(OH)^{2+} et Al(OH)_2^+ , en outre, d'autres réactions peuvent compétitivement apparaître notamment avec les floccs constitués par un mélange de Al(OH)_3 amorphe. Par contre aux pH plus élevés, les ions hydroxyde entrent en compétition avec les composés organiques pour les sites d'adsorption des métaux et la précipitation des hydroxydes métalliques se produit principalement par co-précipitation [86].

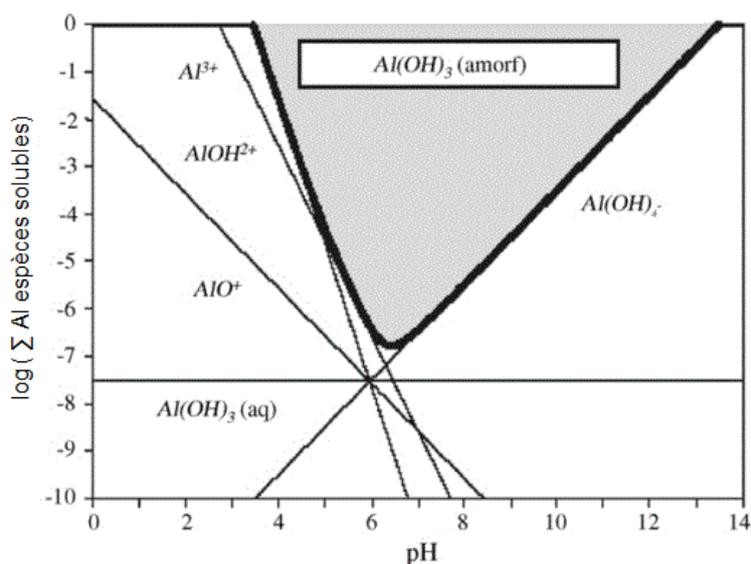


Figure 3.18. Diagramme de la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH

b) Optimisation de la dose du coagulant

Afin d'étudier l'effet de la dose du coagulant ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) sur la coagulation chimique, des échantillons de lixiviats avec une DCO initiale égale à 4000mg d'O₂/L et un pH initial optimum égal à 5, une série d'essais ont été réalisées à plusieurs masses du coagulant dans une gamme de 8 à 50 mg d'aluminium. Les résultats obtenus sont montrés sur les figures Figure 3.19 et Figure 3.20.

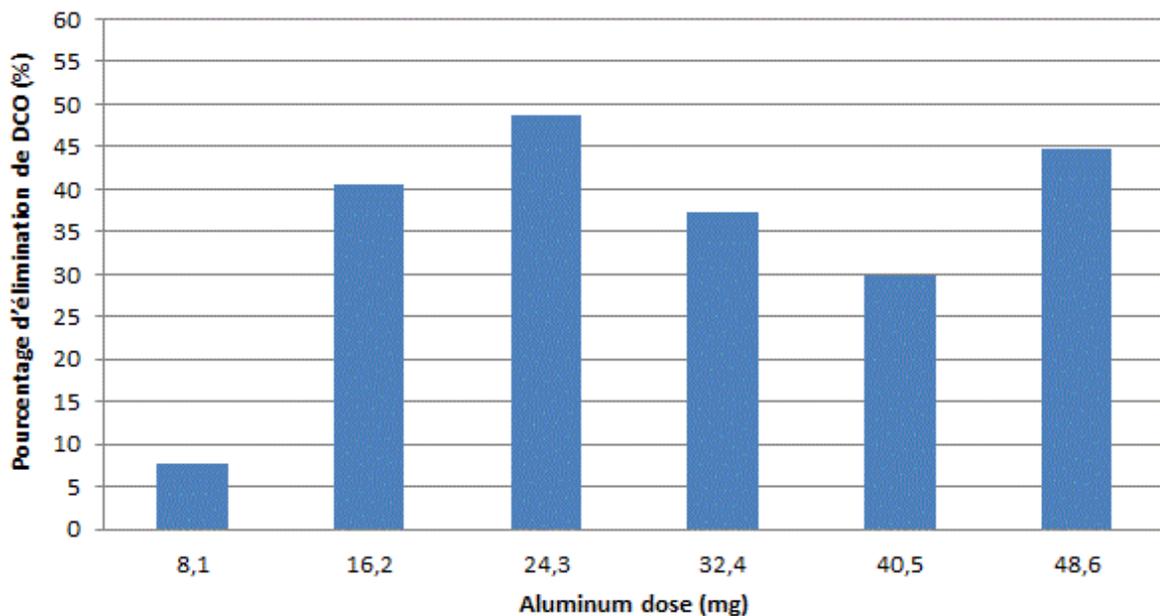


Figure 3.19. Effet de la dose d'aluminium sur l'efficacité d'élimination de la DCO

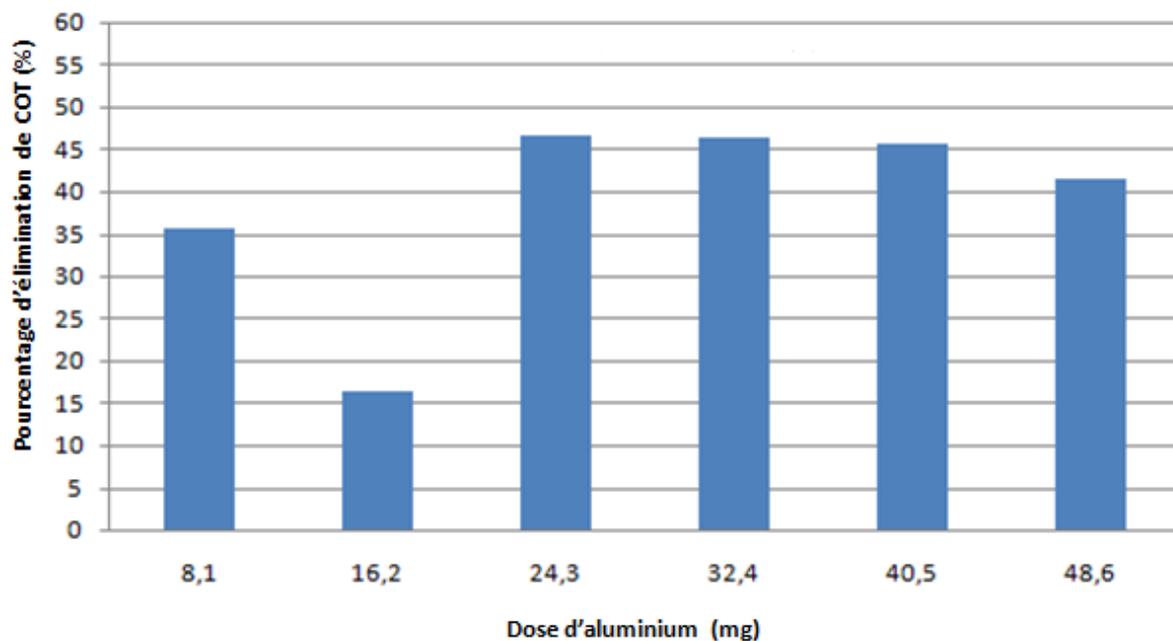


Figure 3.20. Effet de la dose d'aluminium sur l'efficacité d'élimination du COT

L'addition du coagulant a entraîné une réduction de la DCO. Pour une dose de 24,3 mg d'Aluminium, dose optimale, la DCO a diminué jusqu'à une concentration de 2050 mg d'O₂/L correspondant à un rendement de 48,7%. Pour le COT le rendement est de 46,6 %.

Au-dessus de la valeur optimale, la DCO augmente à nouveau, il est prouvé que l'addition de coagulant n'est pas proportionnelle à l'efficacité d'élimination comme on peut le voir sur la figure 3.19. Au-delà de la valeur optimale, une masse importante du coagulant augmente probablement l'énergie cinétique des particules, cette dernière ne leur permet pas de s'adhérer et de se consolider, réduisant ainsi le taux d'agglomération.

3.2.4 Rendement de processus de coagulation chimique dans les conditions optimale

Dans les conditions optimales (figure 3.21) la coagulation chimique (CC) utilisant les sulfates d'aluminium comme coagulant a montré son potentiel à réduire la pollution des lixiviats issus du CET de Constantine (voir le tableau 3.2). Pour une dose de 24,3 mg d'aluminium et un pH initial égale à 5, le rendement d'élimination de la DCO, COT et turbidité est de : 48,7 %, 46,6%, et 90 % respectivement.

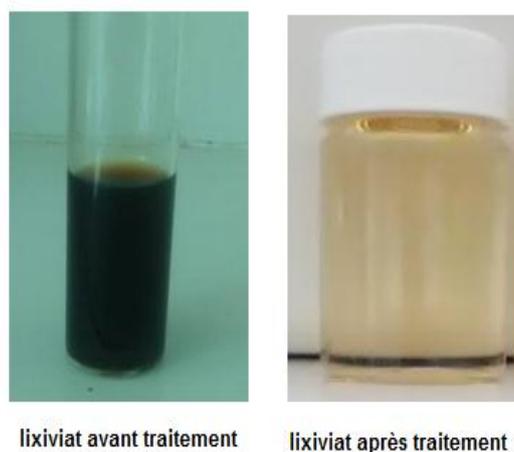


Figure 3.21. Efficacité de la coagulation chimique pour le traitement des lixiviats
Conditions optimales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 5$ et 24,3 mg d'aluminium

Tableau 3.2. Pollution avant et après traitement par coagulation chimique dans les conditions optimales

	DCO (mg de O ₂ / L)	COT (mg de C/ L)	Turbidité (NTU)
La concentration avant traitement par CC	4000	867	513
La concentration après traitement par CC	2050	404,6	51,3

3.2.5 Dépollution des effluents des lixiviats de CET par électrocoagulation (essai préliminaire sans correction du pH)

D'après la réglementation de seuil, les concentrations (voir tableau 3.2) ne répondent pas encore aux normes (voir l'annexe A). Afin de remédier à cette situation nous avons proposé un traitement par électrocoagulation. Pour cela nous avons procédé à tester expérimentalement l'EC sans correction du pH initial pour cerner les conditions opératoires.

Afin d'examiner l'effet du temps d'électrolyse sur l'abattement de la pollution et sous une intensité du courant de 2 A et une distance entre électrodes de 2 cm, nous avons mesuré la DCO, CT, COT, CI, nitrite, nitrate et phénol à différents temps. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous.

Les conditions initiales sont : une turbidité de 548 NTU, DCO de 5370 mg de O₂/L, le Carbone organique total (COT) 1140 mg de C/L, le carbone inorganique (CI) 950 mg de C/L et un carbone total (CT) 2090 mg de C/L, le phénol 2110 mg/l, nitrate 320 mg/L et nitrite 40 mg/L.

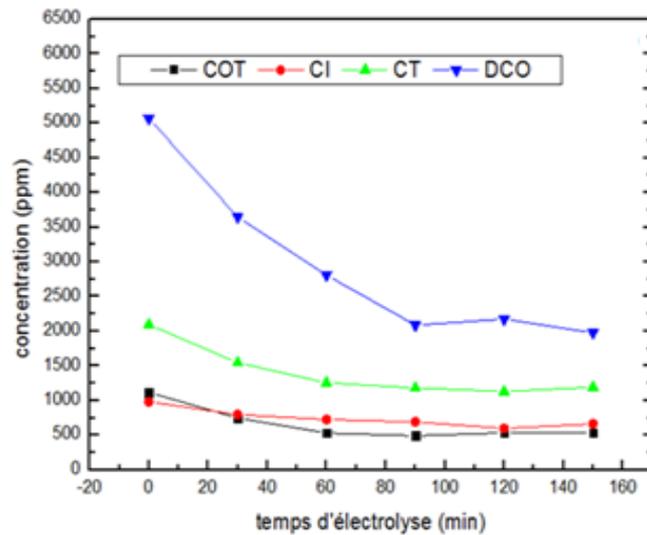


Figure 3.22. Évolution de la DCO, COT, CT et CI durant l'EC

La figure 3.22 montre que L'efficacité d'élimination des différents polluants est proportionnelle au temps d'électrolyse où nous avons atteint un abattement maximal de DCO de 61 % de DCO, 56 % de COT, de 46 % de CT et de 39 % de CI après 150 min d'électrolyse.

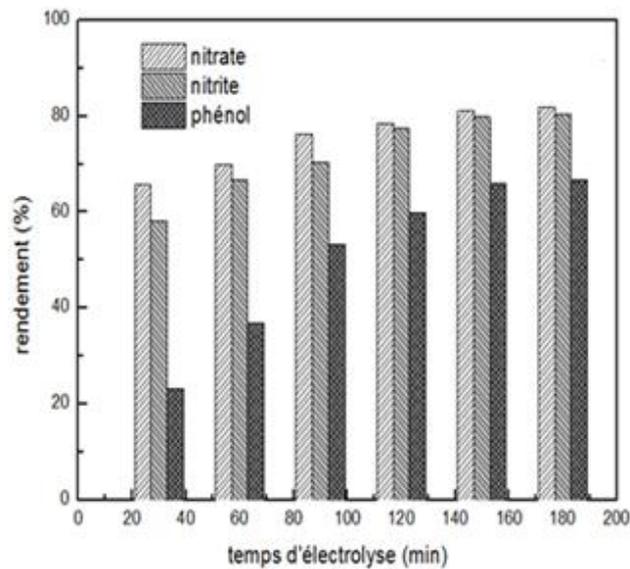


Figure 3.23. Efficacité d'élimination des nitrates, nitrites, et phénol durant l'EC

L'électrocoagulation a montré une efficacité d'élimination du phénol, nitrate et nitrite de 66 %, 80 % et 63 % respectivement (voir la figure 3.23)

3.2.6 La quantité d'Aluminium libéré durant l'EC

La quantité d'ions métal-aluminium libérés en solution par oxydation électrolytique du matériau anodique peut être calculée en utilisant la forme de loi de Faraday

$$m = \frac{ItM}{nF}$$

Avec :

m : masse du métal dissous (g)

I : intensité du courant imposé (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

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

Selon cette loi la quantité d'aluminium libérée dans la solution augmente linéairement avec le temps d'électrolyse. Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction redox d'aluminium ($n = 3$). Dans cette étude et dans le cas d'électrocoagulation, sous les conditions opératoires (intensité du courant de 2A et une distance entre électrodes de 2cm) et durant 150 min d'électrolyse, la quantité d'aluminium libérée dans le système est de 839,37mg d'aluminium.

3.2.7 Conclusion

D'après les résultats obtenus pour la dépollution des lixiviats du CET d'Elheria par coagulation chimique et électrocoagulation nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Contrairement à la coagulation chimique où une quantité excessive du coagulant est mise en solution, à travers l'électrocoagulation la dose du coagulant se trouve en solution grâce à l'électro-oxydation in situ de l'anode sacrificielle.
- L'élimination de la pollution est différente pour les deux processus l'EC et CC : la coagulation chimique est généralement suivie d'une sédimentation, alors que l'électrocoagulation est suivie d'une flottation puis d'une sédimentation. La flottation de la pollution a eu lieu suite à la génération des microbulles d'hydrogène à la cathode et de d'oxygène à l'anode.
- Les conditions optimales de la coagulation chimique ont donné un rendement d'élimination du carbone organique total de 46,6 % et de DCO de 48,7 % par ailleurs un essai d'EC atteint un rendement d'abattement de COT de 56 % et de DCO de 61 %.

Cette étude préliminaire a montré l'intérêt du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des lixiviats collectés à partir du CET de Constantine, caractérisés par des niveaux de pollution élevés.

D'après les résultats précédents, l'électrocoagulation a montré son efficacité envers l'élimination de la pollution, ce qui a suscité notre curiosité. Une étude plus approfondie semble être intéressante afin de bien cerner ce phénomène. Pour cela nous avons opté à appliquer le plan d'expérience RSM afin d'aboutir à un modèle liant tous les paramètres influant ce processus.

Chapitre III

Etude Expérimentale Partie 3

3.3 Optimisation et modélisation de l'EC par la méthodologie de surface de réponse (RSM)

3.3.1 Introduction

Afin d'avoir une épuration satisfaisante des lixiviats du CET par électrocoagulation, nous devons optimiser les différents facteurs affectant ce processus tels que : la densité du courant, le pH initial, le temps d'électrolyse et la distance entre les électrodes. Pour cela nous devons faire varier un seul paramètre en fixant tous les autres constants.

Les paramètres, contrôlant l'efficacité du traitement, considérés dans cette étude sont : la DCO, et la turbidité.

Cependant, cette approche nécessite un grand nombre d'expériences, ce qui prend beaucoup de temps et ne représente pas l'effet combiné de tous les facteurs considérés [88]. Par conséquent, l'application de la méthodologie expérimentale factorielle de surface de réponse (RSM) pourrait être utilisée pour minimiser le nombre d'expériences, afin d'obtenir :

- Les conditions optimales pour un rendement maximal de dépollution,
- Des résultats significatifs en éliminant les facteurs non influents,
- Un modèle statistique reliant les variables dépendantes et indépendantes [69,70], [89 – 91].

De plus, l'application d'un plan expérimental statistique réduit le nombre d'expériences à son niveau optimal et donc les ressources allouées (temps, réactifs et le travail expérimental).

3.3.2 Analyse statistique et modélisation

Les résultats expérimentaux obtenus (l'élimination de la DCO et la turbidité) ont été traités utilisant le logiciel statistique MINITAB (16 Minitab Institute, USA).

Les facteurs importants qui affectent le processus d'électrocoagulation sont: la densité de courant (X1), le pH initial (X2), le temps d'électrolyse (X3) et la distance entre électrodes (X4) [54]. Les réponses considérés dans cette étude sont la DCO et la turbidité.

La Méthodologie de Surface de Réponse (RSM) basée sur le plan central composite (CCD) a été appliquée dans le cas présent, afin d'optimiser le traitement des lixiviats par électrocoagulation, Consistant de 30 expériences pour quatre variables (n=4) et deux niveaux (faible (-) et élevé (+)).

Le nombre total d'expériences a été déterminé en utilisant l'expression suivante :

$$2^n (2^4=16 \text{ points de facteur})+2n (2 \times 4=8 \text{ points axiaux})+(6 \text{ points de réplication})=30 \quad (3.2)$$

3.3.3 Codage des facteurs

Les cinq différents niveaux utilisés dans la codification des variables indépendantes sont représentés dans le tableau 2 et sont déterminés selon la relation suivante (3.3) :

$$x = X - X_0/pas \quad (3.3)$$

Où :

x : valeur codée de la variable indépendante i

X : valeur naturelle de la variable indépendante i

X_0 : valeur naturelle de la variable indépendante i au point central

pas : la valeur de changement d'échelon [70].

Un plan central composite détermine les effets simples et combinés des variables de fonctionnement sur l'efficacité de l'élimination de la DCO et la turbidité. L'objectif principal est de trouver un modèle mathématique qui relie la réponse Y (efficacité d'élimination COD) aux variables indépendantes, facteurs ($X_1, X_2 \dots X_i \dots X_n$) utilisés pour optimiser le processus et trouver les conditions opératoires optimales.

Le modèle mathématique devrait être une équation polynomiale de second ordre (Equation (3.4)) qui corrèle les variables dépendantes et indépendantes.

$$Y(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \quad (3.4)$$

3.3.4 Conception expérimentale

Dans le présent travail, la conception composite centrale (CCD) a été utilisée pour déterminer les effets individuels et interactifs des facteurs de processus d'EC (densité de courant, pH initial, temps d'électrolyse et distance entre électrodes) sur l'efficacité d'élimination de la DCO et la turbidité des lixiviats.

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation avec alimentation en courant continu, électrode et agitateur magnétique est présenté dans la figure 2.4.

La conception a été étudiée à cinq niveaux différents (-2, -1, 0, 1, +2) pour chaque paramètre. Trois étapes majeures sont impliquées : réaliser les expériences statistiquement conçues, estimer les coefficients du modèle proposé après avoir réalisé des expériences en laboratoire, prévoir la réponse du processus et enfin vérifier la validité du modèle. Les intervalles des variables indépendantes codées et non codées sont représentées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Les niveaux des variables choisis pour le plan matriciel central composite CCD

Variables	Domaine et niveaux				
	(-α)				(+α)
	-2	-1	0	+1	+2
Densité du courant (mA cm⁻²) (X₁)	13,33	26,66	40	53,33	66,66
pH initial (X₂)	5	6	7	8	9
Temps d'électrolyse (min) (X₃)	30	60	90	120	150
Distance entre électrodes (cm) (X₄)	2	2,5	3	3,5	4

Les intervalles de fonctionnement de chaque paramètre ont été choisis selon : une étude bibliographique. Aussi les moyens disponibles au laboratoire ont influencé partiellement ce choix. Pour la densité du courant, nous avons considéré la valeur maximale de l'intensité du courant qui peut être fournie par notre générateur de laboratoire qui est de 2A.

La densité de courant j représente une intensité électrique I par unité de surface S du conducteur.

$$I = j S \tag{3.5}$$

3.3.5 Elimination de DCO des effluents des lixiviats

Les résultats expérimentaux d'EC pour l'élimination de la DCO des 30 expériences considérées par le plan central composite CCD à cinq niveaux sont représentés dans le tableau 3.4. Ce dernier montre les combinaisons statistiques des variables indépendantes : densité de courant (mA cm^{-2}) (X1), pH initial (X2), temps d'électrolyse (min) (X3) et distance entre électrodes (cm) (X4) avec les valeurs prédites et les valeurs expérimentales de d'élimination de la DCO (%). On peut remarquer que les valeurs prédites sont proches des valeurs expérimentales.

La figure 3.24 représente le graphique des résultats expérimentaux obtenus par rapport aux résultats prédits. Les points de données correspondant aux trente expériences (expérimentales et prédites) sont très proches de la première bissectrice indiquant un très bon ajustement entre les résultats simulés et expérimentaux avec les données avec le coefficient de corrélation $R^2=0,97$.

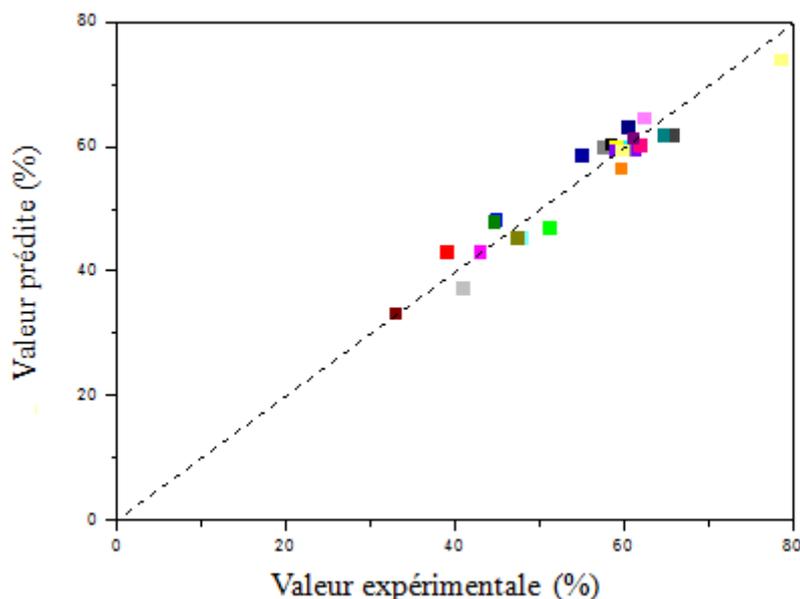


Figure 3.24. Efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC

Valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales

Le modèle a la forme d'une équation polynomiale du second ordre dont l'équation est :

$$Y(\text{efficacité d'élimination de DCO \%}) = 59,5483 + 4,44963X_1 - 7,04054X_2 + 3,43496 X_3 - 0,518875 X_4 + 1,34119 X_1X_2 + 3,31731 X_1X_3 + 3,41469 X_2X_3 - 0,552813 X_1X_4 + 2,38631 X_2X_4 - 3,57731X_3X_4 - 1,30816 X_1^2 - 3,04303 X_2^2 - 1,13191 X_3^2 - 0,473781 X_4^2 \quad (3.6)$$

Tableau 3.4. Matrice de plan central composite CCD des quatre variables codées avec réponses expérimentales et prédites (rendement d'élimination de DCO)

Exp	Densité du courant (mA.cm ⁻²)	X2 pH initial	X3 temps d'électrolyse (min)	X4 Distance entre électrodes (cm)	Efficacité d'élimination de DCO (%)	
					Expérimental	Prédite
1	-1	-1	-1	-1	61,001	59,5957
2	+1	-1	-1	-1	61,757	60,2835
3	-1	+1	-1	-1	32,438	31,2302
4	+1	+1	-1	-1	40,858	37,2828
5	-1	-1	+1	-1	57,436	60,1562
6	+1	-1	+1	-1	78,465	74,1133
7	-1	+1	+1	-1	47,652	45,4495
8	+1	+1	+1	-1	62,279	64,7714
9	-1	-1	-1	+1	65,681	62,0455
10	+1	-1	-1	+1	58,284	60,5222
11	-1	+1	-1	+1	38,838	43,2253
12	+1	+1	-1	+1	50,930	47,0667
13	-1	-1	+1	+1	44,686	48,2968
14	+1	-1	+1	+1	59,978	60,0427
15	-1	+1	+1	+1	42,805	43,1354
16	+1	+1	+1	+1	58,805	60,2460
17	-2	0	0	0	47,269	45,4165
18	+2	0	0	0	60,255	63,2150
19	0	-2	0	0	60,895	61,4573
20	0	+2	0	0	32,750	33,2951
21	0	0	-2	0	44,437	48,1508
22	0	0	+2	0	64,497	61,8906
23	0	0	0	-2	54,743	58,6910
24	0	0	0	+2	59,456	56,6155
25	0	0	0	0	58,883	59,5483
26	0	0	0	0	59,619	59,5483
27	0	0	0	0	59,605	59,5483
28	0	0	0	0	59,830	59,5483
29	0	0	0	0	59,783	59,5483
30	0	0	0	0	59,570	59,5483

3.3.6 Analyse de variance (ANOVA) d'élimination de la DCO

Dans l'ensemble, le test d'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée fait l'objet d'une analyse de variance (ANOVA). Elle est recommandée pour examiner l'efficacité et la signification du modèle [92].

Le tableau 3.5 montre les résultats de l'analyse de variance du modèle de surface de réponse quadratique (ANOVA).

Tableau 3.5. Analyse de la variance (ANOVA) pour l'ajustement de l'efficacité d'élimination de la DCO à partir d'un plan central composite.

source de variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen ajusté	F
Régression	2932,36	14	209,45	17,35
Résidu	181,05	15	12,07	
Total	3113,41	29		
$R^2 = 0,9418$, $Adj-R^2 = 0,8876$. La valeur de $F = 17,35 >> F_{0,05}(14,15)$ tabulée = 2,46				

la signification du modèle est liée à la variation associée et à l'erreur résiduelle, cette variation obtenu est due à l'erreur associée au modèle autrement dit l'erreur expérimentale attachée à chaque détermination d'une réponse [93].

La valeur de Fisher (valeur de F) est le rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle, c'est une mesure statistique utilisée pour voir dans quelle mesure les facteurs représentent la variation des données par rapport à sa moyenne. Le modèle est approprié et bon prédicteur des résultats expérimentaux, lorsque la valeur F est supérieure à la valeur F tabulée pour un certain nombre de degrés de liberté dans un modèle à un niveau de signification α (Table de Fisher Annexe C) [94].

La valeur F obtenue ($F = 17,35$), étant supérieure à la valeur F tabulée ($F_{tabulé} = 2,46$ à 95% de signification) indiquant que le modèle est significatif et représente bien la variation de l'efficacité d'élimination de la DCO.

Le coefficient de détermination R^2 révèle un ajustement acceptable de l'équation du second ordre. La valeur R^2 est toujours située entre 0 et 1. Plus la valeur R^2 est proche de 1, plus le modèle prédit la réponse [94]. Une valeur R^2 de 0,94 a été obtenue (tableau 3.5).

Un niveau de signification expérimental est calculé à partir des valeurs connues sous le nom de coefficient t Student [95]. D'autre part pour vérifier et confirmer la signification de chacun des coefficients, il est recommandé d'utiliser les valeurs des probabilités (P) comme un outil pour comprendre les modèles d'interactions mutuelles entre les variables. Plus le test t Student est grand et plus la valeur P est petite, plus le coefficient correspondant est important [94,96].

Les valeurs des coefficients de régression, t student et le niveau de signification (valeurs P) sont données dans le tableau 3.6.

La valeur t et la probabilité (P) ont été impliqués pour déterminer la signification du coefficient de régression des paramètres. Si la valeur de probabilité des coefficients (P) est supérieure à 0,05, on peut conclure que le terme n'a pas d'effet significatif sur la réponse prédite [97].

A partir des résultats du tableau 3.6, on peut déduire que la densité de courant (mA cm^{-2}) (X1), pH initial (X2) et temps d'électrolyse (min) (X3) ont des valeurs P égales à 0,000, ce qui indique que les termes dans le modèle sont significatifs avec un niveau de confiance de 95%. Par ailleurs, la distance entre les électrodes (cm) (X4) n'a pas d'effet significatif puisque sa valeur P est égale à 0,476, ce qui est beaucoup plus élevé que 0,05. En outre, en ce qui concerne les effets quadratiques, on peut remarquer que les quatre facteurs d'interactions mentionnés ci-dessous sont significatifs par rapport aux autres facteurs.

Pour la densité du courant et temps d'électrolyse : P = 0,002

Pour le pH initial et temps d'électrolyse : P= 0,001

Pour le pH initial et distance entre électrodes : P= 0,015

Pour le temps d'électrolyse avec distance entre électrodes : P= 0,001.

Après élimination des facteurs non significatifs mentionnés dans le tableau 3.6, le modèle obtenu devient comme suit :

$$Y(\text{efficacité d'élimination de DCO } \%) = 59,5483 + 4,44963X_1 - 7,04054X_2 + 3,43496 X_3 + 3,31731 X_1X_3 + 3,41469 X_2X_3 + 2,38631 X_2X_4 - 3,57731X_3X_4 - 3,04303 X_2^2 \quad (3.7)$$

Tableau 3.6. Coefficients de régression estimés et l’analyse de variance (ANOVA) de rendement d’élimination de DCO

Coefficient	Coefficients de régression estimés	Erreur	<i>t</i>	<i>P</i>
a₀	59,5483	1,4183	41,985	0,000
a₁	4,4496	0,7092	6,275	0,000
a₂	-7,0405	0,7092	-9,928	0,000
a₃	3,435	0,7092	4,844	0,000
a₄	-0,5189	0,7092	-0,732	0,476
a₁₁	-1,3082	0,6634	-1,972	0,067
a₂₂	-3,043	0,6634	-4,587	0,000
a₃₃	-1,1319	0,6634	-1,706	0,109
a₄₄	-0,4738	0,6634	-0,714	0,486
a₁₂	1,3412	0,8685	1,544	0,143
a₁₃	3,3173	0,8685	3,819	0,002
a₁₄	-0,5528	0,8685	-0,636	0,534
a₂₃	3,4147	0,8685	3,932	0,001
a₂₄	2,3863	0,8685	2,748	0,015
a₃₄	-3,5773	0,8685	-4,119	0,001

3.3.7 Diagramme de Pareto de l’élimination de la DCO

L'analyse Pareto calcule le pourcentage de chaque effet (P_i) de chaque facteur à partir de la relation (3.4) donnant des informations plus significatives pour interpréter les résultats [98].

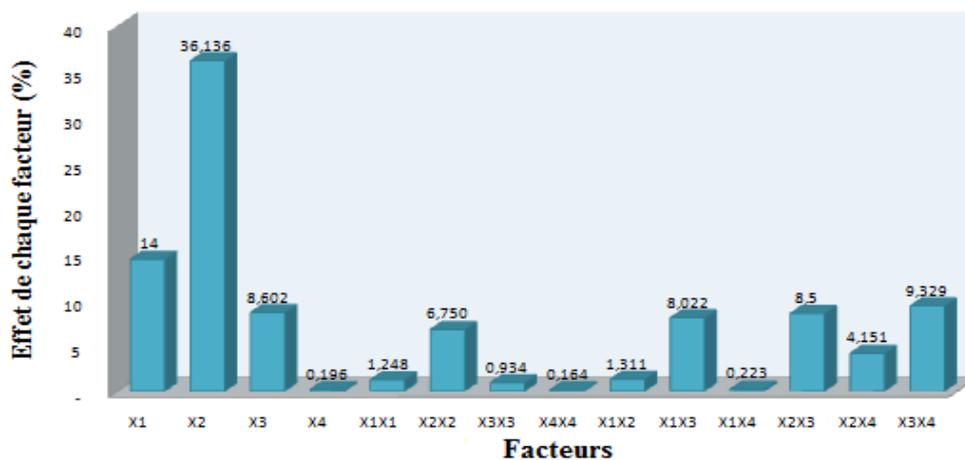


Figure 3.25. Diagramme de Pareto d’élimination de la DCO (facteurs : densité du courant (X_1), pH initial (X_2), temps d’électrolyse (min) (X_3) distance entre électrodes (X_4))

Le diagramme Pareto (figure 3.25) confirme le test de student t en montrant l'effet individuel et combiné des facteurs influençant l'efficacité de l'élimination de la DCO (%) des lixiviats par électrocoagulation.

$$P_i = \frac{a_i^2}{\sum a_i^2} \times 100 \quad P_i \neq 100 \quad (3.8)$$

Par conséquent, les paramètres les plus significatifs parmi les paramètres présentés dans le tableau 3.6 avec de faibles valeurs de P sont également représentés dans le graphique de Pareto dans la figure 3.25, qui sont les plus significatifs: pH initial, densité du courant, temps d'électrolyse, et les interactions entre le temps d'électrolyse et la distance entre les électrodes, le pH initial et le temps d'électrolyse, la densité du courant et le temps d'électrolyse et enfin le pH initial et la distance entre les électrodes.

3.3.8 Analyse des résidus de l'élimination de la DCO

Pour estimer la différence entre les valeurs de réponse observées et prédites, une analyse résiduelle de la surface de réponse a été utilisée et les principaux diagrammes de diagnostic sont représentés dans la figure 3.26.

Les diagrammes résiduels sont utilisés pour vérifier l'adéquation de l'ajustement dans les analyses de régression et l'analyse ANOVA.

L'analyse de variance ne sera pas fiable et ne peut être interprété qu'après vérifications des quatre postulats suivants :

- L'histogramme doit Comprendre des pics multiples et symétriques (sous forme de cloche)
- Les valeurs résiduelles suivent une distribution normale dans le cas de la droite de Henry
- Les valeurs résiduelles doivent être réparties de manière aléatoire autour de zéro dans le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées
- L'ordre d'observations ne doit pas présenter une structure bien définie, ça confirme que les valeurs résiduelles ne sont pas corrélées les unes à l'autres.

D'après les points cités ci-dessus et d'après la figure 3.26 la distribution normale des valeurs résiduelles est confirmée ce qui montre que le modèle proposé est adéquat.

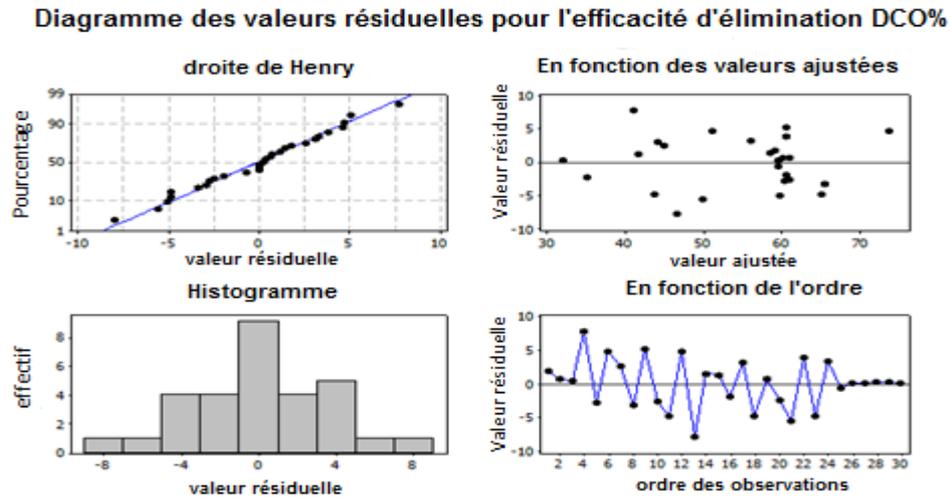


Figure 3.26 : les courbes résiduelles d'efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC

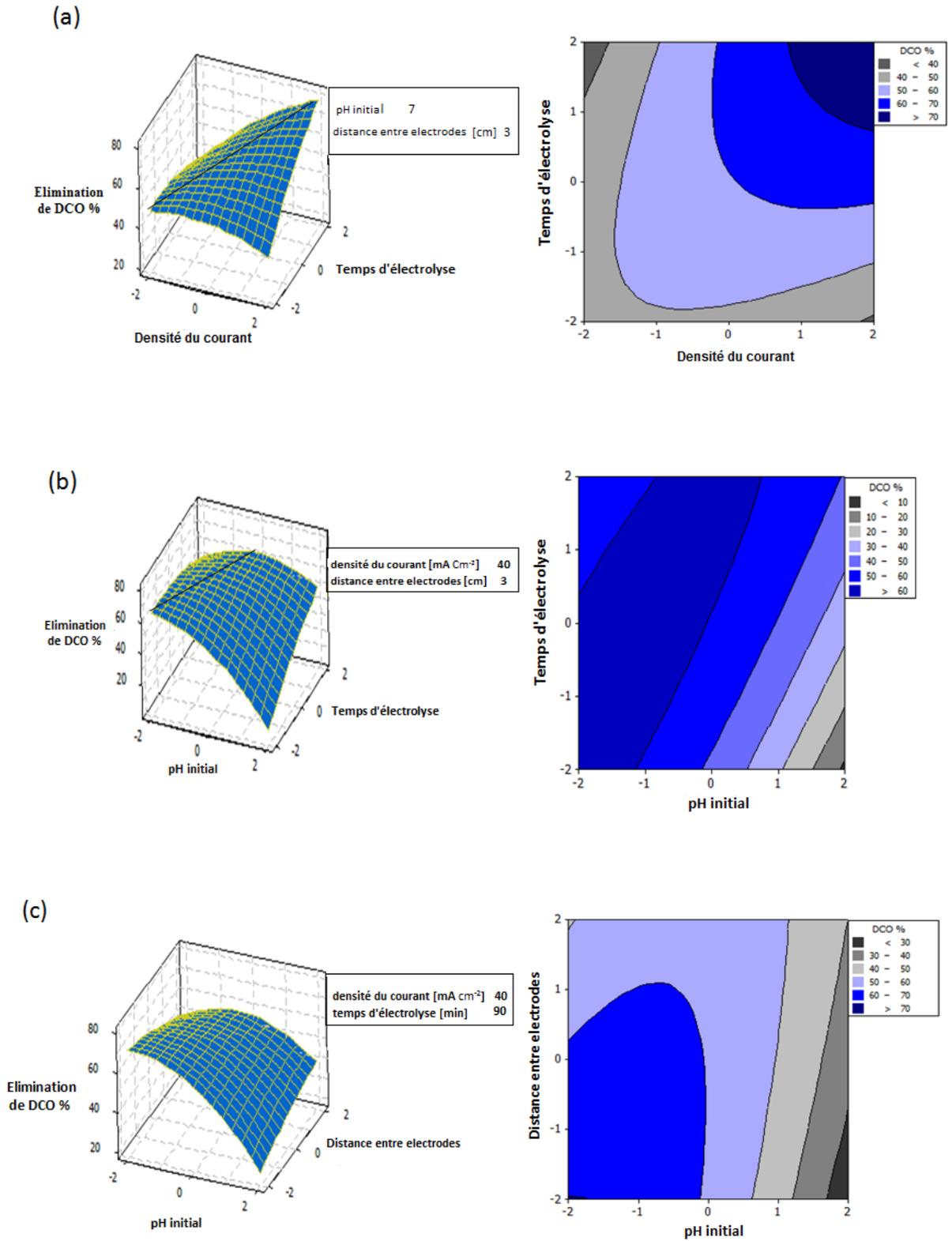
3.3.9 Surface de réponse et courbe d'iso réponses des variables d'élimination de la DCO

Fixer des conditions opératoires optimales pour l'élimination de la DCO du lixiviat par procédé d'électrocoagulation est l'objectif principal du processus d'optimisation.

La figure 3.27 (a, b, c et d) représente les courbes de surface de réponse et d'iso réponses obtenues de l'efficacité d'élimination de DCO prédite, développée à partir du modèle d'une fonction polynomiale, avec les variables indépendantes (X_1 , X_2 , X_3 , X_4). Pour chaque courbe, deux des variables indépendantes sont maintenues constantes tandis que les deux autres varient.

Comme le montre la figure 3.27, les surfaces de réponse et les courbes d'iso réponses représentent l'effet des facteurs sur l'efficacité d'élimination de la DCO ainsi que l'effet des interactions entre les plus significatifs sur le rendement de l'élimination de la DCO des lixiviats par EC.

L'interaction entre (a) densité du courant (mA cm^{-2}) et temps d'électrolyse (min), (b) pH initial et temps d'électrolyse (min), (c) pH initial et distance entre électrodes (cm) et (d) temps d'électrolyse (min) et distance entre électrodes (cm).



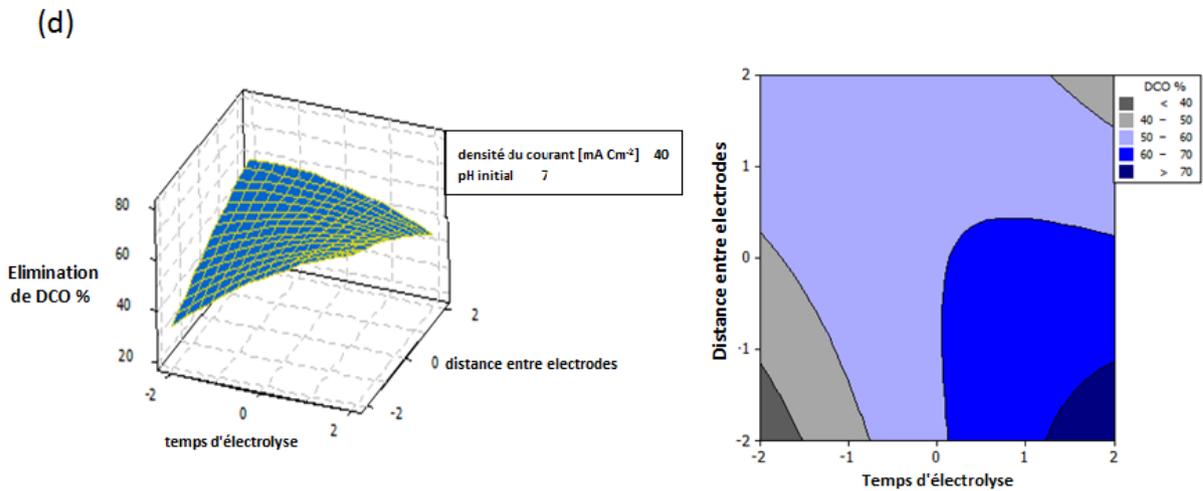


Figure 3.27. Les surfaces de réponse et les courbes d'iso réponses du rendement d'élimination de la DCO% des lixiviats par EC en fonction de : **(a)** densité de courant (mA cm^{-2}) et temps d'électrolyse (min), **(b)** pH initial et temps d'électrolyse (min), **(c)** le pH initial et la distance entre les électrodes (cm) et **(d)** le temps d'électrolyse (min) et la distance entre les électrodes (cm)

La figure 3.27 (a) représente les effets du temps d'électrolyse et de la densité du courant sur l'élimination de la DCO (%) à partir des lixiviats par le procédé d'électrocoagulation pour un pH initial de 7 et une distance entre les électrodes de 3 cm. Cette dernière montre que lorsque la densité du courant est élevée, le temps d'électrolyse a un grand effet positif sur le rendement d'élimination de la DCO %. En effet, lorsque la densité du courant était égale à $66,66 \text{ mA cm}^{-2}$ (élevée), la courbe représentant la variation de l'efficacité d'élimination de la DCO a augmenté à mesure que le temps d'électrolyse augmente également. Cependant, lorsque la densité de courant était faible $13,33 \text{ mA cm}^{-2}$, elle affiche une tendance opposée.

Comme indiqué dans la littérature, la raison la plus probable est que le temps d'électrolyse détermine la vitesse de dissolution de l'anode [11,20]. En outre, une augmentation de densité du courant entraîne plus de dissolution d'aluminium ainsi que une augmentation de taux de génération de bulles [55,99], ce qui permet une séparation des polluants coagulé des lixiviats par flottation [20].

En effet Ilhan et al (2008) et Bouhezila et al (2011) lors du traitement des lixiviats par EC ont trouvé qu'une augmentation de la densité du courant entraîne une meilleure efficacité d'électro-flottation [56,83], et selon Li et al (2011) lorsque la densité du courant

augmente, les bulles d'hydrogène deviennent plus denses et plus petites menant à une flottation plus efficace [20,100].

De plus, le procédé EC utilisant des électrodes en aluminium conduit à la libération de cations Al^{3+} . Cependant, différentes espèces sont formées en fonction du pH de la solution et la réduction cathodique de l'eau ($2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H_{(aq)}^+ + O_{2(g)} + 4e^-$) qui contribue à la production d'hydrogène et d'hydroxyde (OH^-) cela favorise à son tour la formation de précipité d'aluminium ($Al(OH)_3$) et contribue au processus de floculation par entraînement, tandis que les bulles de gaz hydrogène favorisent l'élimination par flottation [101] comme déjà mentionné.

La surface de réponse d'efficacité d'élimination de la DCO présente un ensemble de valeurs maximales qui peuvent être représentées par une ligne droite inclinée (voir Figure 3.27 (a)) et l'efficacité d'élimination est plus faible des deux côtés de cette droite. Il devrait être souligné que lorsque la densité du courant augmente au-dessus des valeurs optimales, plus de coagulant que ce qui est nécessaire est disponible en solution, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination comme en coagulation chimique [55]. Cependant, à mesure que le temps d'électrolyse augmente, l'efficacité d'élimination de la DCO augmente également, c'est dû à la présence de précipités d'aluminium, puisque le pH augmente avec le temps pendant l'EC, l'aluminium était alors présent dans la solution en excès, donc une floculation par entraînement pouvait contribuer à l'élimination de la DCO.

Lorsque la densité du courant est inférieure aux valeurs optimales, il est prévu qu'au fur et à mesure que le temps d'électrolyse augmente, l'efficacité d'élimination de la DCO augmente aussi, car il y a davantage de cations d'aluminium présents dans la solution. Cependant, un comportement opposé est apparu comme le montre la figure 3.27 (a) pour la densité du courant ($13,33 \text{ mA cm}^{-2}$). Ceci peut être attribuée à une augmentation du pH de la solution avec le temps pendant le processus d'EC [20] à pH basique l'espèce prédominante est $Al(OH)_4^-$.

La figure 3.27 (b) montre les effets du temps d'électrolyse et du pH initial sur l'efficacité d'élimination de la DCO pour une densité du courant de 40 mA cm^{-2} et une distance entre les électrodes de 3 cm. D'après la figure, l'efficacité d'élimination de la DCO est la plus élevée lorsque le pH initial et le temps d'électrolyse sont tous les deux faibles (pH=5 ; temps = 30 minutes).

Cependant, si le temps d'électrolyse augmente, alors que le pH initial est maintenu faible (pH = 5), une légère diminution de 10% d'efficacité d'élimination de la DCO est notée contrairement au pH élevé (pH = 9) une augmentation modérée de 30% été observée. Alors qu'une augmentation du pH initial, tandis que le temps d'électrolyse est maintenu bas (30 min) a entraîné une diminution très prononcée de plus de 60%. Mais si le temps d'électrolyse est élevé (150 min), la courbe de variation de DCO est légèrement concave avec un maximum à (pH=7 ; temps=150 min). De plus, d'un point de vue qualitatif, l'efficacité d'élimination maximale semble se situer sur une droite (voir la figure 3.27 (b)).

Le pH est un facteur de fonctionnement qui influence fortement la performance du processus d'EC [50,102].

Sous les conditions de la figure 3.27 (b), le pH initial semble avoir un effet plus prononcé sur l'efficacité d'élimination de la DCO que le temps d'électrolyse. En effet, lorsque le pH est faible (pH = 5), l'aluminium est sous sa forme cationique $Al(OH)_2^+$ et le processus de coagulation peut avoir lieu. Cependant, lorsque le pH initial a été augmenté, la forme cationique de l'aluminium a commencé à diminuer tandis que la forme anionique $Al(OH)_4^-$ a augmenté jusqu'à dépasser sa forme cationique à un pH supérieur à 6,4 (Figure 3.18) [103].

L'augmentation du pH initial a entraîné une perte d'efficacité d'élimination de plus de 40% pour un temps d'électrolyse de (30 min). D'autre part, ce comportement a été fortement atténué lorsque le temps d'électrolyse a été maintenu à (150 min), avec un déplacement de l'élimination maximale à un pH=7, lorsque le pH initial a été augmenté. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à pH=5, le complexe d'aluminium cationique disponible était très probablement supérieur à la dose optimale, mais l'augmentation de pH initial amène a une diminution de complexe d'aluminium cationique disponible et une augmentation d'efficacité d'élimination jusqu'à pH=7.

Au-delà de pH 7, l'efficacité d'élimination a diminué à 48%. Les résultats suggèrent qu'au fur et à mesure que le temps d'électrolyse augmente, l'effet de l'augmentation du pH initial a été atténué. En effet, plus le temps d'électrolyse augmente, plus l'aluminium est présent dans la solution, ce qui encourage l'élimination de la pollution par l'entraînement. De plus, la génération des bulles augmente ainsi que le temps d'électrolyse augmente, améliorant l'élimination de la pollution [20,34,54,99,103].

L'efficacité d'élimination pourrait être maintenue à son maximum si le pH initial et le temps d'électrolyse ont été étaient augmentés. Lorsque le pH initial est élevé et le temps d'électrolyse est bas l'efficacité d'élimination de la DCO est à sa valeur la plus faible.

La figure 3.27 (c) représente l'effet de la distance entre les électrodes et le pH initial pour une densité du courant de 40 mA cm^{-2} et un temps d'électrolyse de 90 min.

La figure montre que l'efficacité d'élimination de la DCO est maximale lorsque le pH initial et la distance entre les électrodes sont à leurs valeurs les plus basses.

De plus, lorsque le pH initial a été maintenu à sa valeur la plus basse 5 et la distance entre les électrodes s'accroître de 2 à 4 cm, ceci a entraîné une légère diminution de 10% de l'efficacité d'élimination de la DCO.

Par ailleurs, lorsque la distance entre les électrodes est maintenue à 2 cm et que le pH initial s'accroît de 5 à 9, le rendement d'élimination de la DCO diminue fortement. Le pH a donc un effet plus important sur l'efficacité d'élimination que la distance entre électrodes.

À un pH élevé (pH = 9), l'augmentation de la distance entre électrodes de 2 à 4 cm a entraîné une augmentation de l'efficacité d'élimination de la DCO de 10 %. Cependant, à pH faible (pH =5), les mêmes variations de distance entre les électrodes ont montré une diminution de l'efficacité d'élimination de la DCO de 10 %.

Ces variations opposées de l'efficacité d'élimination de la DCO se situent aux deux extrêmes du pH (5 et 9). Les changements dans la variation de l'efficacité d'élimination de la DCO ont eu lieu progressivement au fur et à mesure que le pH passait de 5 à 9, comme indiqué dans la courbe d'iso réponse de la figure 3.27 (c), lorsque la distance entre les électrodes est élevée et le pH initial varie entre 5 et 9 la courbe résultante est concave, comme indiqué sur la courbe de surface de réponse de figure 3.27 (c).

En fait, le pH initial a une forte influence sur l'efficacité d'élimination de la DCO comme le montre le diagramme de Pareto de la figure 3.2 où son pourcentage est de 36,13 %, alors que l'effet de la distance entre électrodes est insignifiant (0,2 %). Cependant, lorsque la distance entre les électrodes s'accroît au-delà de 4 cm, dépendamment du pH initial, une diminution de l'efficacité de l'élimination a eu lieu.

En effet, à mesure que la distance entre les électrodes augmente, la résistance équivalente du volume de solution entre les électrodes augmente, entraînant une augmentation des chutes ohmiques qui inhibait à son tour le taux d'oxydation anodique accompagné d'une augmentation de la température de la solution [83]. Par conséquent, selon les résultats obtenus, l'influence du pH initial est déterminante pour l'efficacité d'élimination de la DCO.

Selon le temps de contact, le type d'électrode et la puissance électrique appliquée, la température de la solution peut augmenter pendant le processus d'EC [56]. En effet, durant le traitement des lixiviats par EC, une augmentation de la distance entre les électrodes de 2 cm à 3 cm entraîne un changement de température de 28 à 34 °C à une densité du courant de 40 mA cm⁻², après un temps d'électrolyse de 90 min utilisant des électrodes en aluminium avec une conductivité de solution de 20 mS / cm à 25 °C.

La figure 3.27 (d) montre l'effet de la distance entre les électrodes et le temps d'électrolyse, pour une densité du courant de 40 mA cm⁻² et un pH initial de 7, sur l'efficacité d'élimination de la DCO.

Le graphique d'iso réponse montre que le temps d'électrolyse a plus d'effet que la distance entre électrodes, principalement pour une faible distance entre électrodes (2cm), ce qui est confirmé par les résultats de Pareto (temps d'électrolyse égal à 8,6 %, distance entre électrodes égale à 1,9 %). De plus, la ligne optimale suit la diagonale (4cm et 150min) alors que le maximum est à 150 min et 2 cm.

Il convient de souligner que l'efficacité d'élimination de la DCO diminue de son maximum lorsque la distance entre les électrodes augmente, cependant un comportement opposé peut être observé lorsque le temps d'électrolyse est égal à 30 min résultant une augmentation de l'efficacité d'élimination de la DCO lorsque la distance entre les électrodes augmente. Bouhezila et al (2011) ont observé une variation de 10% de l'efficacité d'élimination de la DCO lorsque la distance entre les électrodes augmentait de 0,5 à 2,8 cm. Une distance élevée entre les électrodes a entraîné une consommation d'énergie importante [83].

3.3.10 Conditions optimales d'efficacité d'élimination de la DCO des lixiviats par EC

L'équation (3.3) représente le modèle polynomial décrivant les résultats expérimentaux de l'efficacité de l'élimination de la DCO en fonction des quatre variables indépendantes.

Lors de l'optimisation, une solution unique a été trouvée, utilisant la Méthodologie de Surface de Réponse (RSM), et les résultats optimisés, assurant l'efficacité maximale d'élimination de la DCO, sont les suivants: densité du courant (X1) de 66,66 mA cm⁻², pH initial (X2) de 6,62, un temps d'électrolyse (X3) de 150 min et une distance entre électrodes (X4) de 2 cm.

La variation du pH en fonction du temps, dans des conditions optimales (pH initial de 6,62), durant l'électrocoagulation, est représentée dans la figure 3.28. Le pH a accru de 6,62 à 7,4 après 5 minutes d'électrolyse et continué à augmenter jusqu'à ce qu'il atteigne un pH de 9,2 à la fin de l'expérience.

Le pH initial de l'effluent joue un rôle important dans l'électrocoagulation. En fait, c'est le paramètre le plus significatif de cette étude (graphique de Pareto de la figure 3.25).

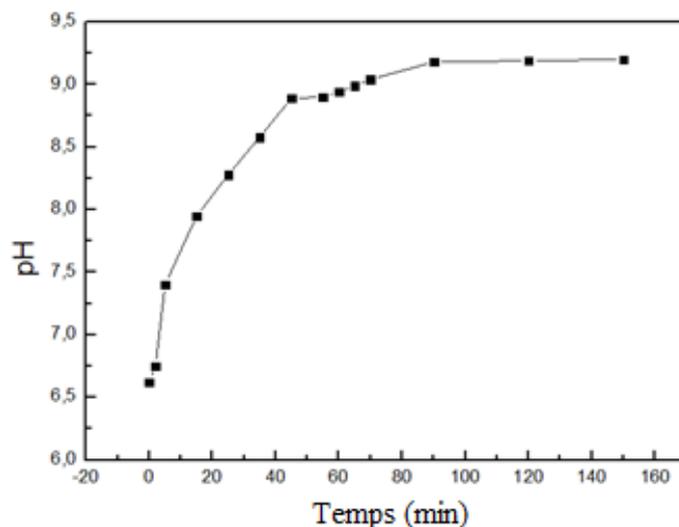


Figure 3.28. évolution du pH durant l'élimination de la DCO des lixiviats pendant le processus d'électrocoagulation dans les conditions optimales

Pour vérifier les résultats de l'optimisation, des expériences ont été réalisées utilisant les conditions optimales obtenues.

Les valeurs prédite et observée d'efficacité d'élimination de la DCO (%) sont respectivement 80 et 79,8 %. Ces résultats étaient en accord étroit, confirmant que le RSM pourrait être efficacement utilisé pour optimiser les paramètres de traitement du lixiviat par électrocoagulation en utilisant le plan expérimental statistique.

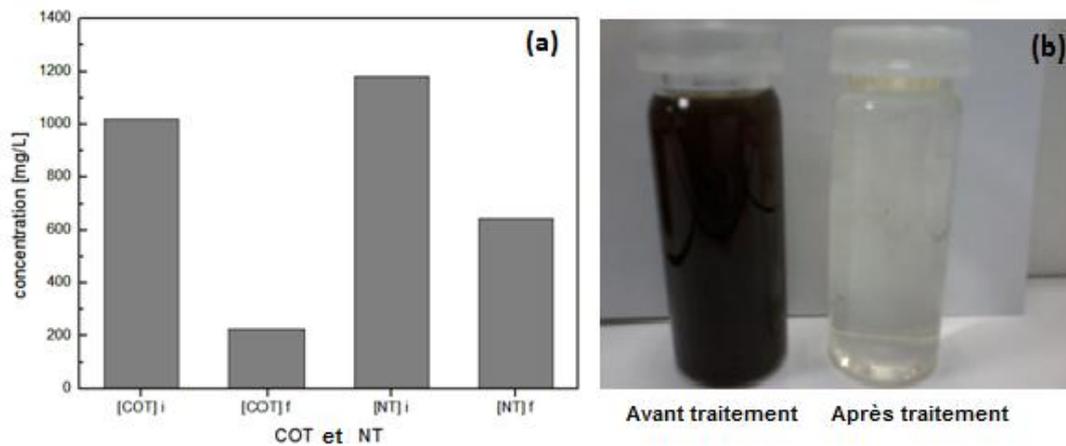


Figure 3.29. Efficacité d'électrocoagulation pour éliminer : (a) le carbone organique total (COT), l'azote total (TN) et (b) la turbidité

Des expériences ont été réalisées pour vérifier l'efficacité d'électrocoagulation pour éliminer le carbone organique total (COT), l'azote total (TN) et la turbidité du lixiviat dans les conditions optimales. Les résultats ont montré une capacité d'élimination importante du COT, TN (Figure 3.29 (a)), de la turbidité (Figure 3.29 (b)) et NH_4^+ avec une efficacité d'élimination de 78 %, 45,4 %, 99,9 % et 46,6 % respectivement plus un rendement d'élimination de 26,9 % de solides dissouts total (TDS).

3.3.11 Elimination de la turbidité des effluents des lixiviats

Dans cette partie, un plan central composite (CCD) a été utilisée pour déterminer les effets individuels et interactifs des facteurs de processus d'EC (densité de courant, pH initial, temps d'électrolyse et distance entre électrodes) sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.

La matrice du plan central composite c'est les combinaisons statistiques des variables indépendantes à savoir ; densité du courant, pH initial, temps d'électrolyse et distance entre électrodes. Elle est présentée dans le tableau 3.7 avec l'efficacité d'élimination de la turbidité expérimentale et Prédite. On remarque que les valeurs prédites trouvées par le modèle sont proches des valeurs expérimentales.

La figure 3.31 représente le graphique des résultats expérimentaux obtenus par rapport aux résultats prédits. Les points de données sont très proches de la première bissectrice indiquant un très bon ajustement entre les résultats simulés et expérimentaux.

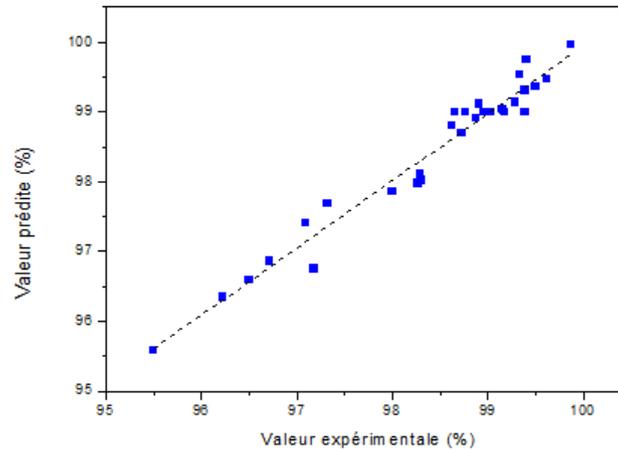


Figure 3.30. Efficacité d'élimination de la turbidité des lixiviats par EC : Valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentale

La ligne en pointillé représente la première bissectrice avec les données correspondant aux trente expériences (expérimentales et prédites) avec le coefficient de corrélation $R^2 = 0,96$.

La relation empirique entre la réponse Y et les variables indépendantes (la densité du courant (X_1), pH initial (X_2), temps d'électrolyse (X_3) et distance entre électrodes (X_4)) est exprimée par une équation polynomiale du second ordre (3.9) qui montre la signification du modèle prédit.

$$Y(\text{efficacité d'élimination de turbidité } \%) = 98,9983 + 0,5425 X_1 - 0,6758 X_2 + 0,0833 X_3 - 0,2517X_4 + 0,0838 X_1X_2 - 0,0862 X_1X_3 + 0,1112 X_2X_3 + 0,1263 X_1X_4 + 0,7912X_2X_4 - 0,2213 X_3X_4 - 0,2640 X_1^2 - 0,3265 X_2^2 - 0,0077 X_3^2 - 0,0977X_4^2 \quad (3.9)$$

Tableau 3.7. Matrice du plan central composite CCD des quatre variables codées avec réponses expérimentales et prédites (rendement d'élimination)

Exp	densité du courant X1	pH initial X2	temps d'électrolyse X3	Distance entre électrodes X4	Efficacité d'élimination de turbidité	
					Expérimental (%)	Prédite (%)
1	-1	-1	-1	-1	98,88	98,9058
2	+1	-1	-1	-1	99,41	99,7433
3	-1	+1	-1	-1	95,5	95,5816
4	+1	+1	-1	-1	97,18	96,7541
5	-1	-1	+1	-1	99,62	99,465
6	+1	-1	+1	-1	99,87	99,9575
7	-1	+1	+1	-1	96,5	96,5858
8	+1	+1	+1	-1	97,09	97,4133
9	-1	-1	-1	+1	98,3	98,0166
10	+1	-1	-1	+1	99,5	99,3591
11	-1	+1	-1	+1	98	97,8575
12	+1	+1	-1	+1	99,34	99,535
13	-1	-1	+1	+1	97,32	97,6908
14	+1	-1	+1	+1	98,73	98,6883
15	-1	+1	+1	+1	98,27	97,9766
16	+1	+1	+1	+1	99,39	99,3091
17	-2	0	0	0	96,71	96,8575
18	+2	0	0	0	99,16	99,0275
19	0	-2	0	0	99,15	99,0441
20	0	+2	0	0	96,22	96,3408
21	0	0	-2	0	98,63	98,8008
22	0	0	+2	0	99,29	99,1341
23	0	0	0	-2	98,29	98,1041
24	0	0	0	+2	98,91	99,1108
25	0	0	0	0	98,66	98,9983
26	0	0	0	0	98,96	98,9983
27	0	0	0	0	99,39	98,9983
28	0	0	0	0	99,03	98,9983
29	0	0	0	0	99,18	98,9983
30	0	0	0	0	98,77	98,9983

3.3.12 Analyse de la variance (ANOVA) d'élimination de la turbidité

L'analyse de variance ANOVA est une nécessité pour confirmer la signification du modèle par détermination des principaux effets et les interactions significatives des facteurs influençant l'élimination de la turbidité des lixiviats par électrocoagulation. Un modèle dit significatif que lorsque la valeur de F du modèle est supérieure à la valeur F tabulée.

Le tableau 3.8 présente les résultats obtenus de l'analyse de variance (ANOVA) du modèle, on peut conclure que le modèle est très significatif vu que la valeur de F calculé est beaucoup plus grande que F tabulée (F calculée =27,58, F tabulée =2,46).

Tableau 3.8. Analyse de la variance (ANOVA) pour l'ajustement de l'efficacité d'élimination de la turbidité à partir d'un plan central composite

source de variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen ajusté	F
Régression	35,5948	14	2,5425	27,58
Résidu	1,3826	15	0,0922	
Total	36,9774	29		
$R^2 = 0,9418$, $Adj-R^2 = 0,9277$. La valeur de F =27,58 >> $F_{0,05}(14,15)$ tabulée =2,46				

Le coefficient de détermination R^2 est un indice de qualité de la régression qui montre l'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux, la valeur de R^2 trouvé dans le cas d'élimination de la turbidité utilisant un plan central composite est de 0,94 (tableau 3.8).

Le tableau 3.9 regroupe les valeurs de t student et les valeurs de P de l'analyse de variance ANOVA, ces données sont utilisées pour vérifier la signification de chaque coefficient. Un terme n'a pas d'effet significatif si sa valeur de $P > 0,05$, et dans le cas d'une valeur de $P = 0,000$ le terme est hautement significatif sur la réponse Y.

D'après les résultats obtenus (tableau 3.9) le temps d'électrolyse n'a pas d'effet significatif avec un niveau de confiance de 95% ($P = 0,199$). Aussi les effets quadratiques du temps d'électrolyse et de distance entre électrode ne sont pas significatif, par ailleurs l'interaction entre le pH initial et la distance entre les électrodes et l'interaction entre le temps d'électrolyse et la distance entre les électrodes sont les facteurs les plus influençant avec des valeurs de P égale à 0,000 et 0,011 respectivement.

ci dessous l'équation polynomiale simplifié du modèle après élimination des facteurs non significatifs.

$$Y(\text{efficacité d'élimination de turbidité \%}) = 98,9983 + 0,5425 X_1 - 0,6758 X_2 - 0,2517X_4 + 0,7912X_2X_4 - 0,2213 X_3X_4 - 0,2640 X_1^2 - 0,3265 X_2^2 \quad (3.10)$$

Tableau 3.9. L'analyse de variance (ANOVA) de rendement d'élimination de turbidité

Coefficient	<i>T</i>	<i>P</i>
a₀	798,736	0,000
a₁	8,754	0,000
a₂	-10,905	0,000
a₃	1,345	0,199
a₄	4,061	0,001
a₁₁	-4,553	0,000
a₂₂	-5,632	0,000
a₃₃	-0,133	0,896
a₄₄	-1,686	0,113
a₁₂	1,103	0,287
a₁₃	-1,136	0,274
a₁₄	1,663	0,117
a₂₃	1,466	0,163
a₂₄	10,425	0,000
a₃₄	-2,915	0,011

3.3.13 Diagramme de Pareto de l'élimination de la turbidité

Le diagramme de pareto présenté dans la figure 3.31 résume le pourcentage de chaque effet linéaire, quadratique et interactif sur le pourcentage d'élimination de la turbidité par le processus d'électrocoagulation utilisant la relation (3.8) mentionnée précédemment.

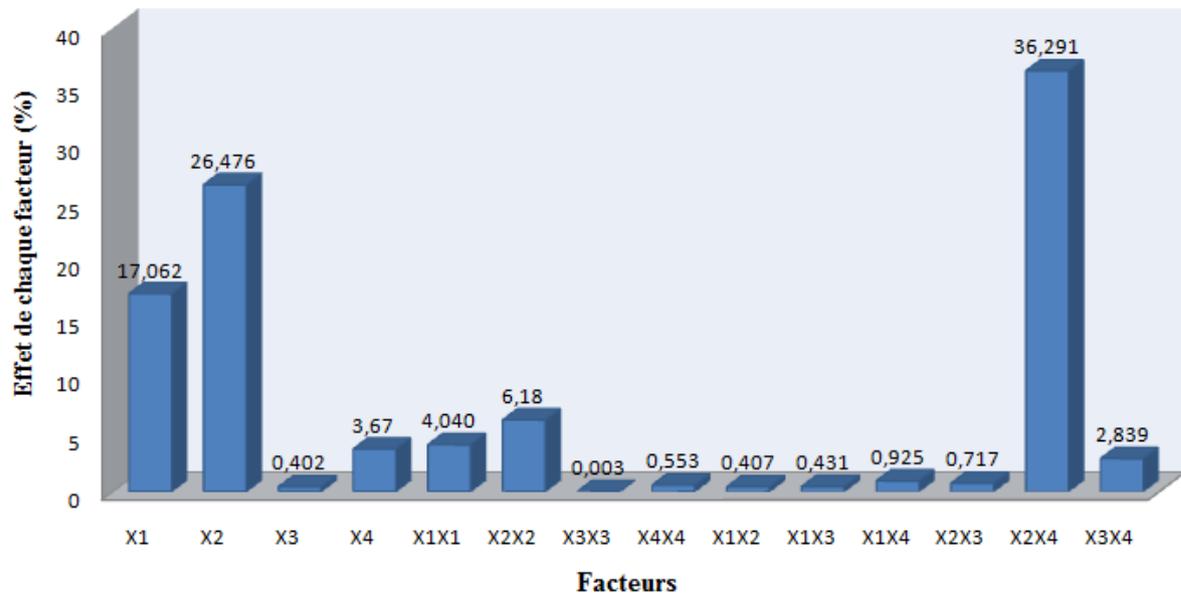


Figure 3.31. Diagramme de Pareto d'élimination de la turbidité

Facteurs (densité du courant (X_1), pH initial (X_2), temps d'électrolyse (min) (X_3)
distance entre électrodes (X_4))

D'après le diagramme de Pareto (figure 3.31), les paramètres les plus significatifs dans le cas d'élimination de la turbidité sont confirmés par l'étude de l'analyse de la variance ANOVA :

Le grand pourcentage 36,29 % appartient à l'interaction entre pH initial et la distance entre électrodes suivi par l'effet individuel du pH initial 26,47 % et de la densité du courant avec un pourcentage de 17,06 % ensuite l'effet quadratique du pH initial 6,18 % et de la densité du courant 4,04 % après 3,67 % pour l'effet individuel de la distance entre électrodes et enfin 2,83 % pour l'interaction entre le temps d'électrolyse et la distance entre électrodes.

3.3.14 Courbe d'iso réponse des variables d'élimination de la turbidité

Les courbes d'iso réponse montrent l'effet d'interaction entre deux variables quand les autres variables sont maintenues constantes au centre de domaine et ils donnent les informations nécessaires pour fixer les conditions optimales.

Les figures (3.32) et (3.33) sont les iso réponses qui représentent l'effet des interactions significatif sur l'efficacité l'élimination de la turbidité à des lixiviats par électrocoagulation.

- **L'interaction entre le pH initial et distance entre les électrodes**

Cette interaction est étudiée pour un temps d'électrolyse de 90 min et une densité du courant de 40 mA cm⁻² (figure 3.32).

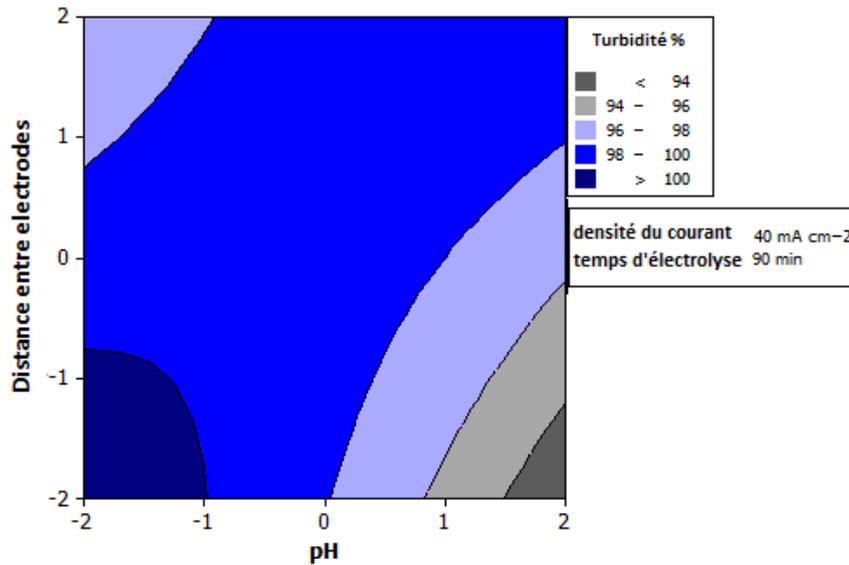


Figure 3.32. Courbe d'iso réponse du rendement d'élimination de turbidité (%) des lixiviats par EC en fonction du pH initial et de la distance entre les électrodes (cm)

Cette figure révèle que le maximum d'élimination de la turbidité quand le pH initial et la distance entre électrodes sont à leurs valeurs les plus basses.

Lorsque le pH initial est égale à 5 et la distance entre electrodes varies de 2 à 4 cm une légère diminution de 4 % est observée, par ailleurs le rendement d'élimination de la turbidité diminue dans le cas où la distance entre les électrodes est maintenue à 2 cm et que le pH initial s'accroît de 5 à 9.

A un pH 9 et lorsque la distance entre electrodes augmente de 2 à 4 cm une augmentation de l'efficacité d'élimination de la turbidité atteindre les 4 %, cependant a pH 5 et avec les meme variations de distance entre electrodes aussi une diminution de 4% est observée.

Comme le montre le diagramme de Pareto sur la figure 3.32, le pH initial a une forte influence sur l'efficacité d'élimination de la turbidité 26,47 %, alors que l'influence de la distance entre électrodes est de 3,67 %. On peut conclure que le pH est un paramètre opérationnel important en électrocoagulation et l'efficacité maximale d'élimination des polluants est obtenue à un pH de solution optimal pour un polluant particulier.

- **L'interaction entre le temps d'électrolyse et la distance entre les électrodes**

Cette interaction est étudiée pour un pH 7 et une densité du courant de 40 mA cm^{-2} figure (3.33).

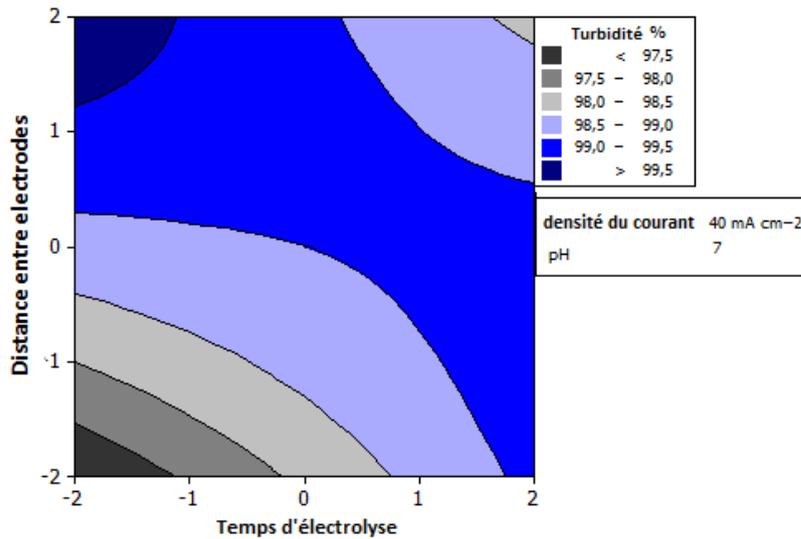


Figure 3.33. Courbe d'iso réponse du rendement d'élimination de turbidité (%) des lixiviats par EC en fonction de temps d'électrolyse (min) et la distance entre les électrodes

Ce graphique d'iso réponse indique que la distance entre électrodes a plus d'effet que le temps d'électrolyse, ce qui est confirmé par les résultats de Pareto (temps d'électrolyse égal à 0,4 %, distance entre électrodes égale à 3,67 %).

La distance entre électrodes joue un rôle important dans l'électrocoagulation car le champ électrostatique dépend de la distance entre l'anode et la cathode, et l'efficacité maximale d'élimination des polluants est obtenue en maintenant une distance optimale entre les électrodes [82] . De plus les hydroxydes métalliques sont formés par la dissolution de l'anode et pour une densité du courant fixe, le nombre d'hydroxyde métallique généré augmente avec une augmentation du temps d'électrolyse ce qui conduit à l'augmentation du rendement d'élimination de la pollution [55] comme c'est montré dans la courbe d'iso réponse (figure 3.33).

A un temps égale à 30min l'efficacité d'élimination de la turbidité diminue de 2 % de son maximum lorsque la distance entre électrodes passe de 4 à 2 cm, néanmoins l'inverse est observé à un temps égale à 150 min, d'efficacité d'élimination de la turbidité augmente de 1,5 % lorsque la distance entre les électrodes diminue.

3.3.15 Conditions optimales d'efficacité d'élimination de turbidité des lixiviats par électrocoagulation

Les conditions optimales d'efficacité maximale d'élimination de turbidité donné par le logiciel minitab, sont:

La densité du courant (X1) = 38,65 mA cm⁻², le pH initial (X2) = 5,
le temps d'électrolyse (X3) = 150 min, la distance entre électrodes (X4) = 2 cm.

Des expériences sont réalisées dans les conditions optimales d'élimination de turbidité par RSM (figure 3.34), les valeurs prédite et observée trouvées sont respectivement **100 %** et **99,93 %**. De plus, le rendement d'élimination de la DCO dans ce cas est de **70,42 %**.

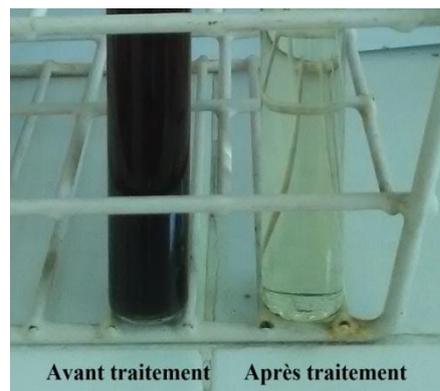


Figure 3.34. Lixiviats avant et après traitement dans les conditions optimales d'élimination de la turbidité par EC utilisant RSM

3.3.16 Conclusion

Le traitement des lixiviats par électrocoagulation, utilisant des électrodes en aluminium, a montré la capacité de ce processus à réduire considérablement la DCO et la turbidité. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) où quatre niveaux d'un plan central composite (CCD) ont été appliqués dans la présente étude à savoir :

Grace à la méthodologie RSM nous avons pu déterminer les conditions optimales dans le traitement des lixiviats par électrocoagulation en utilisant l'efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène et la turbidité comme réponses sont :

Pour la DCO comme réponse, les conditions optimales sont : une densité du courant de 66,66 mA cm⁻², une distance entre électrodes de 2 cm, un pH initial de 6,62 et un temps d'électrolyse de 150 min

Pour la turbidité comme réponse, les conditions optimales sont : une densité du courant de 38,65 mA cm⁻², une distance entre électrodes de 2 cm, un pH initial de 5 et un temps d'électrolyse de 150 min

Après optimisation avec la Méthodologie de Surface de Réponse (RSM) choisissons la DCO comme réponse, les rendements de la dépollution des lixiviats sont de: 79,8 % pour la DCO, 78 pour le COT, 45,4 pour TN, 99,9 pour la turbidité et 46,6 % pour NH₄⁺ et 26,9 % pour les solides totaux dissouts (TDS).

Pour le cas du choix de la turbidité comme response l'optimisation avec la Méthodologie de Surface de Réponse (RSM), l'efficacité maximale d'élimination a atteint les 70,42 % pour la DCO et les 99,93 % pour la turbidité. Les résultats montrent que les performances de l'électrocoagulation sont très satisfaisantes par rapport à celles de la coagulation chimique ; la méthode conventionnelle. Dans les conditions optimales de la coagulation chimique et de l'EC l'ensemble des résultats de dépollution des lixiviats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3.10. Rendement d'élimination de DCO, COT et turbidité des lixiviats traités par CC et EC dans les conditions opératoires

	DCO (mg de O ₂ / L)	COT (mg de C/ L)	Turbidité (NUT)
Lixiviats bruts	4000	867	513
lixiviats traité par CC	2050	404,6	51,3
Rendement d'élimination	48,75 %	46,67 %	90 %
Lixiviats bruts	5340	1021	830
lixiviats traité par EC	1078,6	224,62	0,83
Rendement d'élimination	79,8 %	78 %	99,9 %

Chapitre IV

Caractérisation

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons l'ensemble des résultats de caractérisation des différents échantillons par les méthodes infrarouge et spectrophotométrie de fluorescence X. Un intérêt particulier a été porté pour l'analyse de quelques métaux lourds présents dans les lixiviats brut et traité par EC utilisant l'absorption atomique comme méthode de quantification.

Avant de procéder aux analyses considérées (infrarouge et spectrophotométrie de fluorescence X), tous les échantillons à savoir ; les lixiviats brutes et lixiviats traités par EC ainsi que la boue et la mousse issues du processus d'EC ont été séché à 105°C pendant 24h jusqu'à élimination total de l'eau, ensuite un broyage a été effectué utilisant un mortier de laboratoire.

4.2 Analyse de plaque d'Aluminium utilisée dans l'EC par spectrophotométrie de fluorescence X

L'échantillon est excité par un rayonnement X, les spectres de fluorescence donnant la composition des plaques d'aluminium avec et sans sont présentés ci-dessous :

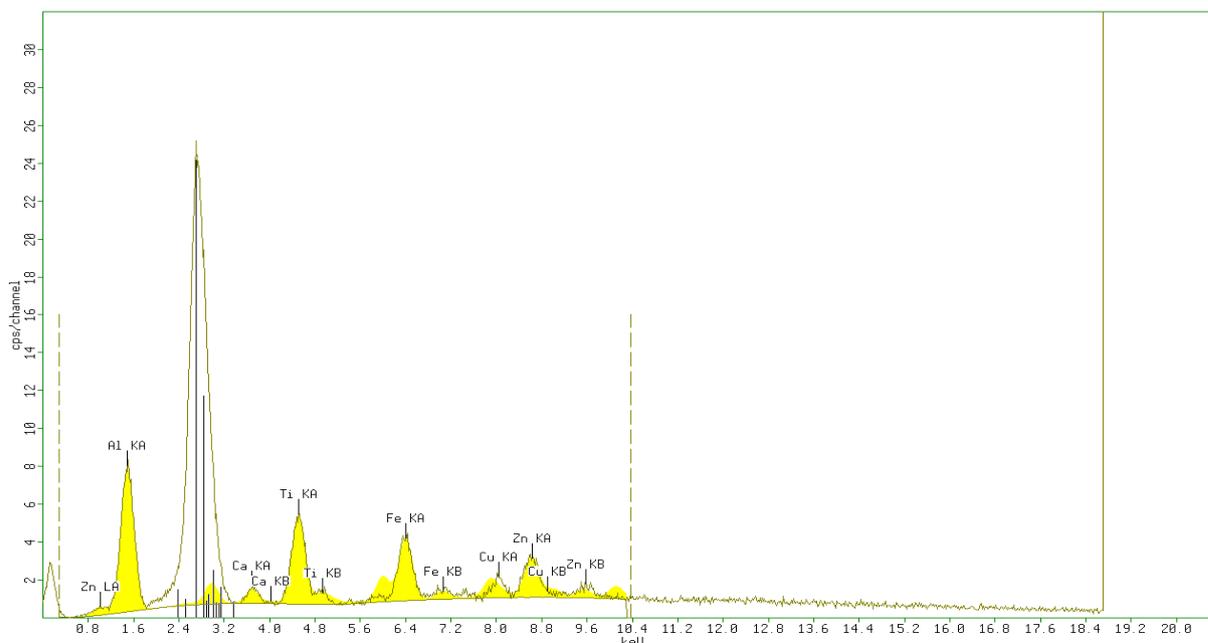


Figure 4.1. Spectre de fluorescence X d'une plaque d'aluminium (sans filtre)

Tableau 4.1. La concentration en pourcentage des éléments détecté après analyse d'une plaque d'aluminium par spectrophotométrie de fluorescence X sans filtre avec une énergie de 25 Kv.

Eléments	Filtre Al	Sans filtre
	Concentration (%)	Concentration (%)
Al	98	95
Ca	0,43	0,76
Ti	0,62	2,7
Fe	0,50	0,77
Cu	0,1	0,04
Zn	0,22	0,31
Cr	0,03	-
Mn	0,059	-
Ni	0,029	-

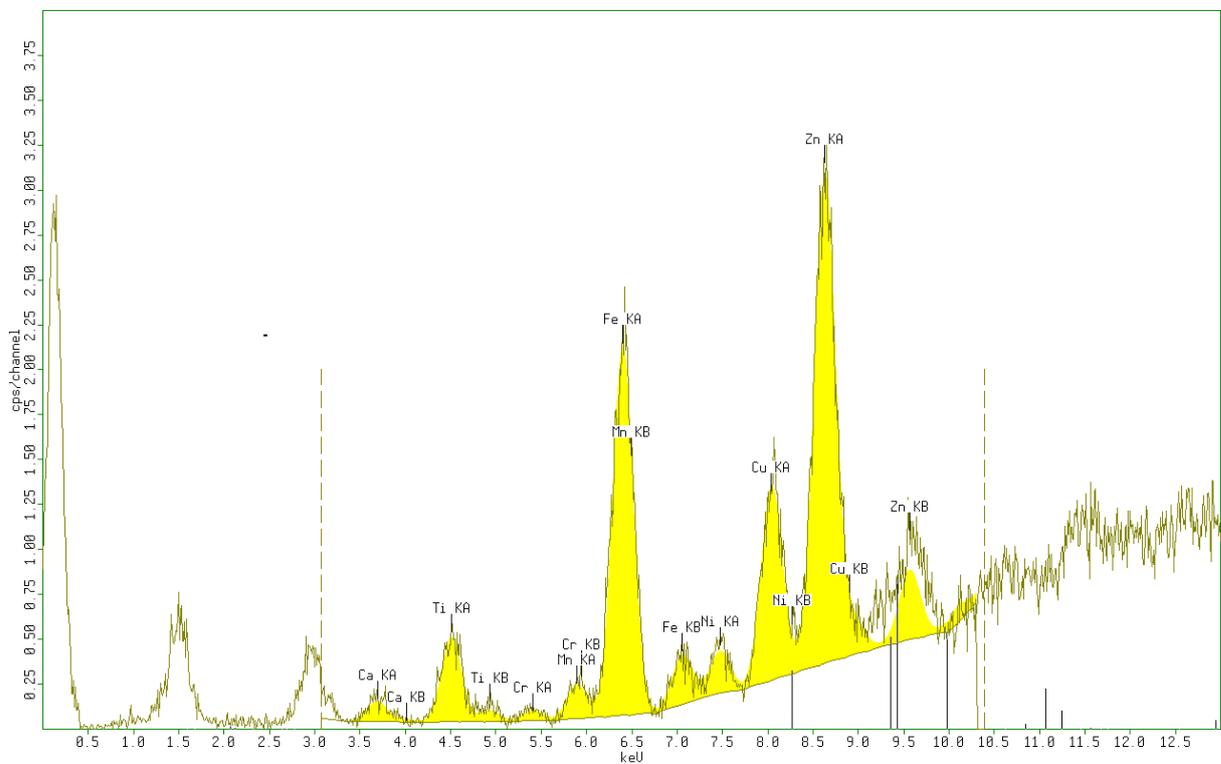


Figure 4.2. Spectre de fluorescence x d'une plaque d'aluminium (filtre Al)

D'après les résultats de l'analyse on remarque que la plaque d'aluminium n'est pas pure à 100 %, elle l'est à un degré de 98 %. Elle contient aussi du calcium, titane, fer, cuivre, Zinc, chrome, manganèse et le nickel à des concentrations très faibles.

4.3 Analyse de boue et de mousse formées durant l'EC par spectrophotométrie de fluorescence X

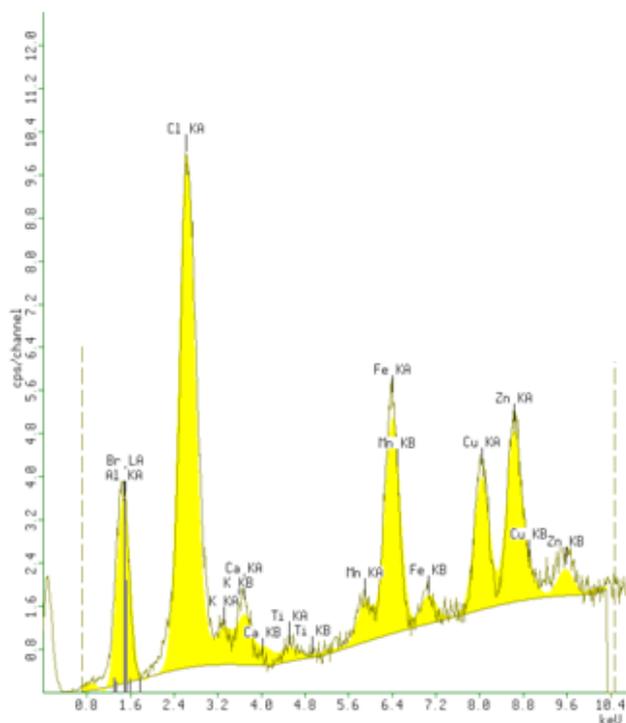


Figure 4.3. Spectre de fluorescence x d'une boue produite d'EC (sans filtre)

Tableau 4.2. La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X sans filtre avec une énergie de 25Kv

Eléments	Concentration (%)
Al	90
Cl	8,48
K	0,42
Ca	0,35
Ti	0,05
Mn	0,078
Fe	0,34
Cu	0,14
Zn	0,16

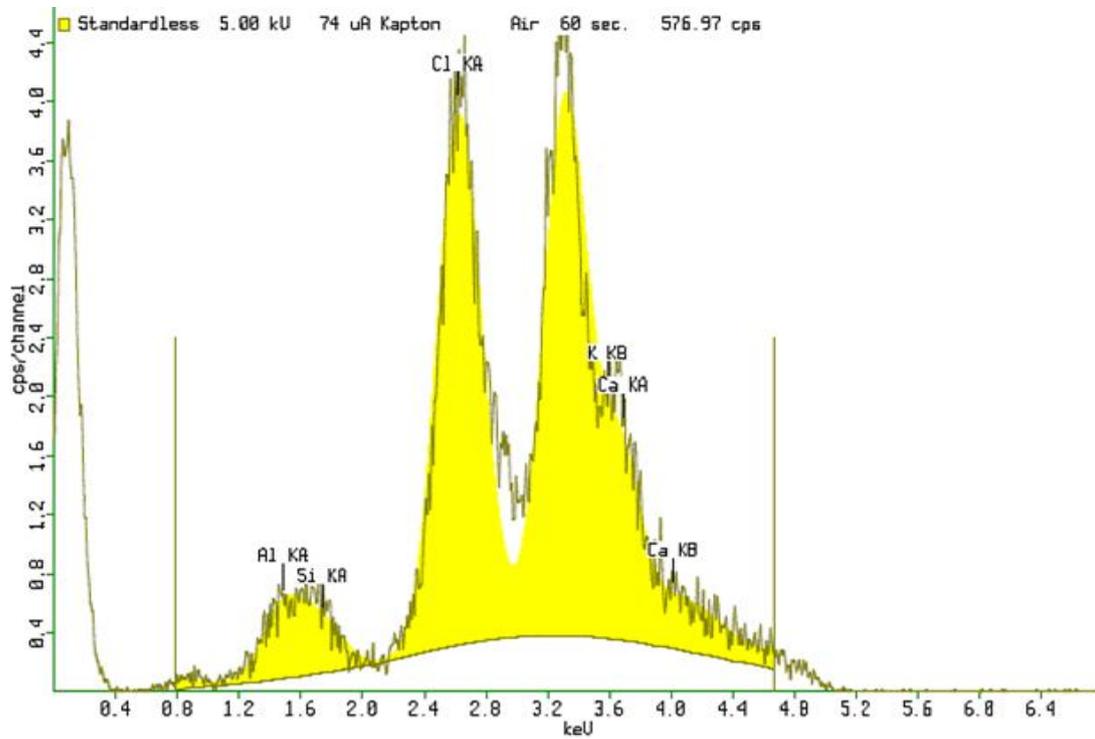


Figure 4.4. Spectre de fluorescence X d'une boue produite d'EC (filter kapton)

Tableau 4.3. La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X avec un filtre kapton et une énergie de 5Kv

Eléments	Concentration (%)
Al	37
Cl	19
K	29
Ca	16

Les figures (4.5) et (4.6) sont des spectres de fluorescence X d'une mousse et d'une boue récupérées de la même expérience et analysé dans les mêmes conditions (30 Kv, filtre Ag).

D'après ces spectres on remarque la présence des mêmes éléments dans la boue et la mousse tels que Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Au, Pb, mais avec des taux différents. Ce résultat est intéressant car la présence de ces éléments dans la boue et la mousse confirme bien leurs migrations du milieu réactionnel qui est l'échantillon des lixiviats contenant les plaques vers les deux phases (boue et mousse), ceci prouve que notre procédé peut éliminer une large gamme de polluants.

La superposition des deux spectres (figure 4.5 et figure 4.6), prouve que les différents éléments présents dans le mousse sont les mêmes dans la boue mais avec des concentrations différentes. Ces figures ont révélé les étapes du déroulement du phénomène d'électrocoagulation.



Figure 4.7. Photos des lixiviats brute et dilué traité par EC

L'examen de l'expérience de près et en fonction du temps (figure 4.7) nous permis de remarquer que :

- Au premier lieu et au cours du temps d'électrolyse des microflocs se forment et migrent automatiquement vers la surface en formant une mousse, probablement la densité n'est pas suffisante pour leur permettre de se décanter.
- Après un certain temps, on remarque que ces microflocs présents dans la mousse augmentent en volume en formant des floccs et commencent à décanter donnant naissance à une nouvelle phase qui est la boue.

Une analyse des lixiviats bruts, de la mousse et de la boue avec le même filtre et dans les mêmes conditions pourrait nous confirmer ce résultat d'une manière qualitative et quantitative.

Tableau 4.4. La concentration en pourcentage des éléments détecté dans une boue et mousse produite de l'EC par la spectrophotométrie de fluorescence X avec un filtre Ag et une énergie de 30Kv

Eléments	Boue	Mousse
	Concentration (%)	Concentration (%)
Al	9	70
Cl	0,55	18
K	0,23	11
Na	60	-
Cr	0,0009	0,05
Fe	0,0075	0,45
Ca	0,01	-
Mg	29	0,041
Mn	0,0004	0,11
Br	0,00076	0,050
Ni	0,0005	0,03
Pb	0,0001	0,007
Zn	0,0017	-
Cu	0,00070	-
Sr	0,00004	-
Au	0,00052	-

4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification des composés organique. Un spectre IR constitue de bandes d'absorption correspondants aux différents modes de vibration de la molécule. Chaque bande d'absorption est originaire d'un groupement fonctionnel.

Chaque liaison d'une molécule vibre à une fréquence qui dépend du type de liaison et le type d'atomes de la liaison, à partir de ce point et à l'aide de tableau de données (voir tableau 4.5) un spectre IR sert à identifier les liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant et à déterminer les groupes caractéristiques qui les associe à une fonction tels que les alcools, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, et amide. Les groupements fonctionnels associés à chaque vibration sont illustrés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Groupements fonctionnels associés aux bandes d'absorption en spectroscopie IR [81]

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 – 3700	Forte, fine
O-H alcool lié	3200 – 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
N-H amine	3100 – 3500	Moyenne
N-H amide	3100 – 3500	Forte
N-H amine ou amide	1560 – 1640	Forte ou moyenne
C tri-H	3000 – 3100	Moyenne
C tétr-H	2800 – 3000	Forte
C=O ester	1700 – 1740	Forte
C=O amide	1650 – 1740	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte
C=O acide	1680 – 1710	Forte
C=C	1626 – 1685	Moyenne
C- C	1050 – 1450	Faible
-C-O-	1000 – 1250	Forte

4.4.1 Analyse des lixiviats brutes et lixiviats traités par électrocoagulation par IR

L'analyse des deux échantillons considérés à savoir les lixiviats bruts et les lixiviats traités par électrocoagulation sont séché à 105°C pendant 24h jusqu'à élimination totale de l'eau. Ensuite un broyage a été effectué utilisant un mortier de laboratoire.

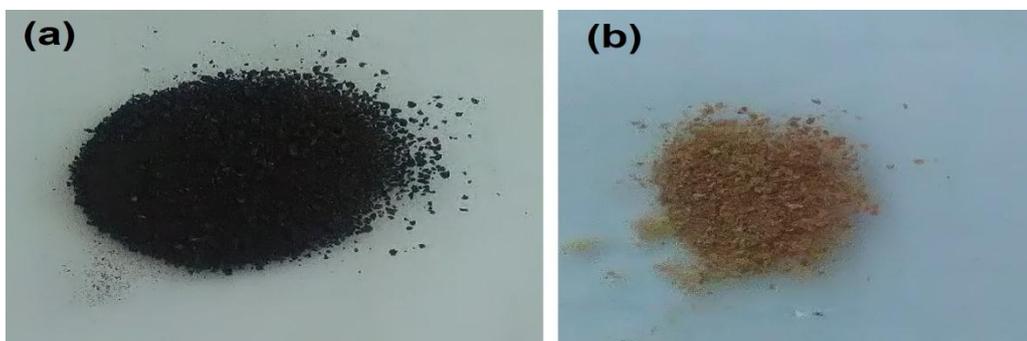


Figure 4.8. (a) lixiviats bruts séché et (b) lixiviats traités par EC séché

Les échantillons solides obtenus ont été analysés par infra rouge et les spectres obtenus sont présentés ci-dessous.

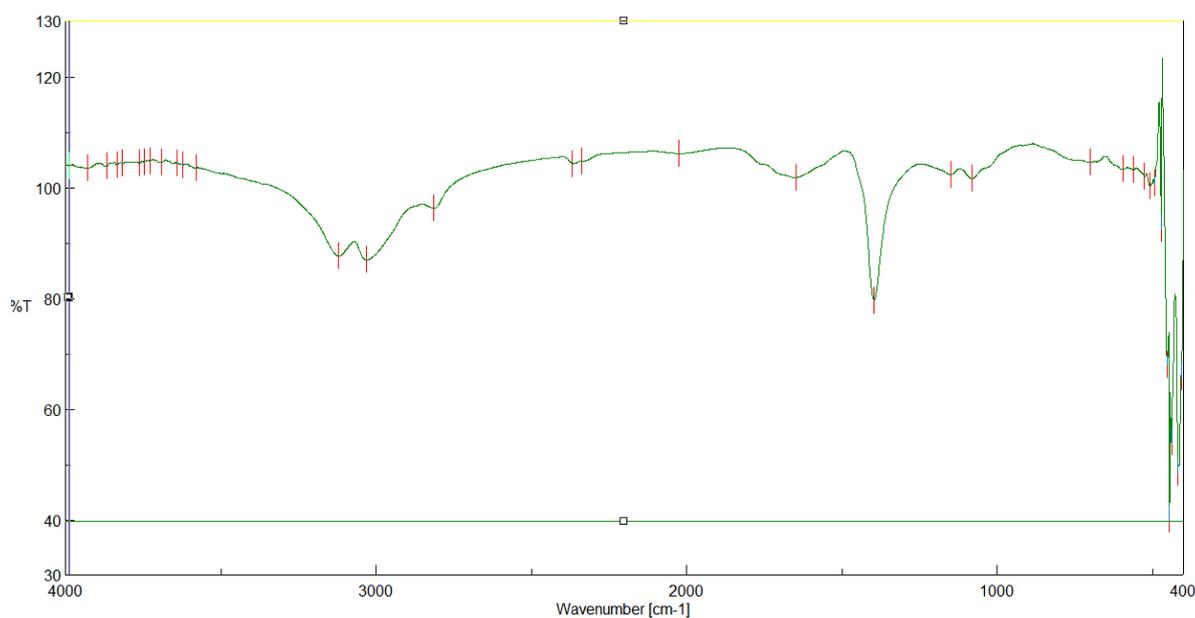


Figure 4.9. Spectre Infrarouge des lixiviats bruts séché

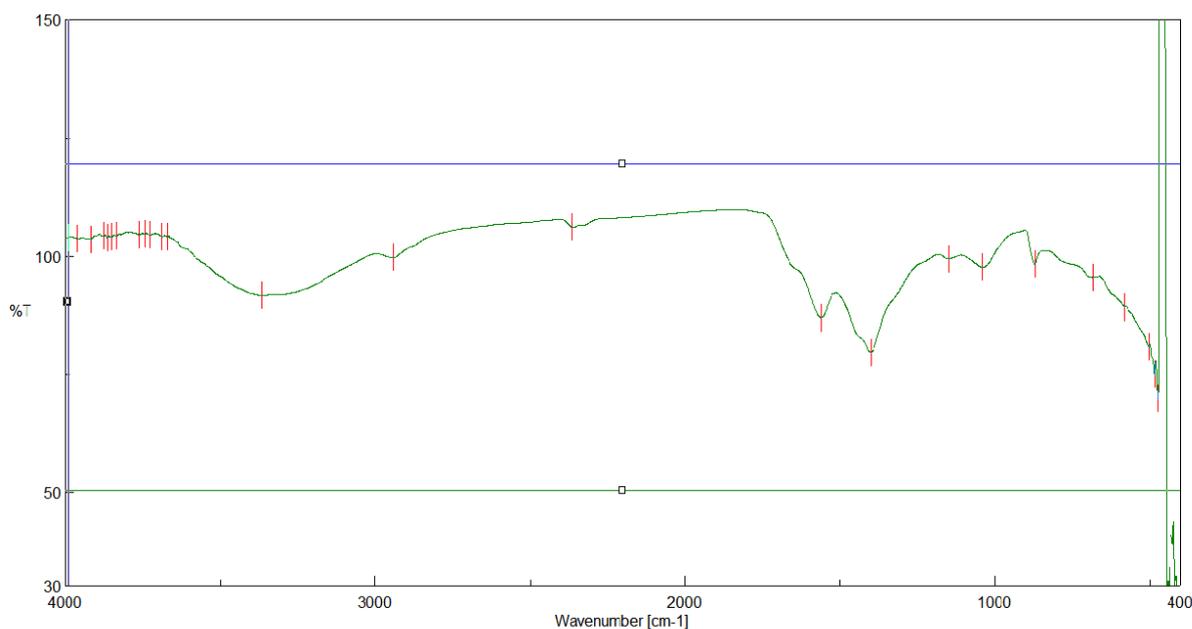


Figure 4.10. Spectre Infrarouge des lixiviats traités par EC

Des bandes d'absorption ont été observées dans le cas du spectre de lixiviats bruts et le spectre des lixiviats traités :

- Une bande O-H alcool libre se situe à 3690 cm^{-1} dans le spectre des lixiviats bruts séché qui correspond à la gamme $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$.
- Une bande N-H amine à 3121 cm^{-1} pour les lixiviats bruts séché et 3366 cm^{-1} pour les lixiviats traités séché.
- Une bande à 2813 cm^{-1} pour les lixiviats bruts séché et une autre à 2941 cm^{-1} pour les lixiviats traités séché, correspondent au $\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$ selon la gamme $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.
- Enfin on va mettre en évidence la bande 681 cm^{-1} présente dans le spectre des lixiviats traités séché, elle est attribuable à la vibration (C-H) de groupe Alcyne ($\equiv\text{C-H}$).

4.4.2 Analyse par IR de la boue et la mousse produites d'électrocoagulation

A la fin du processus d'électrocoagulation nous avons observé l'apparition d'une mousse qui flotte à la surface. Cette dernière ainsi que la boue produite ont été analysées afin d'essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu en identifiant les groupements fonctionnels présents dans la mousse et dans la boue.

La mousse et la boue produite ont été séché à 105°C pendant 24h jusqu'à élimination totale de l'eau, ensuite un broyage a été effectué utilisant un mortier de laboratoire.

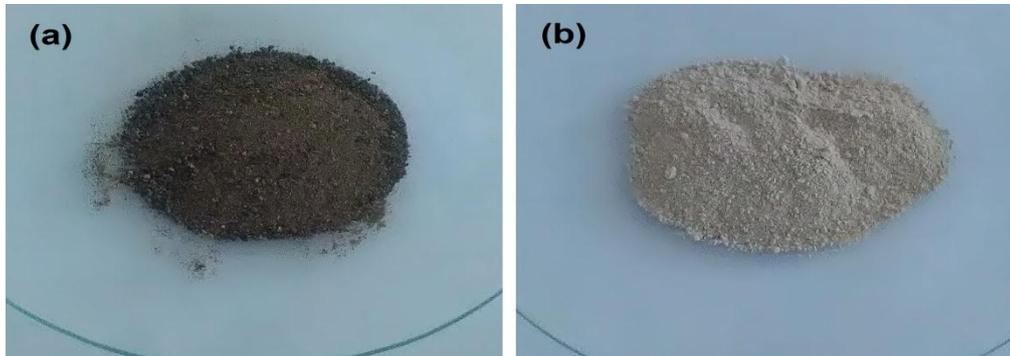


Figure 4.11. (a) échantillon de boue produite après EC et (b) échantillon de mousse produite après EC

Les échantillons solides obtenus ont été analysés par infrarouge et les spectres obtenus sont présentés ci-dessous.

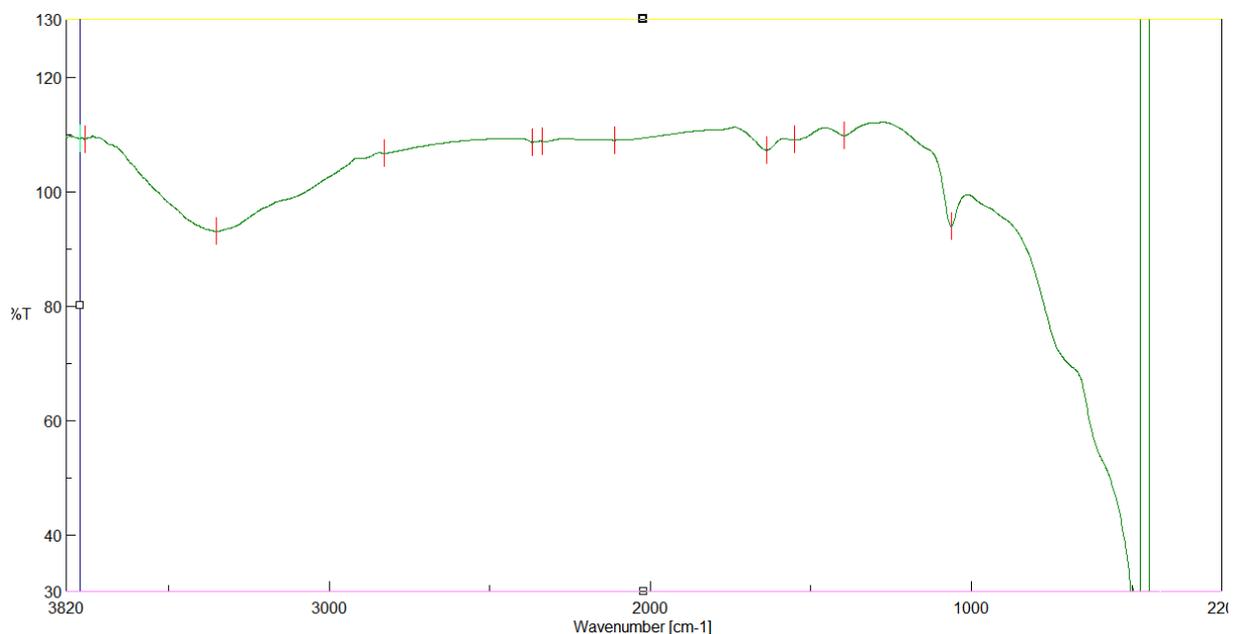


Figure 4.12. Spectre Infrarouge de la boue produite d'EC

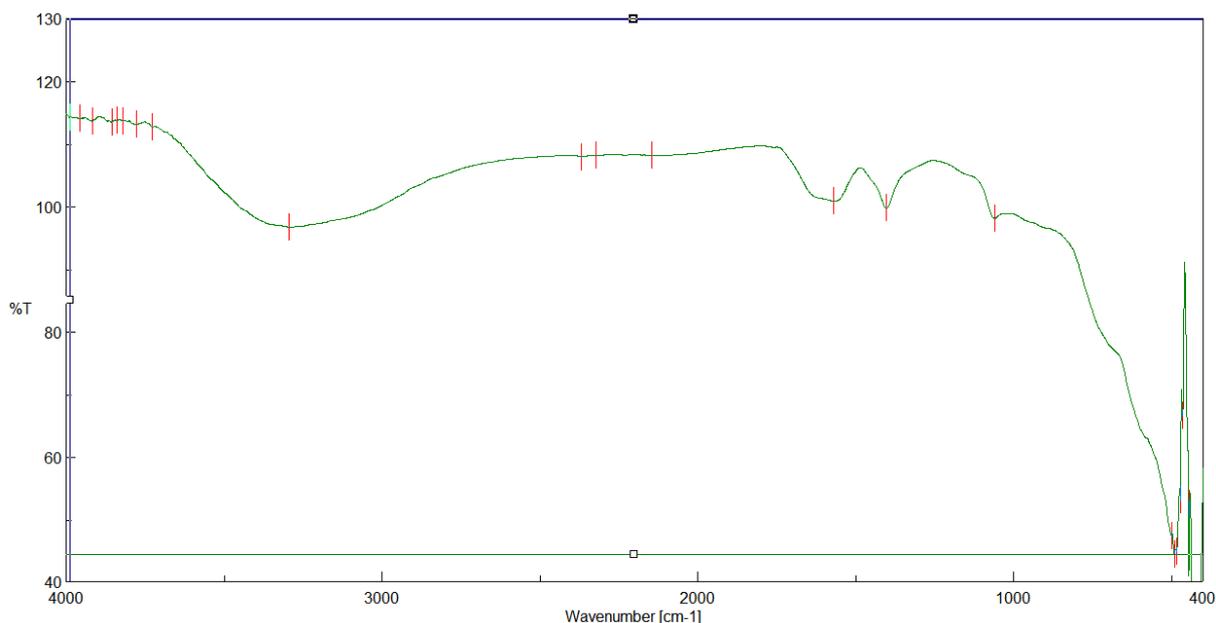


Figure 4.13. Spectre Infrarouge de la mousse produite d'EC

Dans le cas de boue produite d'EC (figure 4.12), deux bandes d'absorption sont identifiées :

La première à 3353 cm^{-1} , une bande large correspond à la vibration de liaison O-H alcool lié par une liaison H qui se situe selon la littérature entre $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, c'est le point commun avec le spectre de mousse produite d'EC (figure 4.13) avec une bande d'absorption de 3294 cm^{-1} .

Une deuxième bande faible à 1062 cm^{-1} correspond à la liaison C-C qui se situe dans la gamme de $1050\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, la même bande faible existe dans le spectre de mousse produite d'EC, aussi dans le spectre des lixiviats bruts séché (figure 4.9) et celui des lixiviats traités séché (figure 4.10) avec des bandes d'absorption de 1402 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} respectivement.

Les groupements fonctionnels obtenus à partir de l'analyse de tous les échantillons considérés dans cette étude, par spectroscopie IR sont présentés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6. Bandes d'absorption des différents échantillons analysés par spectroscopie IR

L'échantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Transmittance (%)	Liaison
Lixiviats brute séché	3690,1	96,6	O-H alcool libre
	3121,2	87,5	N-H amine
	2813,6	96,1	C tétr-H
	1396,2	79,5	liaison C-C
Lixiviats traité séché	3366,1	91,3	N-H amine
	2941,8	99,4	C tétr-H
	1400,0	79,5	liaison C-C
	681,7	95,2	C-H de groupe Alcyne \equiv C-H
Boue produite d'EC	3353,6	92,9	O-H alcool lié par une liaison H
	1062,6	93,8	liaison C-C
Mousse produite d'EC	3294,8	96,6	O-H alcool lié par une liaison H
	1402	99,7	liaison C-C

D'après les résultats trouvés d'analyse d'échantillons, on observe la présence des groupes fonctionnels en commun. Prenons l'exemple de la liaison OH, dans le cas des lixiviats bruts c'est une liaison O-H alcool libre par contre une liaison O-H alcool lié par une liaison H pour le reste des échantillons, sachant qu'une liaison H c'est une interaction intermoléculaire entre l'atome H lié à un O ou N et un doublet non liant d'une molécule voisine.

La méthode de spectrophotométrie IR n'a pas permis de distinguer clairement l'effet du traitement par électrocoagulation sur l'évolution des principales fonctions des composés des différentes fractions, ceci est attribuable au manque de précision de IR pour les composés complexes [104].

4.5 Analyse des métaux dans les lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimale

Actuellement la pollution des eaux par les métaux lourds pose une grande inquiétude, à cause de leurs non biodégradabilité et la toxicité à faible concentration en plus leurs tendance à s'accumuler dans les organismes vivants

Les métaux lourds sont présents naturellement dans l'environnement à l'état de trace (très faible quantité). Ils peuvent devenir toxiques lorsque leurs concentrations deviennent trop élevées.

Les métaux sont connus par leurs effets néfastes sur la santé humaine. Le plomb et le cadmium sont classés parmi les contaminants les plus toxiques. Par exemple les principaux organes affectés par le plomb sont le système nerveux, les reins et le système hématopoïétique. Parmi les principales sources de contamination par métaux lourds, le rejet d'un effluent industrielle chargé d'éléments métalliques, les anciennes décharges...etc. Alors le traitement de ces effluents avant leur rejet dans le milieu naturel est indispensable.

Dans plusieurs études, le procédé d'EC a prouvé son efficacité pour l'élimination des métaux lourds : plomb, arsenic, cadmium, chrome, nickel...etc, présents dans différents type d'eau contaminée [84], [105–107]. D'après Al-shannag et Al (2015) un temps d'électrolyse long et une densité du courant élevée améliore considérablement l'élimination des métaux lourds. De plus, pour une élimination optimale des ions de métaux lourds, le pH des eaux usées doit être ajusté à des conditions légèrement basiques [107].

Dans le tableau suivant nous présentons la qualité en métaux lourds des lixiviats bruts et traités par EC dans les conditions optimales.

Tableau 4.7. Concentration des métaux avant et après traitement dans les conditions optimales obtenus par RSM

Les métaux	Cuivre (Cu)	Plomb (Pb)	Zinc (Zn)	Fer (Fe)	Cadmium (Cd)
Lixiviats avant traitement (ppm)	0,847	0,447	0,355	7,479	2,021
Lixiviats après traitement (ppm)	0,5	0,336	0,576	10,3	0,2
Le rendement	40,1 %	24,8 %	+ 38 %	+ 27,3 %	90 %
Norme de rejet (ppm)	0,5	0,5	3	3	0,2

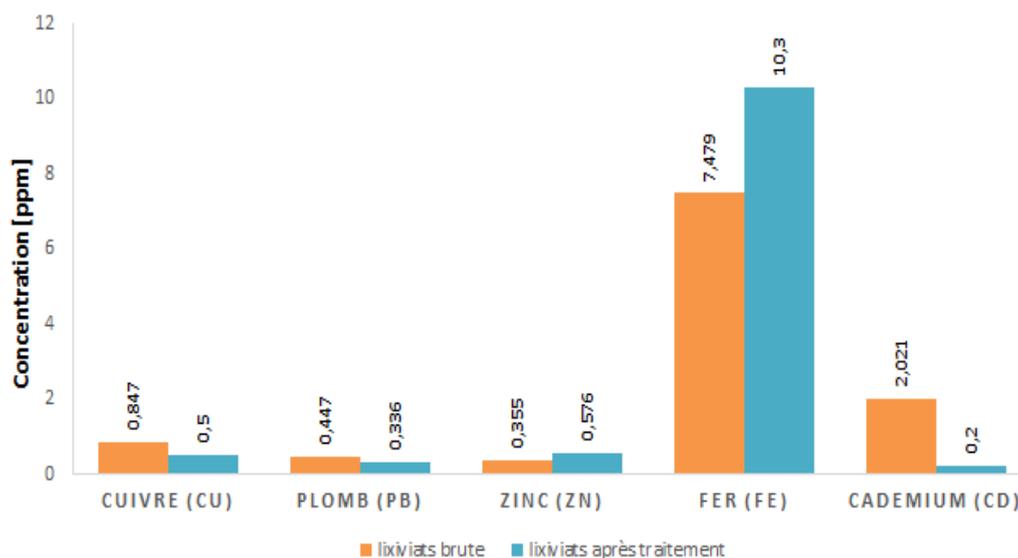


Figure 4.14. Analyse des métaux par absorption atomique des lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimales

L'organigramme ci-dessus montre les rendements d'éliminations des métaux à partir des lixiviats de CET par EC dans les conditions optimales obtenus après optimisation par la Méthodologie de Surface de Réponse (paragraphe 3.3.10).

On remarque que l'EC a donné un excellent rendement d'élimination du Cadmium (Cd) avec 90 %, de cuivre (Cu) avec 40,1 % et de plomb (Pb) avec 24,8 %, par contre une augmentation de concentration du Zinc (Zn) et du fer (Fe) est enregistrée avec un pourcentage de + 38 % et + 27,3 % respectivement. Ceci est dû à la composition des électrodes d'aluminium qui contient du Zinc et du cuivre.

La caractérisation de ces électrodes a confirmé leur présence dans la structure des plaques d'aluminium par analyse spectrophotométrie de fluorescence X (tableau 4.1).

Observant les résultats présentés dans le tableau 4.7, on conclut que les teneurs résiduelles en cuivre, plomb, cadmium et zinc sont conformes aux normes de rejet dans le milieu naturel, contrairement au fer où sa concentration est trois fois la norme (voir l'annexe A).

4.6 Conclusion

Les différentes analyses réalisées sur les différents types (boue, mousse, lixiviats et plaque d'aluminium) ont permis d'évaluer le traitement des lixiviats par EC.

La spectrophotométrie de fluorescence X a permis de donner la composition de la plaque d'aluminium utilisé, aussi la boue et la mousse générées après traitement par EC. Par contre la spectroscopie infrarouge n'a pu que donner les groupements fonctionnels présents à cause de la complexité des lixiviats.

L'analyse par absorption atomique des lixiviats avant et après traitement par EC dans les conditions optimales (RSM) a permis de quantifier le rendement d'éliminations de quelques métaux lourds.

Tableau 4.8. Qualité des lixiviats bruts et traités par EC dans les conditions optimales

Paramètres mesurés	La concentration avant traitement par EC	La concentration avant traitement par EC
DCO (mg de O₂/ L)	5340	1078,6
COT (mg de C/ L)	1021	224,6
Turbidité (NUT)	830	0,83
NT (mg/L)	1180	644,2
NH₄⁺ (mg/L)	237	126,5
TDS (g/L)	21,7	15,86
Cuivre	0,847	0,5
Plomb	0,447	0,336
Cadmium	2,021	0,2
Zinc	0,355	0,576
Fer	7,479	10,3

D'après les résultats obtenus de ces analyses, une approche appropriée pour la gestion des boues produites du processus d'EC devrait être conçue et prise en compte.

Chapitre V

Etude de la biodégradation des lixiviats de centre d'enfouissement technique (CET) en conditions aérobies

5.1 Introduction

Selon plusieurs travaux, les procédés biologiques peuvent être utilisés pour le traitement des lixiviats à savoir : le lagunage [108], les boues activées [109], les bioréacteurs à membrane (MBR) [110], les réacteurs biologiques discontinus (SBR) [111] ...etc. Mais la charge organique importante d'une part et la présence d'une pollution moderne contenant des composés toxiques récalcitrants d'autre part limitent l'efficacité de ces derniers.

Le couplage des procédés (procédé hybride) dans le domaine du traitement des eaux est actuellement en plein développement. Jusqu'à présent de nombreux travaux de recherche intègrent des procédés membranaires dans la chaîne de traitement des lixiviats [112], comme la nanofiltration [113], l'électrodialyse [114].

Selon la littérature, certaines études ont été effectuées sur le couplage des procédés d'électrocoagulation et biologiques pour traiter les lixiviats, où le traitement biologique précède l'étape d'électrocoagulation.

Norma et al (2012) ont combiné deux procédés électrochimiques : l'électrocoagulation et l'électro-oxydation pour le traitement des lixiviats issus d'un traitement biologique avec une DCO de 11 720 mg.L⁻¹. Dans cette étude le fer a été utilisé comme anode pour l'EC et le diamant dopé au bore pour l'électro-oxydation. Une heure d'EC suivie par 8h d'électro-oxydation a permis de réduire la DCO de 81 % et le COT de 50 % [115].

Une autre étude réalisée par TOP et al (2011) où un concentrât de lixiviats avec une DCO de 6200 mg.L⁻¹ a été traité par électrocoagulation après traitement biologique et filtration (ultrafiltration et nanofiltration). Ce procédé hybride a permis de réduire 60 % de la couleur et 45 % de DCO [116].

5.2 Caractéristiques des lixiviats traités par EC et leurs nécessités d'un traitement complémentaire

L'optimisation du traitement des lixiviats par électrocoagulation, avec des électrodes en aluminium, a été réalisée utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM). Les paramètres optimaux déterminés sont : une densité du courant de 66,66 mA cm⁻², une distance entre électrodes de 2 cm, un pH initial de 6,62 et un temps d'électrolyse de 150 min. Dans ces conditions l'électrocoagulation a montré :

- La capacité de réduire considérablement la DCO de 79,8 %, résultats analogues avec ce qui a été présenté dans des études antérieures [56,117],
- L'efficacité d'élimination de COT, TN, turbidité et NH₄⁺ de 78 %, 45,4 %, 99,9 % et 46,6 % respectivement.

Le traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'El Heria par électrocoagulation a réduit la pollution présente (voir le tableau 4.8) mais le rejet ne répond pas encore aux normes exigées, nous proposons un traitement complémentaire biologique aérobie qui est la respirométrie afin d'augmenter les performances épuratoires tout en réduisant le temps de traitement et le coût.

Les effluents traités par électrocoagulation ont subi une décantation de deux heures puis une filtration avant de procéder soit à la caractérisation, soit aux tests de biodégradation par respirométrie.

Les résultats enregistrés nous permettent de dire que l'EC est un prétraitement encourageant. D'après le tableau 5.1 nous pouvons tirer les constatations suivantes :

- Le traitement par électrocoagulation aux conditions optimales citées précédemment, a permis de réduire les charges organiques à des seuils inférieurs en variant le temps de traitement de 30 min à 150 min, malgré qu'elles restent encore importantes.
- Malgré que la décantation a permis de réduire la fraction minérale relarguée après traitement par EC, elle reste prédominante puisque le rapport MVS/MES est réduit tout en augmentant le temps de traitement. Ceci peut influencer largement le traitement biologique prévu pour ce type d'effluent.

- On note aussi que l'oxygène dissous et le pH ont augmenté après traitement par électrocoagulation ceci est due principalement à la libération de l'oxygène et de l'hydrogène après traitement par EC (voir les équations 1.3 et 1.5 dans le chapitre I).
- La fraction biodégradable dans la charge organique exprimée par le ratio DBO_5/DCO est presque constante, elle a été estimée avant prétraitement et après 150 min de prétraitement par électrocoagulation.

Tableau 5.1. Caractéristiques des lixiviats traités par EC destinés au traitement biologique par voie aérobie

	Echantillon	Traitement 1	Traitement 2	Traitement 3
	Brute			
Temps de traitement par EC	0 min	30 min	45 min	150 min
DCO_T (mg/l)	5980	3000	2400	1200
MVS/MES	0,493	-	0,217	0,111
DBO₅/DCO	0,187	-	-	0,18
pH	8,31	8,44	8,8	9,2
Conductivité (mS/cm à 25°C)	30	-	29	23
Salinité (%)	19,8	-	19	14,4
Oxygène dissous (mg/l)	0,89	-	8,41	9,01

- **La respirométrie des lixiviats traités par EC**

Les techniques respirométriques sont sollicitées pour tester la biodégradabilité des différents effluents en se basant sur des mesures de la respiration d'oxygène. La respirométrie sera d'une part un moyen de prédiction de la traitabilité des lixiviats après électrocoagulation et d'autre part un moyen d'évaluation précis de la charge organique dans les lixiviats.

Avant d'entamer les différents tests respirométrique, il est nécessaire de rappeler les inconvénients majeurs lors du traitement biologique de ces effluents spécifiques (les lixiviats) qui sont :

- Ces effluents contiennent un large spectre de composants pouvant être inhibiteurs de la biodégradation biologique ;
- La concentration assez importante des différentes charges organiques ;
- La complexité des charges organiques pouvant se présenter principalement sous une forme difficilement biodégradable ;
- Les charges minérales relargués après traitement par électrocoagulation.

Donc la traitabilité des lixiviats par voie aérobie sera conditionnée par les charges organiques et l'influence de la fraction minérale présentes.

5.3 Dégradation des composés organiques par voie aérobie

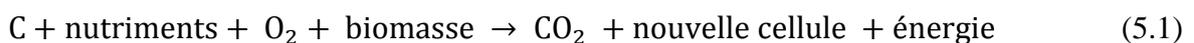
Le métabolisme est un ensemble de réactions chimiques par lesquelles les cellules d'un organisme transforment et utilisent l'énergie, maintiennent leur intégrité et se renouvellent.

Au cours d'un métabolisme, deux processus biologiques peuvent avoir lieu le catabolisme et l'anabolisme.

Le catabolisme ou métabolisme de dégradation regroupe l'ensemble des réactions de production de métabolites à partir des substrats organiques ou des réserves cellulaires, c'est le processus de production d'énergie.

L'anabolisme ou métabolisme de synthèse regroupe l'ensemble des réactions de synthèse cellulaire utilisant des métabolites de base issus du catabolisme et d'élément du milieu.

La réaction biochimique ci-dessous décrit le principe de l'activité respiratoire aérobie d'une biomasse.



La dégradation aérobie de la pollution carbonée est l'un des principaux métabolismes intervenant dans le traitement des eaux usées. Une grande partie de l'énergie générée par

L'oxydation du substrat carboné est utilisée pour la fixation du carbone organique, le reste est exploité durant la croissance cellulaire hétérotrophes [118].

La biomasse hétérotrophe aérobie active présente dans la boue fixe la quantité d'oxygène consommée, cette concentration peut être déterminée à partir de consommation d'oxygène (Figure 5.1).

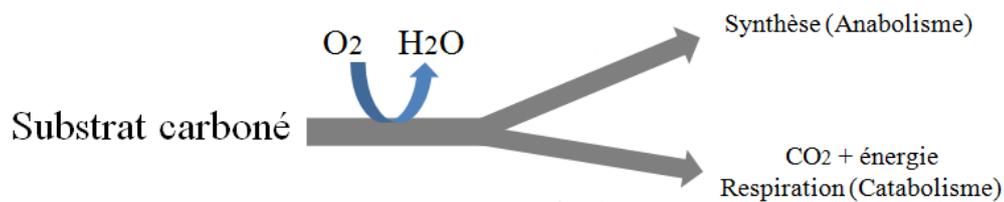


Figure 5.1. Métabolisme des hétérotrophes en condition aérobie

5.4 Principe de la respirométrie et domaine d'exploitation

La technique d'épuration qui utilise l'activité des bactéries présentes dans l'eau est appelée boues activées, les microorganismes dégradent la matière biodégradable soit en absence d'oxygène lié (anoxie), en absence d'oxygène non lié (anaérobie), ou en présence d'oxygène endogène ou exogène (aérobie) [119].

Parmi les méthodes de quantification de la biodégradabilité, la méthode respirométrique qui présente l'avantage d'être directement corrélée à l'activité microbologique, elle consiste à mesurer la consommation d'oxygène ou la production dioxyde de carbone engendrée par la dégradation aérobie de la matière organique. C'est une technique peu coûteuse et ne nécessitant aucun réactif ni appareils complexes [118].

Pour mener à bien une étude respirométrique, il est important de comprendre son principe, elle se base sur la mesure en continue de la consommation d'oxygène OUR (*Oxygen Uptake Rate*) par une population de microorganisme dans des conditions opératoires prédéfinies. Un substrat carboné va être consommé en présence de bactéries aérobies dans un milieu aqueux oxygéné (l'équation 5.1). Le taux de la respiration est la quantité d'oxygène consommée par unité de volume et de temps [118,120].

Les résultats des tests respirométriques peuvent être exploités dans :

- La caractérisation de la biomasse active et la détermination de son besoin spécifique en oxygène.
- L'estimation du coefficient de transfert d'oxygène dans le but d'une d'optimisation de l'aération dans les STEPs (l'aération représente 60 à 80 % des dépenses énergétiques).
- La gestion des installations de traitement, des tests d'inhibitions de la respiration peuvent être réalisés utilisant la respirométrie afin de vérifier la toxicité de rejet avant son traitement parce que certains effluents sont caractérisés comme des mélanges complexes avec des concentrations variables de polluants et des substances réfractaires et/ou inhibitrices comme les métaux lourds, les sels... [121,122].
- La caractérisation des eaux par l'évaluation de la biodégradabilité des rejets spéciaux. Les résultats obtenus permettent l'estimation des risques de déversement des effluents sur l'équilibre écologique des milieux récepteurs comme les milieux aquatiques et les sols [123].

5.5 Les techniques respirométriques

La respirométrie est basé sur l'estimation de la quantité d'oxygène consommée par la biomasse. Le bilan massique de concentration d'oxygène dans la phase liquide d'un respiromètre [118] s'écrit :

$$\frac{d(V_L S_0)}{dt} = Q_e S_{0e} - Q_s S_0 + V_L K_L a (S_{0s} - S_0) - V_L OUR_T \quad (5.2)$$

Avec :

V_L : Volume de la phase liquide dans les respiromètre (L)

S_0 : Concentration de l'oxygène dissous dans la phase liquide (mg. L⁻¹)

S_{0e} : Concentration de l'oxygène dissous à l'entrée de respiromètre (mg. L⁻¹)

S_{0s} : Concentration de saturation de l'oxygène dissous dans la phase liquide (mg. L⁻¹)

$K_L a$: coefficient de transfert d'oxygène (h⁻¹)

Q_e : débit du liquide à l'entrée du respiromètre (L. h⁻¹)

Q_s : débit du liquide à la sortie du respiromètre (L. h⁻¹)

OUR_T : taux de respiration total (mg. L⁻¹. h⁻¹)

Selon le mode d'alimentation et de l'aération imposé plusieurs conceptions des techniques respirométriques peuvent être envisagées :

- Respiromètre type (LSF) : une cellule alimentée en continu et non aérée, l'inconvénient de ce type est la difficulté de fixation du débit de liquide optimal [118].
- Respiromètre type (LSS) : une cellule sans alimentation en continu et non aérée, ce type de cellule présente une certaine limite dans le cas d'une boue très active d'où la faible disponibilité d'oxygène dissous dans un volume fixe.
- Respiromètre type (LFF) : une cellule alimentée et aérée en continu.
- Respiromètre type (LFS) : une cellule sans alimentation en continu mais avec aération en continu, l'avantage de ce montage est la présence d'oxygène en excès qui ne causera pas un problème dans le cas d'une boue très active.

5.6 Le respiromètre Type LFS utilisé pour la présente étude

La respirométrie est considéré afin de déterminer la biodégradabilité de la matière organique présente dans les lixiviats de CET avant et après leurs traitements par électrocoagulation. Les critères de choix de la méthode respirométrique utilisé étaient les suivants :

- Afin de limiter l'influence des paramètres tels que la température et l'aération sur les réponses respirométriques, ces derniers devaient être contrôlés pendant la mesure et maintenus en conditions favorables non limitantes pour l'activité de biodégradation, par exemple une aération en continue permettant une aération homogène et non limitante.
- Les conditions opératoires du traitement par électrocoagulation doivent être similaires pour tous les essais afin que les réponses respirométriques soient représentatives du comportement des lixiviats en respirométrie.

Pour la détermination du taux d'oxygène consommé par la biomasse, nous avons utilisé un réacteur de type LFS (Figure 5.2). Dans ce type de réacteur le bilan massique est réduit à :

$$\frac{dS_0}{dt} = K_L a (S_{0S} - S_0) - OUR_T \quad (5.3)$$

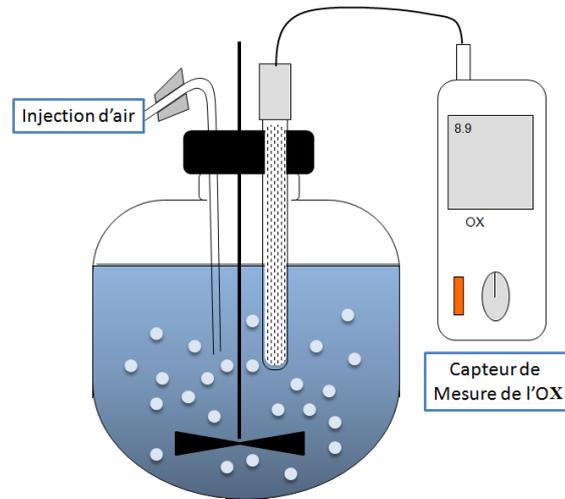


Figure 5.2. Schéma du respiromètre type LFS

5.7 Détermination des Paramètres d'une réponse respirométrique

La vitesse de consommation d'oxygène dissous OUR_{Test} la somme de la vitesse de consommation d'oxygène exogène OUR_{exo} et endogène OUR_{end} (équation 5.4). OUR_{end} correspond à la respiration des microorganismes à l'état endogène (en absence de substrat exogène). En revanche, OUR_{exo} correspond à la respiration des microorganismes lors de la biodégradation du substrat rapidement ou lentement biodégradable.

$$OUR_T = OUR_{exo} + OUR_{end} \quad (5.4)$$

Dans un respiromètre de type LFS et en absence de substrat exogène ou autrement appelé condition endogène, le bilan massique sera :

$$\frac{dS_0}{dt} = K_L a (S_{OS} - S_{end}) - OUR_{end} \quad (5.5)$$

L'équilibre dans les conditions endogènes donne :

$$K_L a (S_{OS} - S_0) - OUR_{end} = 0 \quad (5.6)$$

A partir des équations (5.3) et (5.6) on obtiendra :

$$OUR_{exo} = K_L a (S_{end} - S_0) - \frac{dS_0}{dt} \quad (5.7)$$

$$OUR_T = K_L a (S_{0S} - S_0) - \frac{dS_0}{dt} \quad (5.8)$$

La technique utilisée pour la détermination du coefficient du transfert d'oxygène consiste à l'exploitation de l'allure de la courbe de désaération après la perturbation imposée dans l'aération [124].

Après l'obtention d'une stabilisation endogène, un arrêt brusque de l'aération en continu durant un temps t est provoqué, par conséquent la concentration de l'oxygène dissous diminue. Ensuite l'aération est remise en marche et l'oxygène dissous augmente à nouveau (Figure 5.5. (b)).

La régression linéaire de cette courbe permettra la détermination de la respiration endogène (l'équation (5.9)) et le coefficient de transfert d'oxygène dissous selon l'équation (5.10).

$$\frac{dS_0}{dt} = -OUR_{end} \quad (5.9)$$

$$K_L a = \frac{OUR_{end}}{(S_{0S} - S_{end})} \quad (5.10)$$

La respiration totale (OUR_T) et la respiration exogène (OUR_{exo}) seront déterminées après retour à l'état endogène et injection de substrat, engendrant une augmentation de consommation d'oxygène par les microorganismes se traduisant par un pic respirométrique (Figure 5.6 (a), Figure 5.7). Une fois la quantité du substrat est oxydée, la concentration d'oxygène dissous a tendance à revenir à son état d'équilibre initial sous l'effet de l'aération (état endogène).

La détermination du coefficient de transfert d'oxygène est une étape indispensable dans un respiromètre de type LFS (Figure 5.2).

Une réponse respirométrique sera conditionnée par les différents processus biologiques mis en jeu, la croissance, l'hydrolyse, le stockage et la respiration endogène. Ces derniers seront endoctrinés par les conditions opératoires, à savoir ; le rapport initial entre la concentration du substrat et la concentration de la biomasse (S_0/X_0), la nature du substrat injecté (facilement ou difficilement biodégradable) et l'activité microbienne de l'inoculum utilisé.

5.8 Matériels et méthodologie des tests de biodégradabilité des lixiviats de CET par respirométrie

Les conditions initiales ont une grande importance dans les essais respirométriques, en particulier le rapport initial entre le substrat et la biomasse noté S_0/X_0 , l'agitation, le débit d'air, le volume total et la température. L'augmentation de la température accélère l'activité des microorganismes [125] et influence considérablement le coefficient de transfert d'oxygène qui conditionne la réponse respirométrique.

Un réacteur aéré parfaitement agité de capacité de 500 mL (Figure 5.3) a été exploité pour réaliser les tests de biodégradabilité des différents échantillons des lixiviats brutes et prétraités par électrocoagulation. Le montage était placé dans une enceinte pour fixer la température, qui influence amplement l'activité des microorganismes, cette dernière augmente avec la température [125], elle influence considérablement le coefficient de transfert d'oxygène et par conséquent influence la réponse respirométrique, le K_{La} passe presque au double lorsque la température augmente de 20 à 30 °C et au moitié lorsque la température diminue de 20 à 10 °C [119].

5.8.1 Caractéristiques de l'inoculum utilisé et des lixiviats traités par EC

L'activité de la biomasse conditionne la réponse respirométrique, l'inoculum utilisé dans les différents tests est une boue activée prélevée du bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées IBN ZIAD avec une salinité de 1,4 % et un pH variant entre 7,46-8,6 (Figure 5.3). La STEP de IBN ZIAD est conçue pour le traitement de la pollution carbonée et azotée et fonctionne en aération prolongée [126].

Afin d'améliorer l'activité des microorganismes dans la boue prélevée, cette dernière est placée dans un réacteur parfaitement agité (Figure 5.3), sous une température ambiante de 22°C et une aération continue, des ajouts quotidiens de 100 mg/L d'acétate de sodium ($CH_3COO^- Na^+$) sont réalisés. L'acétate est souvent utilisé comme source de carbone très facilement biodégradable à cause de sa grande solubilité dans l'eau et sa disponibilité dans le laboratoire.

Un suivi journalier des caractéristiques de la boue pendant cette période d'amélioration a été réalisé (Tableau 5.2).

Le substrat exogène résiduel présent dans la boue sera ôté avant son injection dans le respiromètre, soit par une aération et une agitation en continu pendant 24 heures, soit par un lavage suivie d'une aération pendant 30 minutes [127,128] (Figure 5.3).

Tableau 5.2. Caractéristiques de la boue pendant la période d'amélioration de l'activité

Jours de suivie	Salinité (%)	O ₂ dissous (mg/L)	TDS (mg/L)	pH	T (°C)
1	1,4	5,32	2,77	8,6	22
2	2,1	7,77	3,95	8,23	22
3	1,5	7,74	2,83	8,29	21
4	1	8	2,01	8,51	21
5	2	7,85	3,82	8,74	22
6	2,7	7,63	4,97	8,02	22
7	3	7,6	5,55	7,83	22
8	2,4	7,81	7,8	8,68	22



Amélioration de l'activité → Lavage de la boue → Injection dans le Respiromètre

Figure 5.3. La méthodologie de la respirométrie

5.8.2 Rapport S_0/X_0

Avant de procéder à la réalisation des différentes expérimentations programmées, une attention particulière doit être portée au rapport initial, entre le substrat et la biomasse du mélange, qui doit être fixé dans les différents tests respirométriques réalisés, ce rapport influence largement les réponses respirométriques enregistrées, qui ne seront que la réponse des processus métaboliques entrant en jeu lors de la dégradation microbienne. Chudoba et al (1992) ont classé ces rapports en deux groupes :

- Pour des valeurs inférieures à 0,2 g DCO/g MVS ; les cinétiques sont rapides, la croissance bactérienne est négligeable et donc les constantes cinétiques déterminées seront représentatives de la biomasse initiale.
- Pour des valeurs supérieures à 2 g DCO/g MVS : la multiplication cellulaire est assez importante ainsi que la vitesse de dégradation des substrats, ce qui permet une identification précise des paramètres caractérisant la croissance [129,130].

Dans la présente étude, trois rapports inférieurs à 0,2 g DCO/g MVS (0,03, 0,08 et 0,12 g DCO/g MVS) seront imposés dans les différents tests établis, puisque le but de ces tests comme énoncé précédemment est d'une part l'étude de la biodégradabilité de ces substrats traités par EC par voie aérobie et d'autre part de pouvoir zoomer l'effet de ce traitement électrochimique sur la compartimentation des fractions constituant ce substrat (fraction facilement biodégradable, fraction rapidement hydrolysable, et la fraction difficilement biodégradable). Le rapport S_0/X_0 optimal devra assurer une réponse rapide nécessaire pour caractériser la biodégradabilité mais pas trop courte pour pouvoir dissocier les différentes fractions, qui dépendra de l'effet du traitement par l'EC.

Deux modalités expérimentales existent pour fixer un rapport S_0/X_0 dans un test respirométrique, soit en variant la concentration de S_0 et en fixant X_0 , soit l'inverse [131]. Dans la présente étude S_0/X_0 a été fixée par variation des volumes de substrat injectés dans le dispositif respirométrique.

5.8.3 La détermination de la concentration de saturation de l'oxygène dissous dans le mélange boue substrat

La concentration de saturation en oxygène dissous pour une eau claire à une température de 20°C est de 9,2 mg d'O₂. L⁻¹, celle-ci est complètement distincte dans le mélange boue - substrat [119], elle est souvent estimée par la mise en aération continue jusqu'à la saturation du surnageant du mélange boue-substrat (liqueur), la concentration de saturation pour une liqueur est de 8,9 mg d'O₂. L⁻¹ [119].

Avant d'entamer les différents tests respirométriques et puisque les lixiviats présentent également une charge soluble et particulaire assez importante, il sera judicieux aussi de déterminer la concentration de saturation en oxygène dissous de l'effluent brut à la même température et la comparer à celle de la liqueur, la valeur obtenus est de 8,34 mg d'O₂. L⁻¹ (Figure 5.4), valeur inférieure à celle de la liqueur, la valeur de 8,9 mg d'O₂. L⁻¹ sera exploitée dans tous les calculs qui suivent.

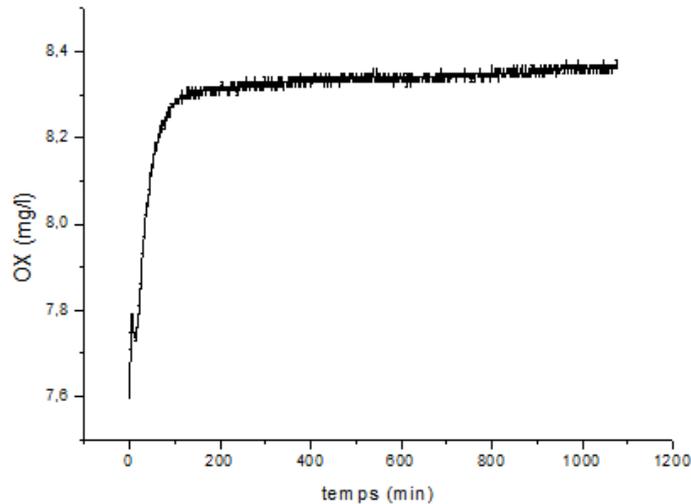


Figure 5.4. Détermination de la concentration de saturation en d'oxygène dissous S_{O_2} des lixiviats de CET de Constantine

5.9 Interprétation et paramètres identifiants une réponse respirométrique

Tout test respirométrique en mode LFS doit être précédé par la détermination du coefficient de transfert d'oxygène dans la cellule respirométrique

Un exemple qui résume les étapes de détermination du coefficient de transfert d'oxygène K_{La} ainsi que l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous après injection du substrat et les paramètres obtenus d'une réponse respirométrique (OUR_{exo} , Q_T ...) sera présenté.

La liqueur prélevée du réacteur d'amélioration sera préalablement lavée avant son introduction dans le respiromètre, la liqueur est mise à l'endogène, un palier sera atteint après plus d'une dizaine de minutes (Figure 5.5), une désaération sera imposée et la respiration endogène pourra être déterminée.

La respiration endogène est la dérivée (la pente) des valeurs de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps obtenues dans le premier tronçon de la courbe de désaération [132] et le coefficient de transfert d'oxygène sera alors déterminé selon l'équation (5.10).

La Figure 5.5 présente l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous en fonction du temps durant la phase de détermination de la respiration endogène pour un rapport S_0/X_0 initial de 0,12 g DCO/mg MVS.

Après détermination de la respiration endogène et du coefficient de transfert d'oxygène et après retour à l'état endogène, différentes injections des échantillons des lixiviats brutes et prétraités seront réalisées, pour une variété de rapport initial S_0/X_0 . La respiration totale et la respiration exogène seront déterminées selon les équations (5.7) et (5.8).

En plus de ce qui a été présenté plus haut, d'autres paramètres peuvent aussi être identifiés d'une réponse respirométrique, soit par une interprétation directe du respirogramme ou par calage à différents modèles, soit par d'autres calculs intermédiaires.

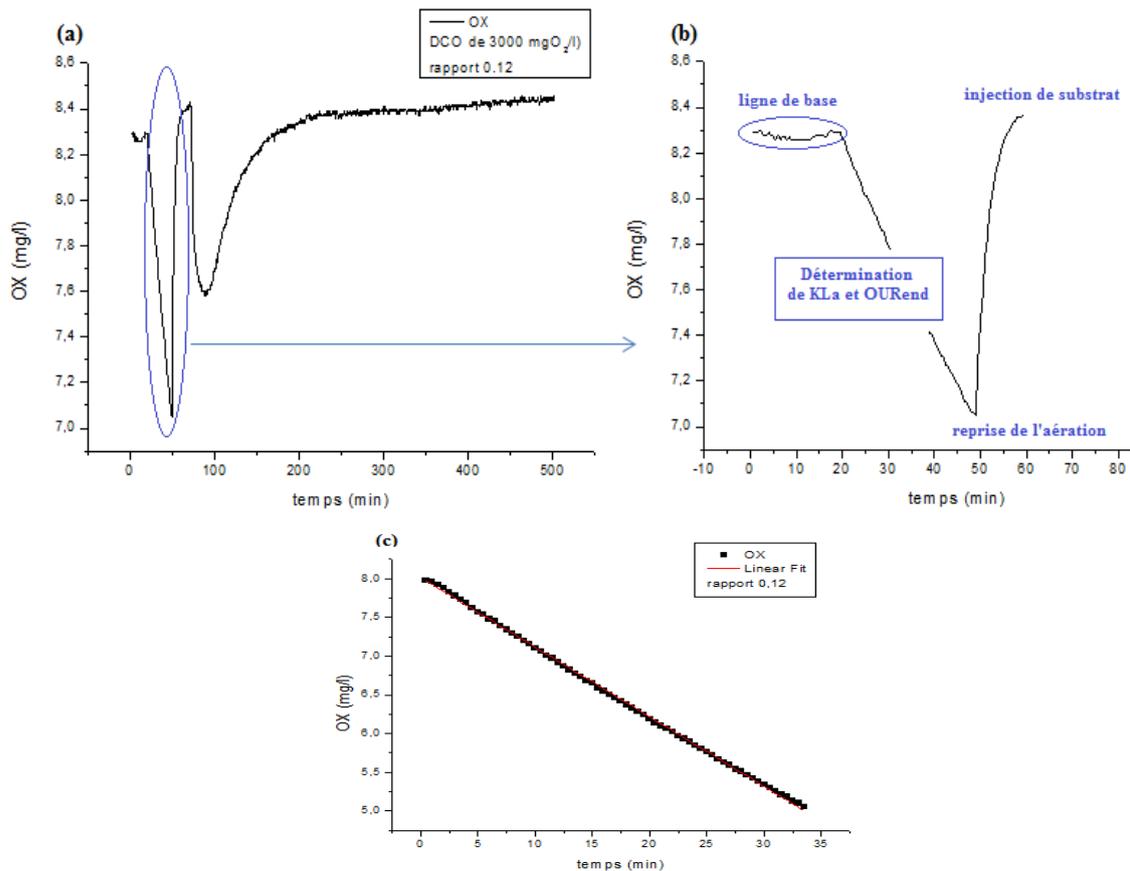


Figure 5.5. (a) Respirogramme obtenu après injection du substrat (lixiviats prétraités par EC avec une DCO de 3000mg de O₂/L), (b) Évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans la phase de respiration endogène, (c) Détermination du coefficient de transfert

Dans la présente étude, différents paramètres seront identifiés par interprétation direct du respirogramme à citer :

- La hauteur du pic permettant la détermination de la respiration maximale exogène ou totale (Figure 5.7)
- La surface du pic permettant la détermination de la quantité d'oxygène consommée pour la dégradation d'une quantité de substrat injectée (Figure 5.7)
- Les pentes de chutes du deuxième tronçon du respirogramme permettant le fractionnement du substrat traité par EC, et plus précisément la comparaison entre les quantités d'oxygène consommées pour la dégradation des différentes fractions, rappelant ici que la fraction organique dans un rejet peut se présenter sous différentes formes (Figure 5.8), une fraction facilement biodégradable (ΔQ_{ss}),

une fraction rapidement hydrolysable (ΔQ_{SH}) et une autre difficilement biodégradable (ΔQ_{XS}) [133].

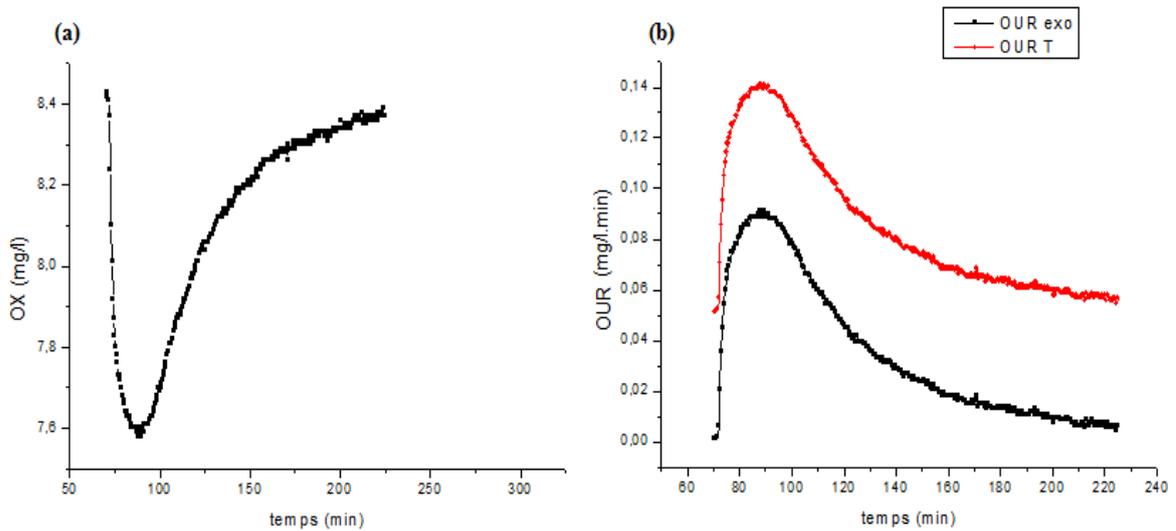


Figure 5.6. (a) Évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans la phase de respiration exogène (b) le taux de consommation d'oxygène total et exogène dans le cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000 mg de O_2/L

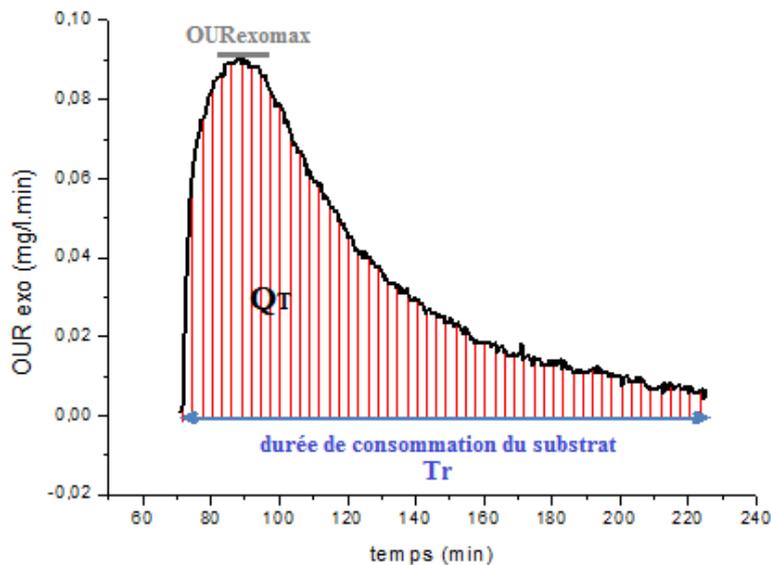


Figure 5.7. Paramètres d'une réponse respirométrique (la respiration maximale OUR_{exomax} , la quantité d'oxygène consommée Q_T et la durée de consommation du substrat T_r) dans le cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000 mg de O_2/L

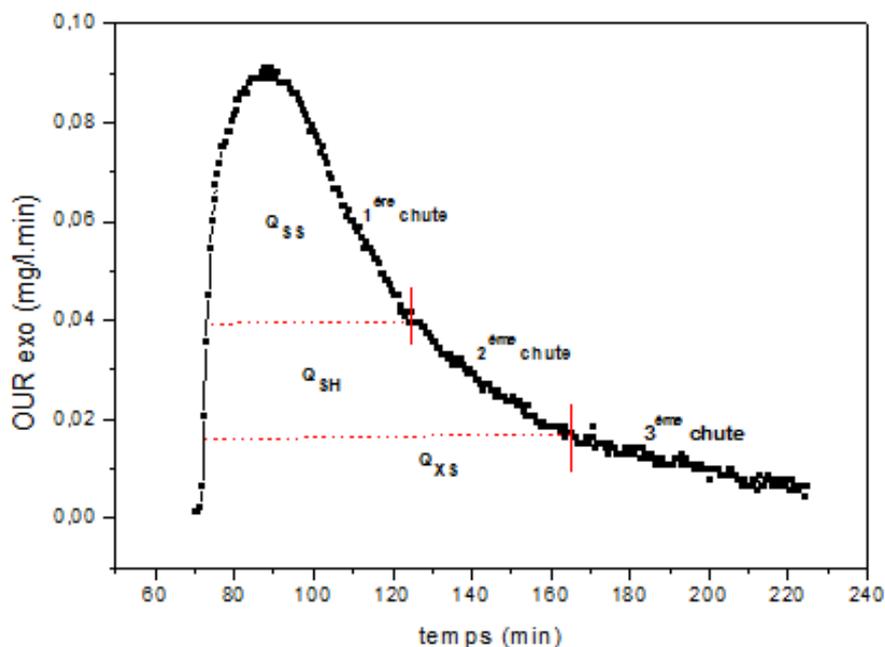


Figure 5.8. Exemple de détermination des quantités d'oxygène consommées pour la dégradation des différentes fractions du substrat injecté dans le respiromètre (cas de rapport $S_0/X_0=0,12$ et substrat de DCO 3000 mg de O_2/L)

5.10 Test respirométrique appliqué au substrat brut à différents rapports S_0/X_0

Avant de procéder à la réalisation des différentes expérimentations programmées pour les lixiviats traités par EC, des tests préliminaires constituant l'état de référence sont réalisés pour le substrat brut à différents rapports S_0/X_0 (Figure 5.9). Les réponses respirométriques obtenues sont illustrées sur la Figure 5.9 et les paramètres spécifiques relatifs aux trois injections sont regroupés dans le Tableau 5.3.

D'abord il faut souligner la bonne reproductibilité des résultats enregistrés dans la détermination des différents paramètres caractérisant l'étape d'amélioration de l'activité et le montage expérimentale utilisé dans les tests respirométriques (Cend, OURend, K_{La}).

Le substrat brut a présenté une certaine biodégradabilité pour les différents rapports testés, la respiration maximale augmente tout en augmentant le rapport S_0/X_0 , elle atteint seulement 1,422 mg/L.h pour le rapport 0,12 g DCO/gMVS.

Cette respiration maximale reste très limitée et reste en deçà des niveaux généralement rencontrés pour les boues activées et précisément pour les hétérotrophes qui sont situées dans l'intervalle de ($OUR_{\text{exomaxH}} = 30 - 40 \text{ mg/L.h}$) [133], cette respiration est de 7,26 et 19,62 mg/L.h pour une eau usée urbaine prélevée de la même station d'épuration (IBNZIAD, Constantine) et avec des rapports de 0,01 et 0,02 g DCO/gMVS respectivement [119]. Cette faible réponse respirométrique peut être allouée soit :

- À la complexité de la charge organique dans les lixiviats bruts,
- A l'inhibition de la biodégradabilité par la fraction minérale initialement présente, puisque la respiration maximale enregistrée pour les différentes injections est nettement inférieure à celle de la respiration endogène (Tableau 5.3)
- Au faible pourcentage de la fraction biodégradable dans le substrat, puisque le ratio DBO_5/DCO du substrat brut est de 0,187 (Tableau 5.2) valeur très inférieure au seuil d'une eau usée facilement traitable se situant entre 0,3 et 0,8 [134].

Il faut aussi souligner que pour le plus faible rapport testé (0,03 g DCO/gMVS), trois réponses successives ont été enregistrées. Ceci ne peut être expliqué que par un phénomène de stockage de substrat, exercé par les microorganismes aux très faibles rapports, puis utilisé progressivement.

Chudoba et al (1992) et Dispan (2003) ont avancé dans des études antérieures, que pour les rapports S_0/X_0 élevés, le processus de croissance est prépondérant, contrairement aux faibles rapports S_0/X_0 où le processus de stockage le devient [119,129,135].

Les tests établis pour le rapport 0,03 g DCO/gMVS (voir l'annexe D) ne permettront pas d'apprécier et de zoomer, l'influence du traitement par EC sur la présence de la charge organique dans les lixiviats.

Le temps de dégradation du substrat injecté à différents rapports S_0/X_0 testés diminue tout en augmentant ce rapport, ceci ne peut être due qu'à l'inhibition et le ralentissement de la biodégradabilité par la fraction minérale initialement présente dans les lixiviats, cette dernière peut ralentir et même stopper la biodégradation à différents stades à savoir ; l'attaque des enzymes protéiniques responsable de la biodégradation [119,136]. Au faible rapport S_0/X_0 , l'inhibition par la fraction minérale est très apparente contrairement au fort

rapport S_0/X_0 , vu qu'elle est masquée par le processus de croissance de cellules, non affectées par l'inhibiteur.

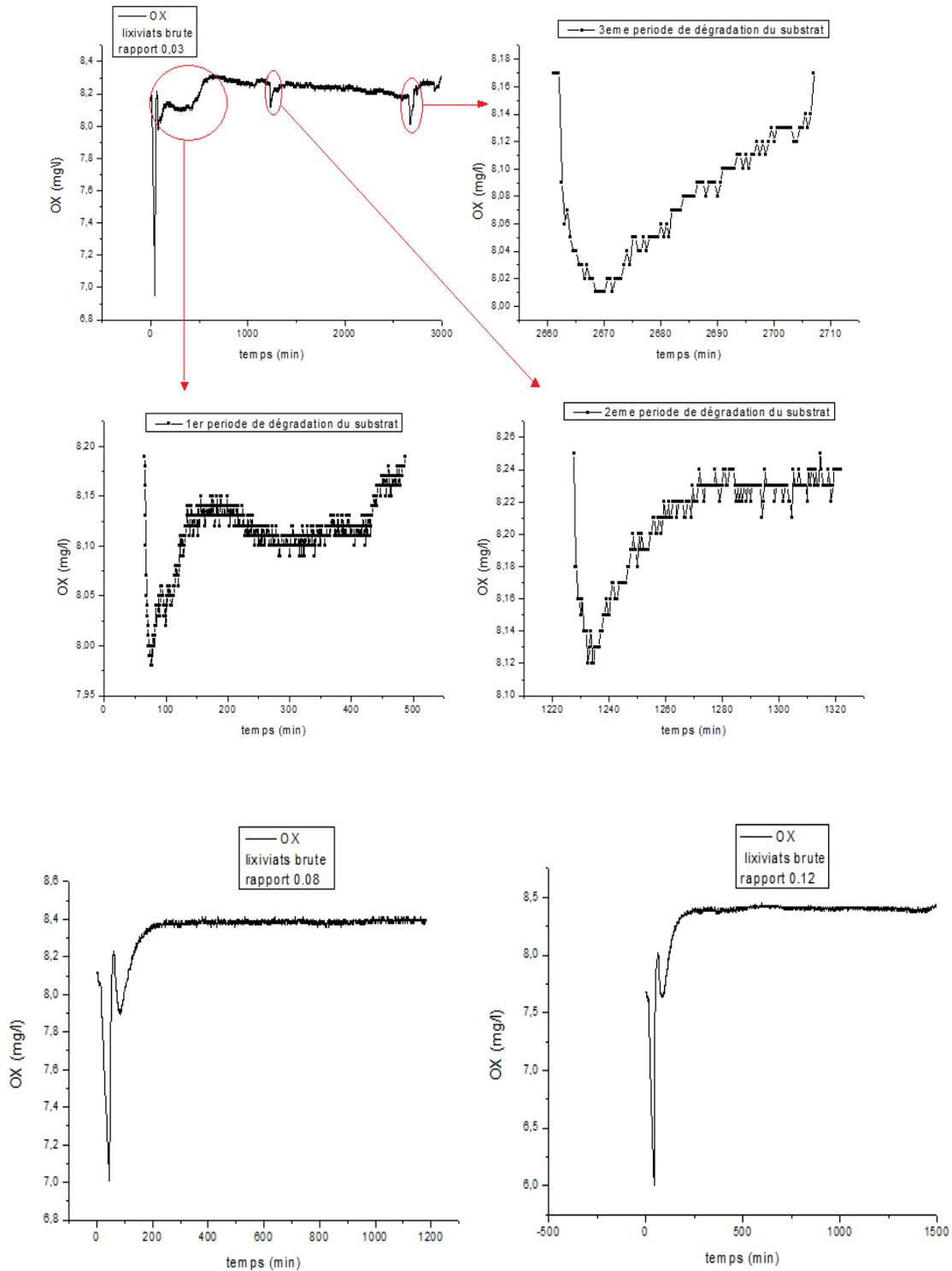


Figure 5.9. Réponses respirométriques obtenues après injection du substrat brut à différents rapports S_0/X_0

Tableau 5.3. Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues après injection du substrat brut à différents rapports S_0/X_0

Paramètres caractérisant les réponses respirométriques des lixiviats bruts	Rapports S_0/X_0 (g DCO/gMVS)		
	0,03	0,08	0,12
<i>C_{end}</i> (mg/L)	8,2	8,23	8,02
<i>OU_{Rend}</i> (mg/L.h)	2,22	1,94	3,21
<i>K_La</i> (h ⁻¹)	3,13	2,88	3,6
<i>OU_{Rexo}</i> (_{max}) (mg/L.h)	0,696 0,486 0,564	0,987	1,422
La quantité d'oxygène consommée (mg O ₂ /L)	1,716 0,199 0,220	0,580	0,802
Temps de dégradation <i>Tr</i> (min)	422 94,5 46	70,5	55,5
<i>Tr max</i> (min)	75,5 1232,5 2668,5	82,5	84

5.11 Tests respirométriques appliqués aux échantillons des lixiviats traités par électrocoagulation à différents rapports S_0/X_0

Les différents effluents traités par électrocoagulation dans les conditions optimales ont été soumis à des tests respirométriques aux différents rapports S_0/X_0 initialement imposés dans les tests du substrat brut.

Les respirogrammes enregistrés sont schématisés dans la Figure 5.10 et 5.12, Les paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues ainsi que ceux caractérisant le fractionnement du substrat à l'état brut et après prétraitement sont regroupés dans les tableaux 5.4 et 5.5 pour le rapport 0,12 g DCO/g MVS et les tableaux 5.6 et 5.7 pour le rapport 0,08 g DCO/g MVS. L'évolution de la respiration exogène et celle de la respiration totale seront déterminées selon les bilans présentés précédemment

(équations (5.7) et (5.8)). L'aire sous la courbe de la respiration exogène estime la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation de substrat injecté.

5.11.1 Résultats obtenus pour le rapport S_0/X_0 égale 0,12 g DCO/g MVS

A partir des profils obtenus (voir figure 5.10), l'augmentation de la respiration est due à la croissance microbienne sur la fraction facilement biodégradable, suivie d'une diminution graduelle, après avoir atteint OUR_{exomax} , qui est généralement liée à l'hydrolyse de la fraction particulaire et l'utilisation ultérieure de la fraction rapidement hydrolysable puis la fraction difficilement biodégradable. Ceci se présente sous formes de chutes dans les profils obtenus (voir l'évolution de la respiration exogène dans la figure 5.11).

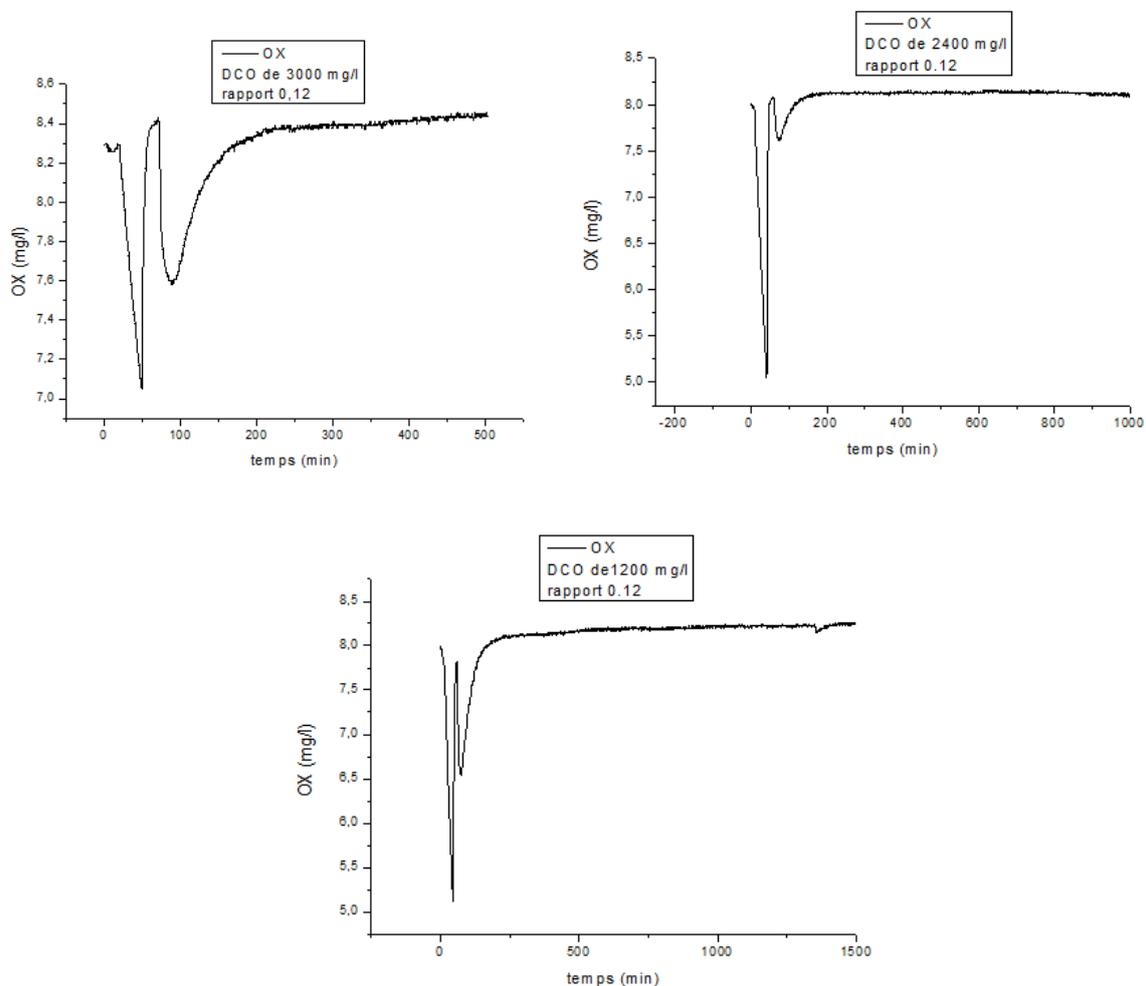


Figure 5.10. Respirogrammes obtenus après injection du lixiviat prétraité à une DCO 3000, 2400 et 1200 mg de O_2/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,12 g DCO/g MVS

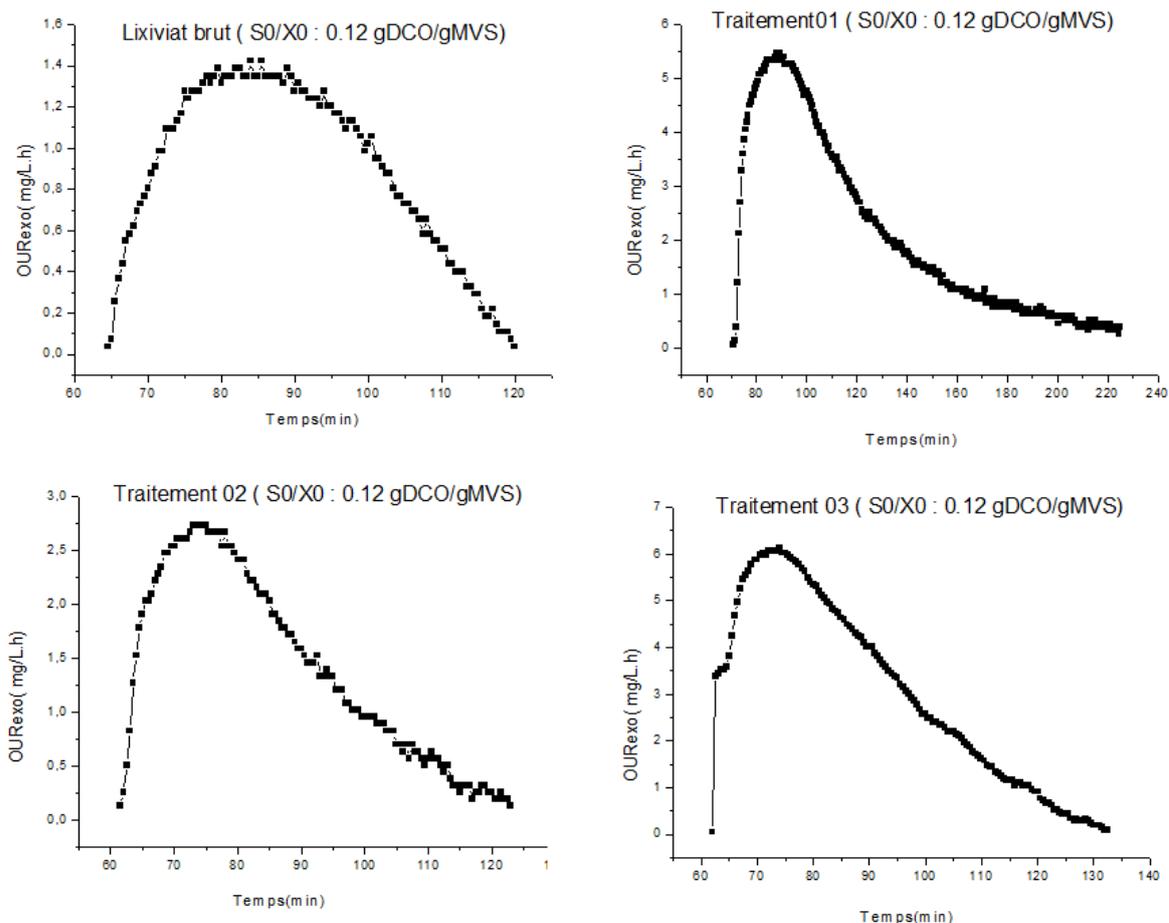


Figure 5.11. Evolution temporelle de la respiration exogène obtenus après injection du lixiviat brut et prétraité à une DCO 3000 (traitement 1), 2400 (traitement 2) et 1200 (traitement 3) mg de O₂/L et un rapport S₀/X₀ initial de 0,12 g DCO/g MVS

Ces chutes permettront de zoomer l'effet de l'EC sur la structure et la présentation de la charge résiduelle.

La respiration maximale a enregistré une nette augmentation sans atteindre des seuils significatifs (paragraphe 5.10), elle a augmenté d'un rapport maximal de 4,3, malheureusement cette respiration se voit diminuer en augmentant le temps de traitement par EC de 30 min à 45 min puis elle s'amplifie pour un temps de traitement de 150 min.

Le temps pour atteindre la respiration maximale est très proche, par contre la durée nécessaire pour dégrader le substrat injecté à différentes concentrations de la charge organique exprimée en DCO et au même rapport S₀/X₀(0,12 gDCO/gMVS), est largement

amplifié. Le temps a augmenté d'un rapport de 2,78 pour une réduction de la charge d'un ratio de 1,98 (d'une DCO de 5980 à 3000 mg/L) (voir le tableau 5.4).

Ceci est due à l'augmentation du pH et au relargage continue de l'aluminium sous différentes formes, il a atteint 839,37 mg d'aluminium pour un temps d'électrolyse de 150 minute aux conditions optimales de traitement (paragraphe 3.2.6). Une fraction de l'aluminium a été éliminé dans la boue par contre une fraction reste dans le surnageant récupéré.

Signalant aussi que l'inoculum utilisé dans les présents tests est non adapté à ce type de substrat, ceci peut influencer les réponses enregistrées.

Tableau 5.4. Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues pour les différents échantillons prétraités par EC et à un rapport $S_0/X_0 = 0,12$ g DCO/g MVS

Rapport 0,12 g DCO/g MVS	Lixiviat Brut	Traitement 1 3000 mg/L	Traitement 2 2400 mg/L	Traitement 3 1200 mg/L
<i>C_{end}</i>(mg/L)	8,02	8,43	8,05	7,82
OUR_{end} (mg/L.h)	3,21	3,02	5,39	5,15
<i>K_{1a}</i> (h ⁻¹)	3,6	6,42	6,34	4,77
OUR_{exo(max)} (mg/L.h)	1,422	5,46	2,72	6,11
La quantité d'oxygène consommée Q_T (mgO₂/L)	0,802	4,794	1,297	3,453
Temps de dégradation Tr (min)	55,5	154,5	61,5	70,5
Tr max (min)	84	89,5	73	74

Le traitement a pu aussi hydrolyser la fraction difficilement biodégradable, d'après le tableau 5.5 elle a passé d'un pourcentage de 7,99 % dans le substrat brut , à un pourcentage de 32,67 % pour les 30 premières minutes de traitement, ce qui se traduit par une augmentation de la respiration maximale, de la quantité d'oxygène consommée et du temps de dégradations, l'accroissement du traitement a induit l'apparition d'une fraction facilement hydrolysable de 37,64 % après 45 min de traitement et elle se réduit à 28,32 % après 150 min de traitement puisque la fraction facilement biodégradable a augmenté à 41,59 %.

Pendant les 30 premières minutes de traitement par EC, 67,33 % du substrat est sous forme difficilement biodégradable ceci se traduit par l'élongation du respirogramme (temps de dégradation plus important), par contre en augmentant le temps de traitement cette fraction difficilement biodégradable se réduit et se convertit en forme facilement hydrolysable et facilement biodégradable et la dégradation devient plus rapide (l'étape d'hydrolyse est l'étape limitante dans la biodégradation).

Ce traitement a pu hydrolyser la fraction difficilement biodégradable atteignant l'état facilement hydrolysable ou l'état facilement biodégradable. Le temps de dégradation du substrat brut est inférieur à celle des lixiviats traités à cause de l'inhibition causée par la fraction minérale initialement présente, la respiration maximale est nettement inférieure.

Tableau 5.5. Fractionnement des lixiviats à l'état brut et prétraité pour le rapport $S_0/X_0=0,12$ g DCO/g MVS

Rapport $S_0/X_0=0,12$ g DCO/g MVS			
Paramètres déterminés	ΔQ_{SS} (%)	ΔQ_H (%)	ΔQ_{XS} (%)
Echantillon brut	7,99		92,01
Traitement 1	32,67		67,33
Traitement 2	28,18	37,64	34,18
Traitement 3	41,59	28,32	30,09

5.11.2 Résultats obtenus pour le rapport S_0/X_0 égale 0,08 g DCO/g MVS

De même, la respiration maximale exogène dans le cas du rapport S_0/X_0 égale à **0,08 g DCO/g MVS** a augmenté d'un rapport maximal de 3,34, mais elle se réduit tout en augmentant le temps de traitement par EC (tableau 5.6), l'augmentation du temps de traitement par électrocoagulation a permis de réduire la charge organique exprimée par la DCO, mais en parallèle a inhibé la biodégradation à cause de la libération progressive des groupements minéraux et l'élévation du pH tout en augmentant le temps de traitement, la respiration maximale enregistrée, devient inférieure à celle de la respiration endogène à cause de ces inhibitions.

Le temps pour atteindre cette respiration maximale est presque constant en comparaison avec le substrat brut, par contre le temps de dégradation du substrat injecté avec le même rapport a significativement augmenté (tableau 5.6).

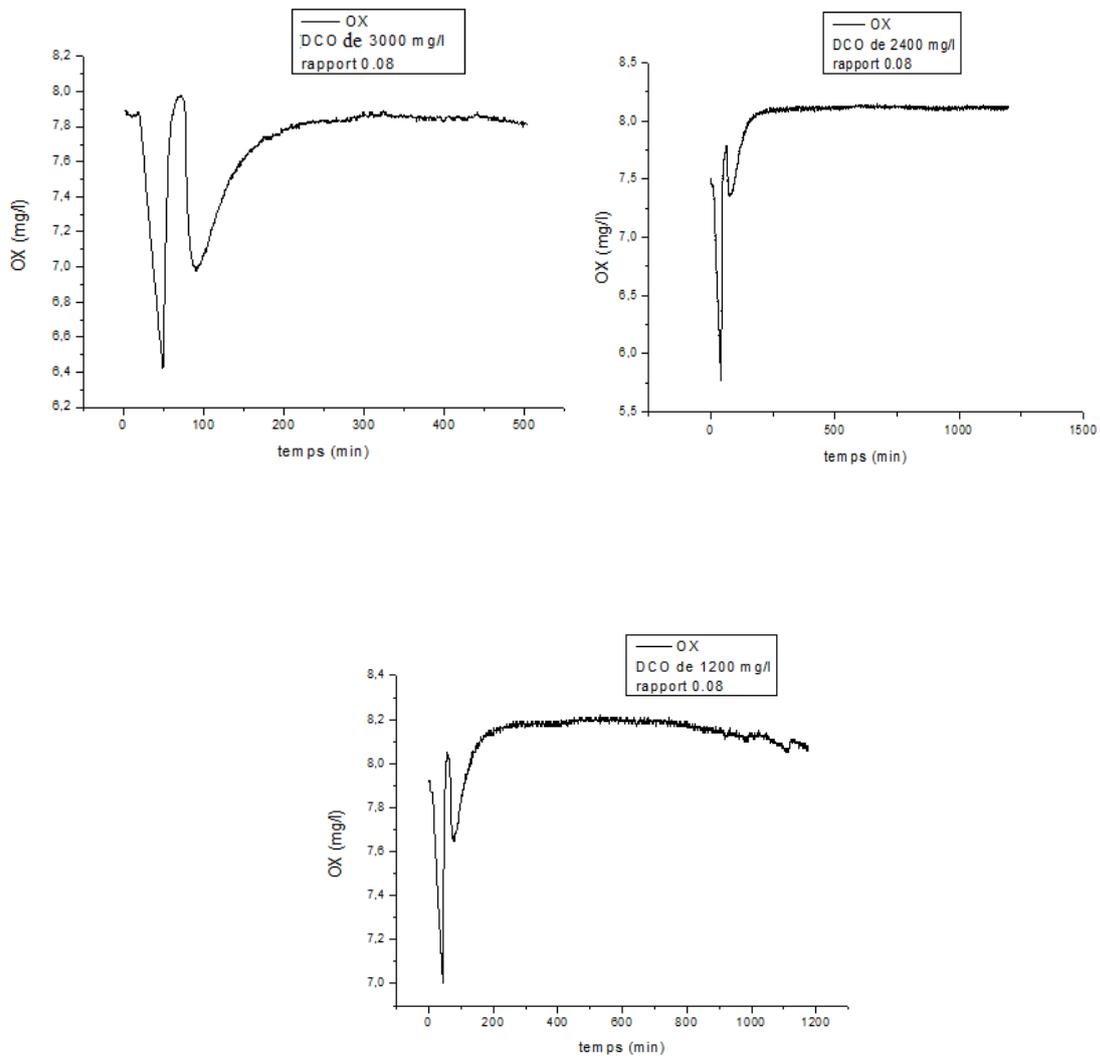


Figure 5.12. Respirogrammes obtenus après injection des lixiviats prétraité à une DCO de 3000, 2400 et 1200 mg d'O₂/L et un rapport S₀/X₀ initial de 0,08 g DCO/g MVS

Tableau 5.6. Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues pour les différents échantillons prétraités par EC et à un rapport $S_0/X_0=0,08$ g DCO/g MVS

Rapport 0,08 g DCO/ g MVS	Lixiviat Brut	Traitement 1 3000 mg/L	Traitement 2 2400 mg/L	Traitement 3 1200 mg/L
Cend(mg/L)	8,23	7,98	7,76	7,99
OU_{End} (mg/L.h)	1,94	3,02	3,25	1,63
K_La (min⁻¹)	2,88	3,28	2,85	1,79
OU_{Rexo}(_{max}) (mg/L.min)	0,987	3,28	1,17	0,611
Q_T (mgO₂/L)	0,580	3,247	0,577	0,294
Temps de dégradation Tr (min)	70,5	193	48,5	58
Tr max (min)	82,5	91,5	74,5	74,5

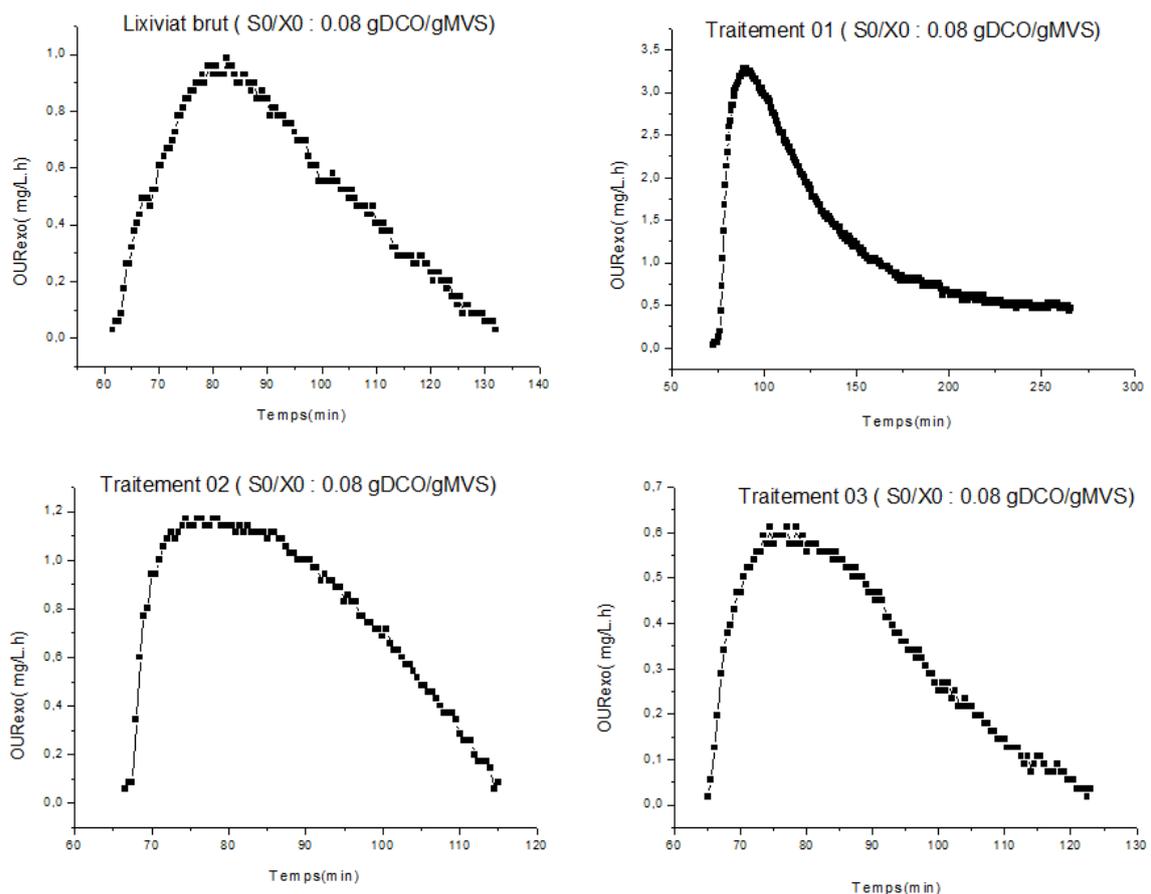


Figure 5.13. Evolution temporelle de la respiration exogène obtenus après injection des lixiviats bruts et prétraité à une DCO 3000 (traitement 1), 2400 (traitement 2) et 1200 (traitement 3) mg de O₂/L et un rapport S_0/X_0 initial de 0,08 g DCO/g MVS

Le tableau 5.7 présente le fractionnement des lixiviats à l'état bruts et prétraité pour le rapport 0,08 g DCO /g MVS, la charge organique dans l'effluent brut se présente principalement sous forme difficilement biodégradable, la fraction facilement biodégradable a augmenté à 25,99 % et la fraction facilement hydrolysable à 30,39 % après 30 minutes de traitement, ce qui a induit un accroissement de la respiration maximale par rapport à l'effluent brut pour le même rapport , ainsi que la quantité d'oxygène consommée et le temps de dégradation , l'augmentation du temps de dégradation a chargé l'effluent par d'autres composants plus complexes puisque la fraction difficilement biodégradable et facilement hydrolysable se voie augmenter après 45 et 150 min de traitement et la fraction facilement biodégradable s'est réduit à 19,77 et 11,75 % respectivement , la variation de pH peut induire des réactions de complexation multiples , ceci s'est traduit par une diminution nette de la respiration maximale , du temps de dégradation et de la quantité d'oxygène consommée.

Le traitement par électrocoagulation peut agir à une multitude de stades, soit en réduisant les charges organiques, soit en hydrolysant ce qui est difficilement biodégradable, mais aussi en contaminant l'effluent par une charge organique supplémentaire et en augmentant le pH, tous ces effets multiples peuvent nuire ou améliorer la biodégradation.

Tableau 5.7. Fractionnement des lixiviats à l'état bruts et prétraité pour le rapport $S_0/X_0= 0,08$ g DCO/g MVS

Rapport $S_0/X_0= 0,08$ g DCO/g MVS			
Paramètres déterminés	ΔQ_{SS} (%)	ΔQ_{SH} (%)	ΔQ_{XS} (%)
Echantillon brut	100		
Traitement 1	25,99	30,39	43,61
Traitement 2	19,77	80,23	
Traitement 3	11,75	60,95	27,29

5.12 Conclusion

L'objectif principal était de vérifier la possibilité d'utiliser un traitement hybride électrocoagulation et le traitement biologique en condition aérobie en utilisant la respirométrie comme technique de prédiction du comportement des lixiviats bruts et prétraités par EC vis-à-vis une biodégradation en condition aérobie.

Les tests respirométriques ont été établis sur des lixiviats prétraités à des niveaux variables de charges avec une biomasse non acclimatée à ce type de substrat.

Le prétraitement par EC a-t-il permis de réduire seulement les charges, ou bien de solubiliser les fractions particulaires ou encore hydrolyser les fractions difficilement biodégradables ?

Les résultats montrent que pour un rapport 0,08, le traitement par EC a pu hydrolyser la fraction difficilement biodégradable atteignant l'état facilement hydrolysable ou l'état facilement biodégradable. Cette amélioration est traduite par l'augmentation de la respiration maximale de 0,987 dans les lixiviats bruts à 3,28 après 30 min d'EC puis elle diminue tout en augmentant le temps d'EC jusqu'à l'obtention d'une respiration maximale de 0,611 inférieur à celle des lixiviats bruts, cette diminution est dûe aux charges minérales relarguées après traitement par électrocoagulation.

L'introduction de l'électrocoagulation en amont du traitement biologique a pu améliorer le traitement des lixiviats, mais l'efficacité du traitement biologique n'a pas pu atteindre des niveaux idéaux. Pour cela il faut optimiser des conditions optimales de traitement par EC émanant à une réduction de la charge à des seuils traitables biologiquement, sans trop charger les lixiviats par une masse minérale supplémentaire pouvant nuire au traitement biologique.

Une étape d'acclimatation de la biomasse à ce type d'effluent semble être inévitable, un suivi de la dégradation de la charge organique exprimé en DCO aura donné plus d'information sur la biodégradation biologique de ce type d'effluent et permettra d'estimer les constantes biocinétiques relatives.

Conclusion générale

Le traitement des lixiviats de CET de Constantine par électrocoagulation réalisé dans cette étude a montré sa capacité à réduire considérablement la pollution. En outre, l'effet des paramètres de fonctionnement, tels que la densité du courant, le pH initial, le temps d'électrolyse et la distance entre les électrodes, sur l'efficacité d'élimination de la DCO et la turbidité a été examiné.

L'analyse des données expérimentales d'élimination de la DCO utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) nous a permis de déterminer les conditions opérationnelles optimales de traitement des lixiviats par électrocoagulation qui sont : une densité du courant de $66,66 \text{ mA cm}^{-2}$, un pH initial de 6,62, un temps d'électrolyse de 150 min et une distance entre électrodes de 2 cm.

Les résultats de traitement des lixiviats peuvent se résumer comme suit :

- ✓ L'électrocoagulation a montré son pouvoir de réduire la concentration des nitrates, et l'influence des paramètres opératoires à savoir : l'intensité du courant, le temps d'électrolyse, distance entre électrodes, température initiale, et le pH ont été vérifiés.
- ✓ Le traitement des lixiviats par électrocoagulation, utilisant des électrodes en aluminium, a montré une capacité de réduction considérable.
- ✓ La méthode d'optimisation statistique RSM est un outil puissant d'optimisation du processus d'électrocoagulation.
- ✓ L'addition d'une quantité excessive de coagulants dans le cas de CC peut être évitée, en raison de leur présence in situ dans l'EC (électro-oxydation d'une anode sacrificielle).
- ✓ Les résultats démontrent que les performances de l'électrocoagulation sont très satisfaisantes même à un temps réduit.
- ✓ Dans les conditions optimales de CC les rendements d'abattement de la pollution sont : 46,67%, du carbone organique total, 48,75% de la demande chimique en oxygène et 90% de la turbidité. Par ailleurs la capacité d'élimination de la pollution pour l'EC est : 78% pour le carbone organique total, 79,8% pour la demande chimique en oxygène, et 99,9% pour la turbidité.

- ✓ D'après la caractérisation de la boue et la mousse produite d'EC on remarque la présence de différents éléments tels que Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu ce qui prouve que notre procédé peut éliminer une large gamme de polluants.

Des tests de biodégradabilité sont réalisés sur les lixiviats de CET bruts et après traitement par EC pour but de vérifier la possibilité de couplage entre l'électrocoagulation et le traitement biologique en condition aérobie. Ceci afin de réduire la charge de la pollution restante et satisfaire les normes de rejets en vigueur.

Les résultats de tests de biodégradabilité utilisant la respirométrie confirment que l'électrocoagulation comme un prétraitement peut améliorer le traitement biologique aérobie à conditions d'optimiser le processus d'EC de façon à réduire la charge minérale qui nuis au traitement biologique.

Cependant comme première perspective une étape d'acclimatation de la biomasse aux lixiviats paraît nécessaire pour améliorer le rendement de traitement biologique.

Vus la composition complexe et considérable des boues issus du traitement par CC ou EC des mesures doivent prises en compte pour leur devenir.

Le premier pas à faire et qui s'aligne avec cette perspective pour mieux les gérer est la caractérisation de ces derniers. Une évaluation de la composition de la boue et de la mousse issue de l'EC réalisé dans cette étude a révélé la présence d'un spectre important et considérable d'éléments métalliques.

Annexe A : Réglementation algérienne relative aux valeurs limites des Rejets d'effluent liquides industriels

24 Rabie El Aouel 1427 23 avril 2006	JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26	5		
<p>Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.</p> <p>Le procès-verbal comporte :</p> <ul style="list-style-type: none"> — les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle, — la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité, — la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place, — les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place, 	<ul style="list-style-type: none"> — l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement, — le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé. <p>Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.</p> <p>Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.</p> <p>Art. 14. — Le présent décret sera publié au <i>Journal officiel</i> de la République algérienne démocratique et populaire.</p> <p>Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.</p> <p style="text-align: right;">Ahmed OUYAHIA.</p>			
<p>-----</p> <p>ANNEXE I</p> <p>VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS</p>				
N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO ₅	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7
<p>PH : Potentiel d'hydrogène DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours DCO : Demande chimique en oxygène MES : Matière en suspension</p>				

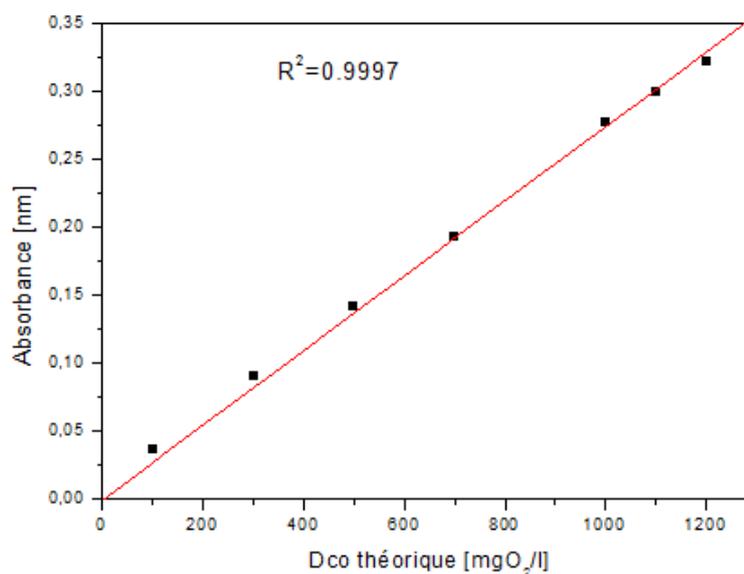
Annexe B : courbes d'étalonnages

Des courbes d'étalonnage ont été utilisées pour calculer les concentrations des différents polluants selon leur domaine de mesure.

1. Courbe d'étalonnage de la DCO

La demande chimique en oxygène est un indicateur important de la pollution, elle représente la quantité d'oxygène consommée par la matière chimiquement oxydable contenue dans l'eau, est mesurée par une l'oxydation à chaud d'un échantillon avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Il est exprimé en $mg\ O_2$ consommé par litre de lixiviat.

Une courbe d'étalonnage de la DCO est réalisée pour une gamme comprise entre 100 et 1200 $mg\ O_2/l$ pour pouvoir évaluer un résultat supérieur à 1200 $mg\ O_2/l$ en procédant à une dilution adéquate de l'échantillon.



Courbe d'étalonnage de la DCO

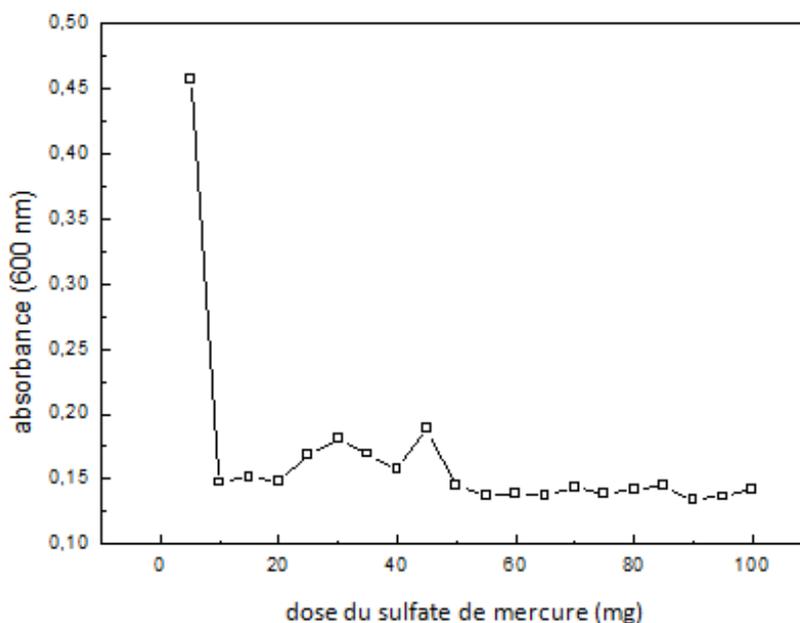
➤ Optimisation de sulfate de mercure pour la DCO des lixiviats

En raison de nombreux types de polluants existant dans les lixiviats qui peuvent déséquilibrer la mesure de DCO comme les sels minéraux oxydables qui s'oxydent au même

temps que la matière organique lors de l'oxydation par le dichromate de potassium, par conséquent on obtiendra une valeur fausse de DCO.

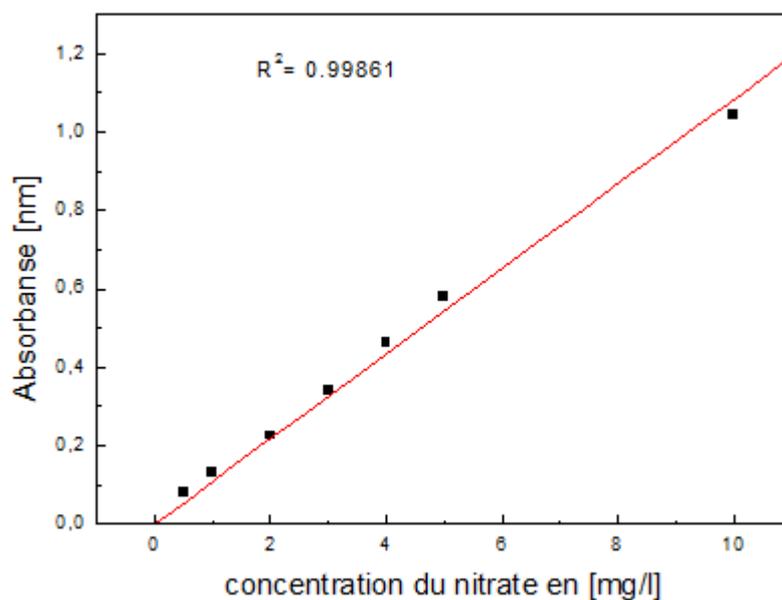
Pour éviter de mesurer la quantité de tous les sels minéraux dans l'échantillon et gagner du temps, la quantité de sulfate de mercure HgSO_4 , à ajouter aux échantillons, a été optimisée pour s'assurer que les interférences des autres constituants sont minimisées.

Différents échantillons des lixiviats bruts ont été analysés avec différentes doses de sulfate de mercure, les résultats ont montré que les valeurs de DCO variaient jusqu'au l'ajout de 50 mg de sulfate de mercure, au-delà de 50 mg de HgSO_4 et jusqu'à 1 g, les valeurs DCO stabilisait, indiquant que toute la matière oxydable présente dans ces échantillons précipiterait.



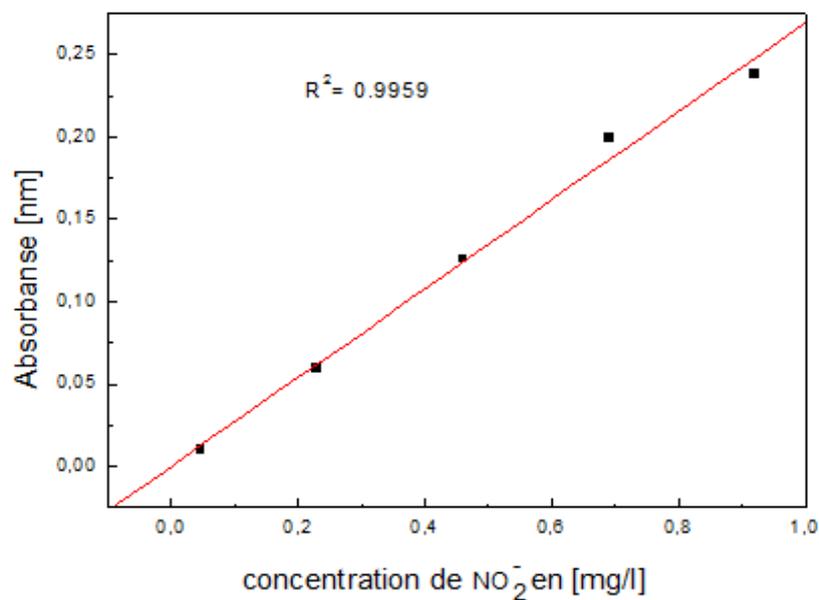
Optimisation de dose de sulfate de mercure

2. Courbe d'étalonnage des nitrates



Courbe d'étalonnage des nitrates

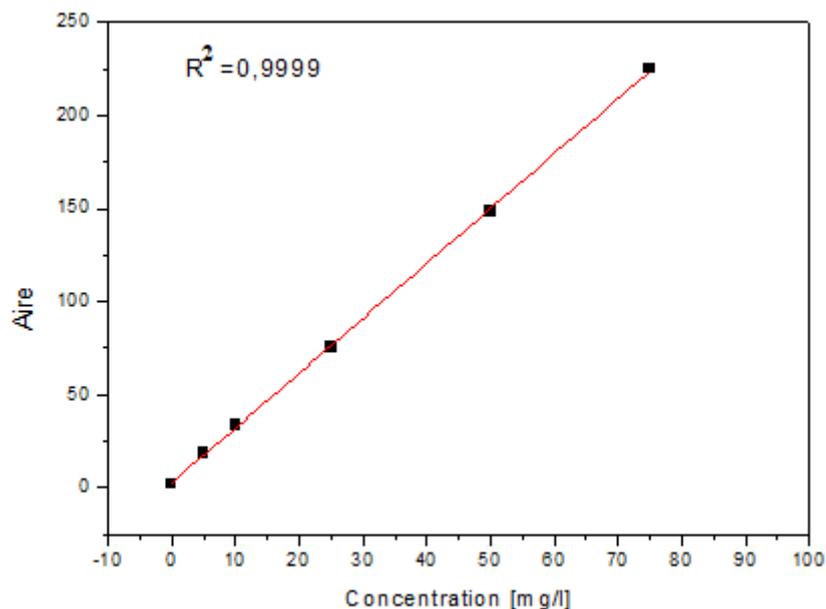
3. Courbe d'étalonnage des nitrites



Courbe d'étalonnage des nitrites

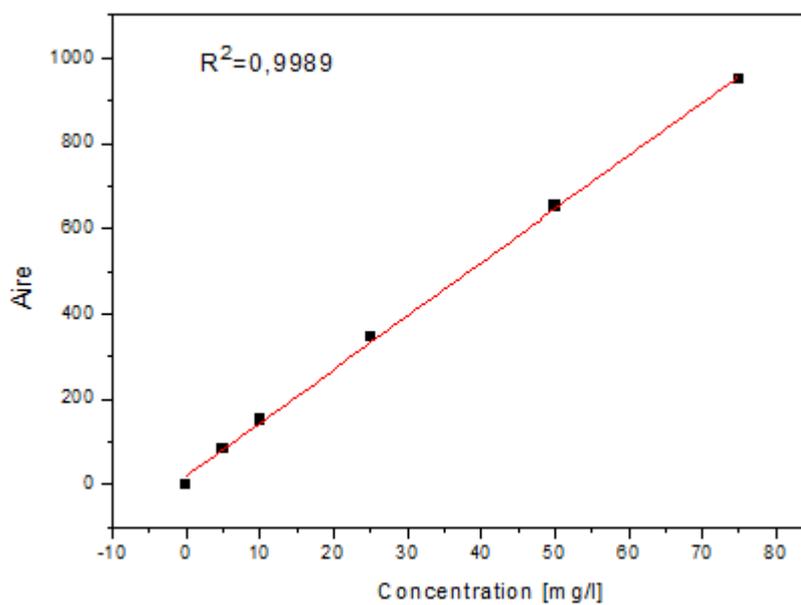
4. Courbe d'étalonnage de COT

Le dosage s'effectue sur une prise d'essai de 5 mL avec 2000 μL d'acide et 1000 μL de persulfate.



Courbe d'étalonnage de COT

5. Courbe d'étalonnage de l'azote total



Courbe d'étalonnage de NT

Annexe C : Tableau de Fisher

Le test F est calculé pour un niveau de confiance $\alpha = 95\%$ choisi, un degré de liberté (p-1)

et (n- p) avec :

n : le nombre d'expériences réalisées

p : le nombre d'effets y compris la constante

Si ($F_i < F_{\text{tabulée}}$) on refuse l'hypothèse de linéarité et la significativité du modèle, sinon

($F_i > F_{\text{tabulée}}$) on accepte l'hypothèse.

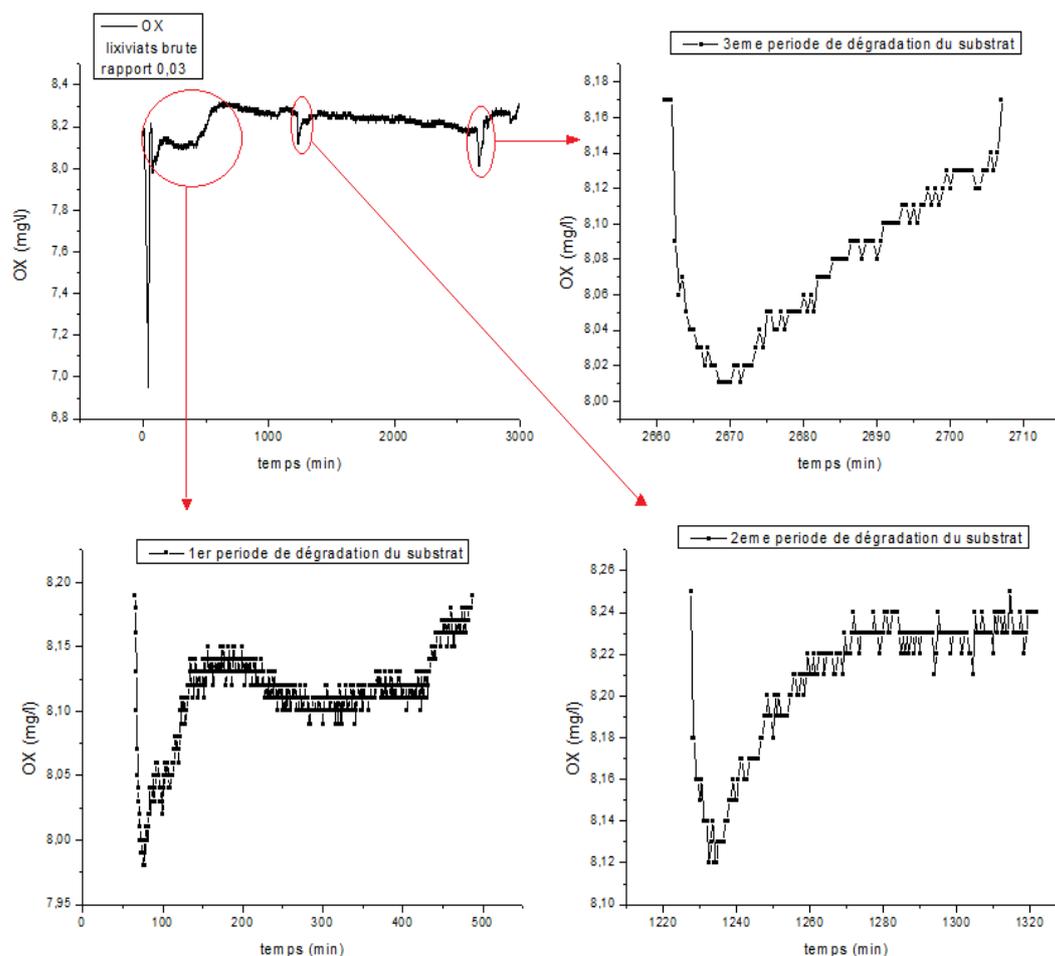
Table de la loi de Fisher-Snedecor, $\alpha = 5\%$

num	den 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4476	18.5128	10.1280	7.7086	6.6079	5.9874	5.5914	5.3177	5.1174	4.9646
2	199.5000	19.0000	9.5521	6.9443	5.7861	5.1433	4.7374	4.4590	4.2565	4.1028
3	215.7073	19.1643	9.2766	6.5914	5.4095	4.7571	4.3468	4.0662	3.8625	3.7083
4	224.5832	19.2468	9.1172	6.3882	5.1922	4.5337	4.1203	3.8379	3.6331	3.4780
5	230.1619	19.2964	9.0135	6.2561	5.0503	4.3874	3.9715	3.6875	3.4817	3.3258
6	233.9860	19.3295	8.9406	6.1631	4.9503	4.2839	3.8660	3.5806	3.3738	3.2172
7	236.7684	19.3532	8.8867	6.0942	4.8759	4.2067	3.7870	3.5005	3.2927	3.1355
8	238.8827	19.3710	8.8452	6.0410	4.8183	4.1468	3.7257	3.4381	3.2296	3.0717
9	240.5433	19.3848	8.8123	5.9988	4.7725	4.0990	3.6767	3.3881	3.1789	3.0204
10	241.8817	19.3959	8.7855	5.9644	4.7351	4.0600	3.6365	3.3472	3.1373	2.9782
11	242.9835	19.4050	8.7633	5.9358	4.7040	4.0274	3.6030	3.3130	3.1025	2.9430
12	243.9060	19.4125	8.7446	5.9117	4.6777	3.9999	3.5747	3.2839	3.0729	2.9130
13	244.6898	19.4189	8.7287	5.8911	4.6552	3.9764	3.5503	3.2590	3.0475	2.8872
14	245.3640	19.4244	8.7149	5.8733	4.6358	3.9559	3.5292	3.2374	3.0255	2.8647
15	245.9499	19.4291	8.7029	5.8578	4.6188	3.9381	3.5107	3.2184	3.0061	2.8450
16	246.4639	19.4333	8.6923	5.8441	4.6038	3.9223	3.4944	3.2016	2.9890	2.8276
17	246.9184	19.4370	8.6829	5.8320	4.5904	3.9083	3.4799	3.1867	2.9737	2.8120
18	247.3232	19.4402	8.6745	5.8211	4.5785	3.8957	3.4669	3.1733	2.9600	2.7980
19	247.6861	19.4431	8.6670	5.8114	4.5678	3.8844	3.4551	3.1613	2.9477	2.7854
20	248.0131	19.4458	8.6602	5.8025	4.5581	3.8742	3.4445	3.1503	2.9365	2.7740
21	248.3094	19.4481	8.6540	5.7945	4.5493	3.8649	3.4349	3.1404	2.9263	2.7636
22	248.5791	19.4503	8.6484	5.7872	4.5413	3.8564	3.4260	3.1313	2.9169	2.7541
23	248.8256	19.4523	8.6432	5.7805	4.5339	3.8486	3.4179	3.1229	2.9084	2.7453
24	249.0518	19.4541	8.6385	5.7744	4.5272	3.8415	3.4105	3.1152	2.9005	2.7372
25	249.2601	19.4558	8.6341	5.7687	4.5209	3.8348	3.4036	3.1081	2.8932	2.7298
26	249.4525	19.4573	8.6301	5.7635	4.5151	3.8287	3.3972	3.1015	2.8864	2.7229
27	249.6309	19.4587	8.6263	5.7586	4.5097	3.8230	3.3913	3.0954	2.8801	2.7164
28	249.7966	19.4600	8.6229	5.7541	4.5047	3.8177	3.3858	3.0897	2.8743	2.7104
29	249.9510	19.4613	8.6196	5.7498	4.5001	3.8128	3.3806	3.0844	2.8688	2.7048
30	250.0951	19.4624	8.6166	5.7459	4.4957	3.8082	3.3758	3.0794	2.8637	2.6996

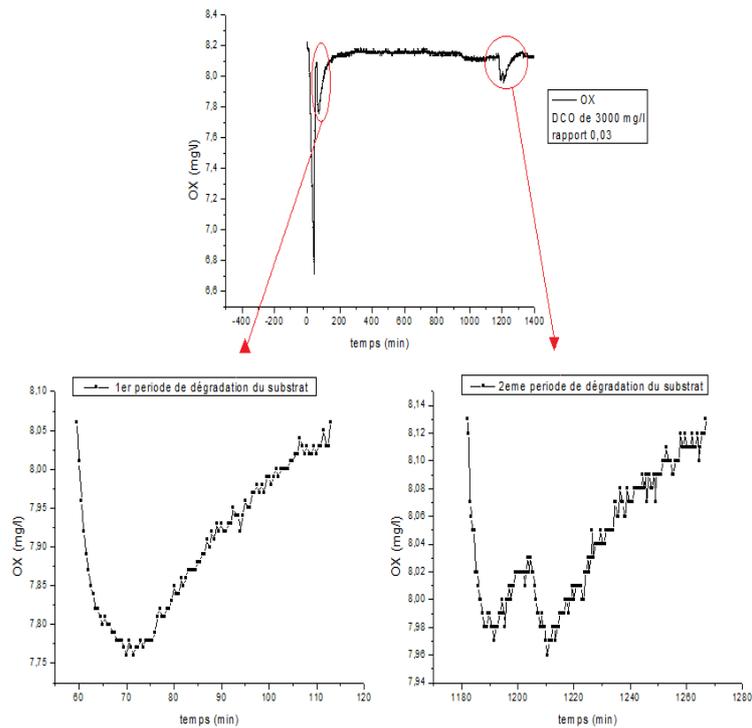
num	den 11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	4.8443	4.7472	4.6672	4.6001	4.5431	4.4940	4.4513	4.4139	4.3807	4.3512
2	3.9823	3.8853	3.8056	3.7389	3.6823	3.6337	3.5915	3.5546	3.5219	3.4928
3	3.5874	3.4903	3.4105	3.3439	3.2874	3.2389	3.1968	3.1599	3.1274	3.0984
4	3.3567	3.2592	3.1791	3.1122	3.0556	3.0069	2.9647	2.9277	2.8951	2.8661
5	3.2039	3.1059	3.0254	2.9582	2.9013	2.8524	2.8100	2.7729	2.7401	2.7109
6	3.0946	2.9961	2.9153	2.8477	2.7905	2.7413	2.6987	2.6613	2.6283	2.5990
7	3.0123	2.9134	2.8321	2.7642	2.7066	2.6572	2.6143	2.5767	2.5435	2.5140
8	2.9480	2.8486	2.7669	2.6987	2.6408	2.5911	2.5480	2.5102	2.4768	2.4471
9	2.8962	2.7964	2.7144	2.6458	2.5876	2.5377	2.4943	2.4563	2.4227	2.3928
10	2.8536	2.7534	2.6710	2.6022	2.5437	2.4935	2.4499	2.4117	2.3779	2.3479
11	2.8179	2.7173	2.6347	2.5655	2.5068	2.4564	2.4126	2.3742	2.3402	2.3100
12	2.7876	2.6866	2.6037	2.5342	2.4753	2.4247	2.3807	2.3421	2.3080	2.2776
13	2.7614	2.6602	2.5769	2.5073	2.4481	2.3973	2.3531	2.3143	2.2800	2.2495
14	2.7386	2.6371	2.5536	2.4837	2.4244	2.3733	2.3290	2.2900	2.2556	2.2250
15	2.7186	2.6169	2.5331	2.4630	2.4034	2.3522	2.3077	2.2686	2.2341	2.2033
16	2.7009	2.5989	2.5149	2.4446	2.3849	2.3335	2.2888	2.2496	2.2149	2.1840
17	2.6851	2.5828	2.4987	2.4282	2.3683	2.3167	2.2719	2.2325	2.1977	2.1667
18	2.6709	2.5684	2.4841	2.4134	2.3533	2.3016	2.2567	2.2172	2.1823	2.1511
19	2.6581	2.5554	2.4709	2.4000	2.3398	2.2880	2.2429	2.2033	2.1683	2.1370
20	2.6464	2.5436	2.4589	2.3879	2.3275	2.2756	2.2304	2.1906	2.1555	2.1242
21	2.6358	2.5328	2.4479	2.3768	2.3163	2.2642	2.2189	2.1791	2.1438	2.1124
22	2.6261	2.5229	2.4379	2.3667	2.3060	2.2538	2.2084	2.1685	2.1331	2.1016
23	2.6172	2.5139	2.4287	2.3573	2.2966	2.2443	2.1987	2.1587	2.1233	2.0917
24	2.6090	2.5055	2.4202	2.3487	2.2878	2.2354	2.1898	2.1497	2.1141	2.0825
25	2.6014	2.4977	2.4123	2.3407	2.2797	2.2272	2.1815	2.1413	2.1057	2.0739
26	2.5943	2.4905	2.4050	2.3333	2.2722	2.2196	2.1738	2.1335	2.0978	2.0660
27	2.5877	2.4838	2.3982	2.3264	2.2652	2.2125	2.1666	2.1262	2.0905	2.0586
28	2.5816	2.4776	2.3918	2.3199	2.2587	2.2059	2.1599	2.1195	2.0836	2.0517
29	2.5759	2.4718	2.3859	2.3139	2.2525	2.1997	2.1536	2.1131	2.0772	2.0452
30	2.5705	2.4663	2.3803	2.3082	2.2468	2.1938	2.1477	2.1071	2.0712	2.0391

Annexe D : Réponses respirométriques du rapport $S_0/X_0=0,03$ g DCO/gMVS

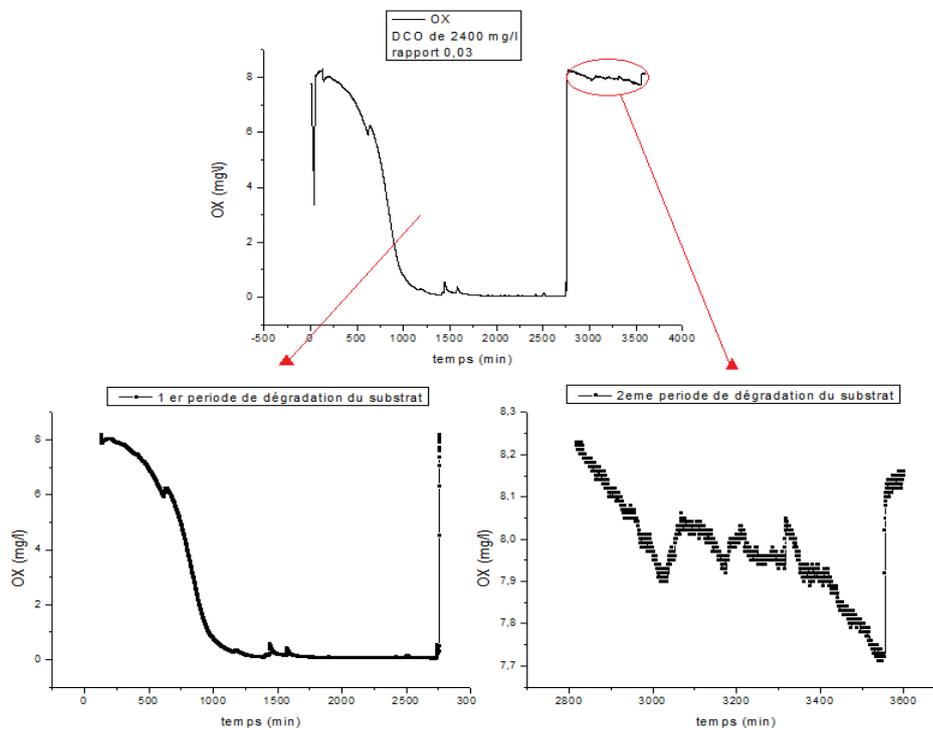
Les courbes respirométriques obtenues (l'oxygène dissous en fonction du temps, exprimée en mg de O_2/L) dans le cas d'un rapport S_0/X_0 initial égale à 0,03 g DCO/gMVS sont présentées ci dessous.



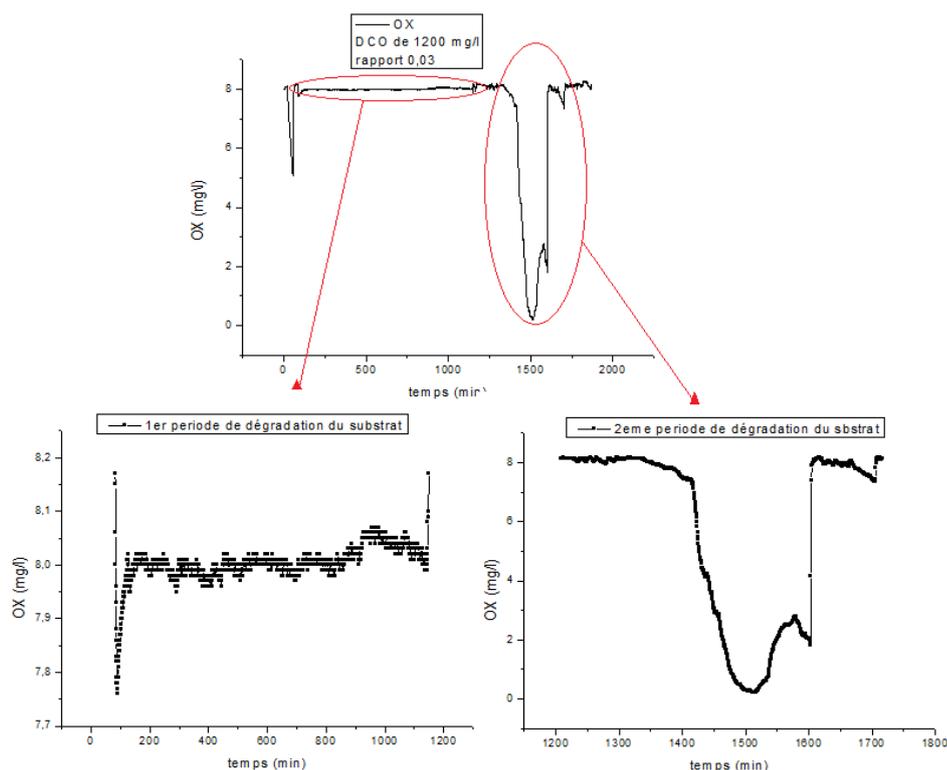
respirogramme d'injection de lixiviats brute avec un rapport S_0/X_0 initial de 0,03



respirogramme d'injection de lixiviats de DCO 3000 mg de O₂/L avec un rapport S₀/X₀ initial de 0,03



respirogramme d'injection de lixiviats de DCO 2400 mg de O₂/L avec un rapport S₀/X₀ initial de 0,03



respirogramme d'injection de lixiviats de DCO 1200 mg de O_2/L avec un rapport S_0/X_0 initial de 0,03

- Les Paramètres caractérisant les réponses respirométriques obtenues pour les différents échantillons prétraités par EC et à un rapport $S_0/X_0=0,03$ g DCO/g MVS

Rapport 0,03 g DCO/g MVS	Traitement 01 3000 mg/L	Traitement 02 2400 mg/L	Traitement 03 1200 mg/L
C_{end} (mg/L)	8,14	8,25	7,19
OUR_{end} (mg/L.h)	2,61	7,39	5,23
$K_L a$ (h⁻¹)	3,43	11,38	7,36
OUR_{exo(max)} (mg/L.h)	1,063 0,618	93,579 6,147	3,167 58,858
La quantité d'oxygène consommée (mgO₂/L)	0,453 0,431	3088,203 31,771	21,893 146,699
Temps de dégradation Tr (min)	53,5 85	2630,5 783	1067 509
Tr max (min)	70 1210,5	2704,5 3549	90 1513

Détermination des quantités d'oxygène consommées pour la dégradation des différentes fractions du substrat injecté dans le respiromètre (ΔQ_{Oss} , ΔQ_{SH} et ΔQ_{XS}) pour les différents rapports S_0/X_0

- Fractionnement des lixiviats à l'état brut et prétraité pour le rapport $S_0/X_0=0,12$ g DCO/g MVS

Rapport $S_0/X_0=0,12$ g DCO/g MVS	OUR exo Max (mg/l.h)	Chute 1	Chute 2	Chute 3	ΔQ_T (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SS} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SH} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{XS} (mgO ₂ /L)
Echantillon brut	1,423	0,00023	0,00008	-	0,8020	0,06415	0,73785	
					100 %	7,99%	92,01%	
Traitement 01	5,462	0,00059	0,00018	-	4,7940	1,5663	3,2277	
					100 %	32,67 %	67,33 %	
Traitement 02	2,728	0,00042	0,00018	0,00005	1,2977	0,3658	0,4885	0,4434
					100 %	28,18 %	37,64 %	34,18 %
Traitement 03	6,112	0,00077	0,00024	0,00007	3,4531	1,4362	0,9781	1,0388
					100 %	41,59 %	28,32 %	30,09 %

- Fractionnement des lixiviats à l'état brut et prétraité pour le rapport $S_0/X_0=0,08$ g DCO/g MVS

Rapport $S_0/X_0=0,08$ g DCO/g MVS	OUR exo max (mg/l.h)	Chute 1	Chute 2	Chute 3	ΔQ_T (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SS} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SH} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{XS} (mgO ₂ /L)
Echantillon brut	0,987	0,00007	-	-	0,5808	-	-	-
					100 %			
Traitement 01	3,283	0,00034	0,00012	0,00004	3,2470	0,8439	0,9869	1,4162
					100 %	25,99 %	30,39 %	43,61 %
Traitement 02	1,17	0,00016	0,00006	-	0,5775	0,1142	0,4633	-
					100 %	19,77 %	80,23 %	
Traitement 03	0,611	0,0001	0,00004	0,00086	0,2943	0,0346	0,1794	0,0803
					100 %	11,75 %	60,95 %	27,29 %

➤ Fractionnement des lixiviats à l'état brut et prétraité pour le rapport $S_0/X_0=0,03$ g DCO/g MVS

Rapport $S_0/X_0=0,03$ g DCO/g MVS		OUR exo Max (mg/l.h)	Chute 1	Chute 2	Chute 3	ΔQ_T (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SS} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{SH} (mgO ₂ /L)	ΔQ_{XS} (mgO ₂ /L)
Echantillon brut	Période 1	0,7	0,000112	0,000006	-	1,7164	0,0447	1,6717	
						100 %	2,6 %	97,4 %	
	Période 2	0,487	0,000004	0,0000018	-	0,1992	0,0417	0,1575	
						100 %	20,93 %	79,07 %	
	Période 3	0,564	0,000002	-	-	0,2209	-	-	-
						100 %			
Traitement 01	Période 1	1,063	0,000161	0,000048	-	0,453	0,1552	0,2978	-
						100 %	34,26 %	65,73 %	
	Période 2	0,618	0,00000651	0,000005	0,000002	0,4313	0,0324	0,2126	0,1863
						100 %	7,52 %	49,29 %	43,19 %
Traitement 02	Période 1	93,579	0,000544	-	-	3088,2031	-	-	-
	Période 2	6,147	0,000011	-	-	31,7712	-	-	-
Traitement 03	Période 1	3,167	0,000304	0,000014	-	21,8937	1,0196	20,8741	-
						100 %	4,65 %	95,35 %	
	Période 2	58,858	0,000522	0,00018	0,000029	146,6991	23,0343	98,17	25,4882
						100 %	15,7 %	66,92 %	17,37 %

Annexe E : Production scientifique

1. Publication internationale

Desalination and Water Treatment (2018), Leachate effluent COD removal using electrocoagulation: a response surface methodology (RSM) optimization and modeling (Amel Rabahi, Didier Hauchard, Sihem Arris, Mohammed Berkani, Ouafa Achouri, Abdeslam Hassen Meniai, Mossaab Bencheikh-Lehocine).

2. Publication nationale

Algerian Journal of Environmental Science and Technology, Avril edition. Vol.3. No2. (2017), ISSN : 2437-1114, Treatment of landfill leachate effluent by chemical coagulation and electrocoagulation: without correction of pH (Amel RABAHI, Mossaab Bencheikh-lehocine , Sihem Arris).

3. Conférences internationales

- ✓ Participation au third international conference on energy, materials, applied energetics and pollution, « présentation d'une communication poster», october 2016, Constantine, Algeria.
- ✓ The first international congress on biotechnologies for sustainable development CIBSDD, présentation d'une communication poster intitulée : «landfill leachate effluent treatment using chemical coagulation», octobre 2017, Boumerdes, Algeria.
- ✓ The 3nd symposium on materials and sustainable development, présentation d'une communication poster intitulée : «treatment of leachate by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes», octobre 2017, Boumerdes, Algeria.
- ✓ The 1st international symposium on graduate research in science, présentation d'une communication poster intitulée : « electrocoagulation turbidity removal from leachate using response surface methodology », octobre 2018, Istanbul, turkey.

4. Conférences nationales

- Participation à la conférence nationale sur la science et la technologie de l'environnement, « présentation d'une communication poster », 2015, université de skikda, Algeria.

- Participation à une journée des jeunes chercheurs « présentation d'une communication poster », 2016, Université Salah Bounider de Constantine 3, Algeria.
- Participation à une journée des jeunes chercheurs « présentation d'une communication orale», 2017, Université Salah Bounider de Constantine 3, Algeria.
- Séminaire national sur les applications des sciences de la nature et de la vie: relations avec le monde productif, présentation d'une communication poster intitulée: « traitement des lixiviats de CET utilisant la digestion anaérobie», septembre 2017, Béjaïa, Algeria.

Leachate effluent COD removal using electrocoagulation: a response surface methodology (RSM) optimization and modeling

Amel Rabahi^a, Didier Hauchard^b, Sihem Arris^a, Mohammed Berkani^c, Ouafa Achouri^a, Abdeslam Hassen Meniai^a, Mossaab Bencheikh-Lehocine^{a,*}

^aFaculté de Génie des Procédés, Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE), Université Salah Boubnider Constantine 3, Ville universitaire Ali Mendjeli 25100, Constantine, Algeria, emails: mossaabbb@yahoo.fr (M. Bencheikh-Lehocine), rabahiamel@yahoo.com (A. Rabahi), arris_s@yahoo.fr (S. Arris), wafaachouri@gmail.com (O. Achouri), meniai@yahoo.fr (A. H. Meniai), mossaabbb@yahoo.fr (M. Bencheikh-Lehocine)

^bEcole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, 11 Allée de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France, email: didier.hauchard@ensc-rennes.fr

^cEcole Nationale Supérieure de Biotechnologie, "Toufik Khaznadar", Ville universitaire Ali Mendjeli, BP, E66 25100 Constantine, Algeria, email: cmb268@hotmail.fr

Received 13 December 2017; Accepted 5 April 2018

ABSTRACT

This study focused on electrocoagulation treatment of leachate effluent using aluminum electrodes in a discontinuous system, the modeling and optimization of which were carried out using the response surface methodology (RSM) basing on the central composite design (CCD). Moreover, individual and interaction effects of principal independent factors (current density (X_1), initial pH (X_2), electrolysis time (X_3), and distance between electrodes (X_4)), on chemical oxygen demand (COD) removal efficiency response, were investigated. The obtained results were in good agreement with the predicted ones with correlation factors $R^2_{Dec} = 0.94$ and $R^2_{Adjusted} = 0.88$. At the optimal conditions, maximal removal efficiency was achieved for values of chemical oxygen demand (COD), total organic carbon, total nitrogen, and turbidity of 79.8%, 78%, 45.4%, and 99.9%, respectively. The quite good agreement between the experimental values and the predicted results confirms the reliability of the RSM approach in the modeling and optimizing of the leachate treatment using an electrocoagulation process.

Keywords: COD removal; Leachate treatment; Electrocoagulation; Aluminum electrodes; Response surface methodology (RSM); Central composite design (CCD)

1. Introduction

Generally, landfill-percolated water (leachate) is bacteriologically and chemically (mineral and organic pollutants) heavily loaded. Its composition is difficult to predict as it depends on the waste type, the rainfall amount, and the waste degradation level [1].

Because of the presence of a high proportion of refractory and toxic materials, leachate treatment is generally difficult to accomplish and its discharge standards are difficult to meet.

It constitutes a major source of pollution to the landfill surrounding in general and to water resources in particular [2]. Several techniques have been used for leachate treatment, as reported in the literature, such as reverse osmosis, where it was shown that changes in leachate quality could influence the treatment effectiveness [3], biological treatment [4], advanced oxidation techniques [5], and coagulation–flocculation as a pretreatment using iron-based coagulants. The optimum conditions obtained using the response surface methodology (RSM) with polyferric sulfate as the coagulant

* Corresponding author.

(8 g L⁻¹ at pH 6) led to a chemical oxygen demand (COD) and turbidity removal of 56.38% and 89.79%, respectively [6].

Moreover, electrocoagulation (EC) technology was investigated efficiently for the treatment of a wide variety of wastewaters such as tannery wastewaters using aluminum electrodes, with a COD, color, and organic carbon removal efficiencies of 68%, 84.3%, and 55.1%, respectively [7]. Furthermore, landfill leachate treatment using aluminum and iron electrodes was investigated, and the removal efficiencies of COD, total nitrogen (TN), color, and turbidity were respectively 70%, 24%, 56%, and 60% with Al electrodes and 68%, 15%, 28%, and 16% with Fe electrodes [8,9]. Municipal wastewater treatment using EC reduced suspended solid by 98% [10].

This technique is based on the electrochemical dissolution of sacrificial anodes (aluminum or iron) by applying an electrical current that results in the generation, in situ, of coagulants instead of chemical coagulation process [11].

In this process, charged ionic pollution species or others are removed from wastewater due to their reaction with a coagulant metallic ion, having an opposite charge, or with flocs of metallic hydroxides generated within the effluent. When an electrical potential is applied from an external power source, the anode material undergoes an oxidation, while the cathode is subjected to a reduction. The electrochemical reactions with metal M as anode can be as follows [12]:

At the anode:



At the cathode:



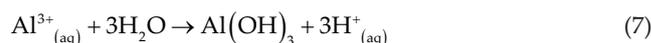
with aq, g, s, Mⁿ⁺, e⁻, n⁺, and n denoting aqueous solution, gas, solid, metal ion in aqueous solution, electron, charge of metal ion, and numerical number, respectively.

Cationic species from the anode metal dissolve into the water according to Eq. (1). These cations react with contaminants, creating metal oxides and hydroxides which precipitate. Furthermore, the productions of oxygen gas at the anode by water electrolysis and that of chlorine gas from chloride ions if they are present in the leachate solution are described by Eqs. (2) and (3), respectively.

Simultaneously, reactions take place at the cathode, producing hydrogen gas from water molecules reduction as shown in Eq. (4), resulting in an ascending motion of hydrogen gas bubbles accompanied by that of flocs, hence facilitating their separation from treated water. Another important cathodic reaction results in the reduction of the

dissolved metal cations to its elementary state according to Eq. (5) and its deposition on the cathode [13].

In the aluminum case, at first, cationic monomeric species, such as Al³⁺ and Al(OH)₂⁺, at low pH, are generated from the dissolution of aluminum anode, which at appropriate pH values are transformed initially into Al(OH)₃ and finally polymerized to Al_n(OH)_{3n} according to the subsequent reactions [14]:



During the EC process and depending on solution pH, monomeric species such as Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂²⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, and Al(OH)₄⁻ and polymeric species such as Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, and Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺ are formed, these complexes act as a coagulant. They are adsorbed on the particles and then neutralize colloidal surface charges, similar to chemical coagulation in conventional water treatment [13].

Generally, the electrochemical processes are influenced by the applied current density, the type of electrode used, the distance between electrodes, the electrolysis time, initial solution pH, and the conductivity [15].

The solution conductivity is an important parameter in electrolysis processes in order to ensure good electrical current passage through the solution [16]. Furthermore, increasing solution electrical conductivity optimizes energy consumption and reduces treatment time [8,16]. In the present case, due to the high leachate conductivity (20 ms cm⁻¹ at 25°C), the addition of an electrolyte was not necessary [17].

The study of the effects of various factors affecting the EC process such as current density, initial pH, electrolysis time and distance between electrodes consisted of maintaining all these factors constant but one of them which could vary. However, this approach required a higher number of experiments, which was time-consuming and did not depict the combined effect of all the considered factors. Moreover, the determination of optimal conditions was not reliable [18]. Hence, the application of factorial experimental design of RSM could be used to determine the minimum number of experiments, in order to have significant results, a statistical model relating dependant and independent variables and the optimal conditions to have the maximum pollutant removal (yield) [19–23].

2. Materials and methods

2.1. Experimental design

Experiments were carried out in a batch laboratory scale reactor as shown in Fig. 1. It was used to test EC leachate treatment efficiency using two aluminum plates (the dimensions of both are 150 × 45 × 2 mm) electrodes.

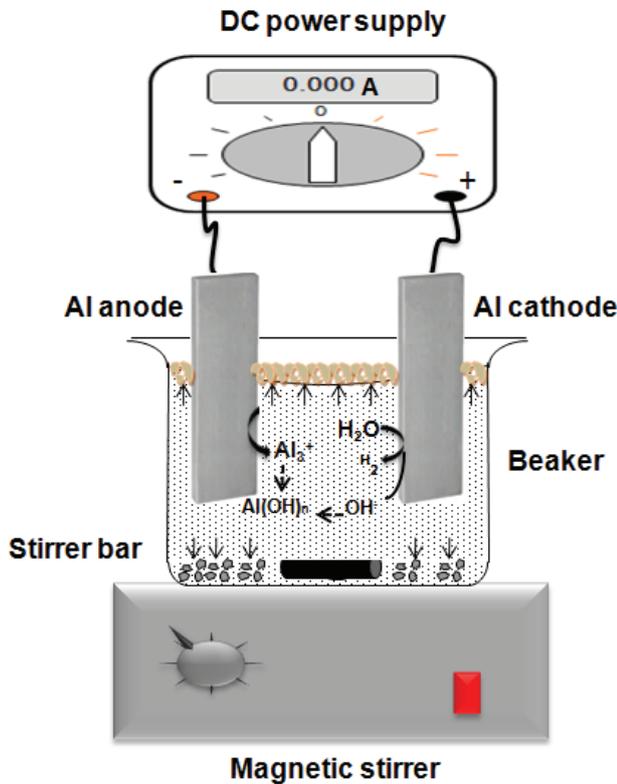


Fig. 1. Electrocoagulation experimental setup with DC power supply, aluminum electrode, and magnetic stirrer.

They were immersed in the batch reactor containing a leachate volume of 500 mL. To obtain uniformity throughout the leachate solution, mixing was carried out using a magnetic stirrer.

A digital D.C. (electrophoresis power supply, EV 202, 0–220 V, 0.0–2.0 A) generator was used to supply electrical current to aluminum electrodes.

To maintain the same experimental conditions, experiments were run under an initial temperature of 25°C. The aluminum electrodes were polished after each experimental use and then rinsed with distilled water before EC experiments.

2.2. Analytical procedures

Leachate samples were obtained from El Haria landfill, receiving Constantine’s municipal solid waste. It is the first leachate stabilization pond, and Table 1 shows its main characteristics.

In this study, all parameters were analyzed according to the standard methods [24]. The COD of leachate samples was determined using digestion reactor “Model WTW thermoreactor CR 3000” and spectrophotometer “Model Jasco V-730.”

The COD removal efficiency was calculated as follows:

$$\text{COD removal (\%)} = \frac{\text{COD}_o - \text{COD}}{\text{COD}_o} \times 100 \tag{9}$$

Table 1
The properties of raw leachate from Constantine Landfill

Analysis	Value
Color	Brownish
Smell	Fecaloide
pH	7.80–8.26
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	5340
Alkalinity (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	570
TN (mg L ⁻¹)	1180
Turbidity (NTU)	830
Chloride (mg L ⁻¹)	1760
Nitrate (mg L ⁻¹)	320
Conductivity (ms cm ⁻¹) at 25°C	20

where COD₀ is the initial COD concentration, COD is the final COD concentration after a treatment duration time *t*.

For each experiment, the initial pH was adjusted using sodium hydroxide or hydrochloric acid within the range of 5–9, measured by a pH meter model Jenway 3505. The conductivity was measured using “WTW universal meter brand,” and turbidity measurements were carried out using “2100P Turbidimeter HACH brand”; total organic carbon (TOC) and TN were measured using the analyzer model “Shimadzu TOC Autosampler ASI-V.”

2.3. Statistical analysis and modeling

The purpose of this study was to assess EC effect on COD removal efficiency from leachate using RSM.

The important factors that affect the EC process are current density (*X*₁), initial pH (*X*₂), electrolysis time (*X*₃), and distance between electrodes (*X*₄) [25].

RSM based on central composite design (CCD) was applied to the present case, in order to optimize EC leachate treatment, consisting of 30 experiments for four variables (*n* = 4) and two levels: low (–) and high (+).

The total number of experiments was determined using the following expression:

$$2^n (2^4 = 16: \text{factor points}) + 2n (8 \text{ axial points}) + 6 (6 \text{ replications center points}) \tag{10}$$

The five different levels used in the codification of the independent variables are represented in Table 2 and are determined according to the following relationship Eq. (11):

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X} \tag{11}$$

where *x*_{*i*}: coded value of the *i*th independent variable; *X*_{*i*}: natural value of the *i*th independent variable; *X*_{*i0*}: natural value of the *i*th independent variable at the center point; Δ*X*: the step change value [22].

The CCD aim was to find a mathematical model which allied the response *Y* (COD removal efficiency) to the

independent variables, factors (X_1, X_2, \dots, X_n) used to optimize the process and to find the optimal operating conditions. The mathematical model should be of a second-order polynomial equation (Eq. (12)) which correlates the dependent and independent variables. Moreover, the application of a statistical experimental design reduces the number of experiments to its optimal level and hence the allocated resources (time, reagents, and experimental work).

$$Y(\% \text{COD removal efficiency}) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \quad (12)$$

To estimate the variable response (% COD removal), the obtained experimental results were treated using MINITAB (16 Minitab Institute, USA) statistical software.

3. Results and discussion

3.1. Experimental design methodology and analysis of variance (ANOVA)

In this study, a CCD was used to determine individual and interactive effects of EC process factors (current density, initial pH and electrolysis time, distance between electrodes) on COD removal efficiency of landfill leachate. The design was studied at five different levels (-2, -1, 0, 1, and +2) for each parameter. Three major steps are involved: carrying out the statistically designed experiments, proposed model coefficients estimation after having realized laboratory experiments, predicting process response, and finally checking the model validity. The coded and noncoded independent variables ranges are represented in Table 2.

The EC experimental results for COD removal and the four-level CCD design matrix are represented in Table 3. It shows the statistical combinations of the independent variables: current density (mA cm^{-2}) (X_1), initial pH (X_2), electrolysis time (min) (X_3), and distance between electrodes (cm) (X_4) with the predicted and experimental COD removal efficiencies (%). It can be noticed that the predicted values were close to the experimental ones.

Fig. 2 represents the plot of the obtained experimental results versus the predicted ones. The data points are closely spread around the first bisectrice indicating a very good fit between the simulated and the experimental results.

Table 2
Range and levels of process factors

Variables	Ranges and levels				
	-2	-1	0	+1	+2
Current density (mA cm^{-2}) (X_1)	13.33	26.66	40	53.33	66.66
Initial pH (X_2)	5	6	7	8	9
electrolysis time (min) (X_3)	30	60	90	120	150
Distance between electrodes (cm) (X_4)	2	2.5	3	3.5	4

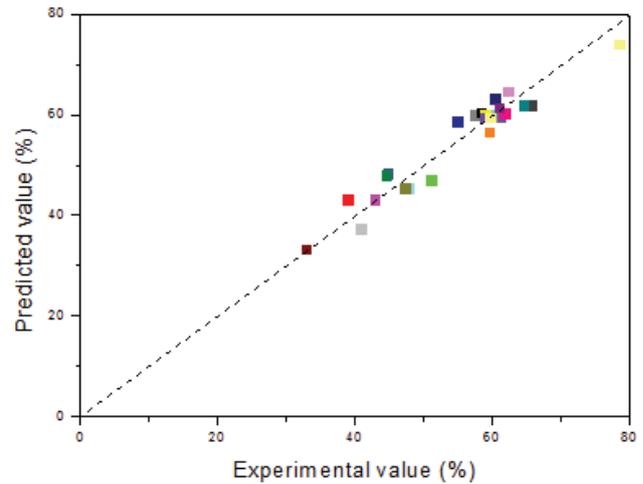


Fig. 2. EC COD removal efficiency of leachate: predicted results versus experimental ones, the dashed line represents the first bisectrice with the data corresponding to the 30 experiments (experimental and predicted) with the correlation coefficient $R^2 = 0.97$.

The model is of the form of a second-order polynomial equation and written as follows (Eq. (13)):

$$Y(\% \text{COD removal efficiency}) = 59.5483 + 4.44963X_1 - 7.04054X_2 + 3.43496X_3 - 0.518875X_4 + 1.34119X_1X_2 + 3.31731X_1X_3 + 3.41469X_2X_3 - 0.552813X_1X_4 + 2.38331X_2X_4 - 3.57731X_3X_4 - 1.30816X_1^2 - 3.04303X_2^2 - 1.13191X_3^2 - 0.473781X_4^2 \quad (13)$$

Table 4 shows the results of the quadratic response surface model analysis of variance (ANOVA). ANOVA is recommended to examine the efficiency and the significance of the model [26]. The variation of the results is due to the variation associated with the model and the one associated with the experimental error, and the significance of the model is proved or not when the variation is compared with the ones associated with residual error [27].

Fisher variation ratio F -value is the ratio between the mean square of the model and of residual error, which is a statistical measure used to see how well the factors represent the variation in the data with respect to its mean. The model is appropriate and good predictor of the experimental results, when the F -value is greater than the tabulated value of F -distribution for a certain number of degrees of freedom in the model at a level of significance α [8,28].

The F -value obtained ($F = 17.35$), being greater than the tabular F -value ($F_{\text{tabular}} = 2.46$ at 95% significance), indicates that the model was significant and represented well the variation of COD removal efficiency.

The coefficient of determination R^2 reveals an acceptable fitting of the second-order equation. The R^2 -value is always located between 0 and 1. The closer R^2 value to 1, the better the model predicts the response [28]. The R^2 -value of 0.94 was obtained (Table 4).

The Student's t -test was involved to determine the significance of the regression coefficient of the parameters.

Table 3
CCD design matrix for the four coded variables with experimental and predicted responses

Exp	Current density (mA cm ⁻²)	Initial pH	Electrolysis time (min)	Distance between electrodes (cm)	COD removal efficiency (%)	
					Experimental	Predicted
1	-1	-1	-1	-1	61.001	59.5957
2	+1	-1	-1	-1	61.757	60.2835
3	-1	+1	-1	-1	32.438	31.2302
4	+1	+1	-1	-1	40.858	37.2828
5	-1	-1	+1	-1	57.436	60.1562
6	+1	-1	+1	-1	78.465	74.1133
7	-1	+1	+1	-1	47.652	45.4495
8	+1	+1	+1	-1	62.279	64.7714
9	-1	-1	-1	+1	65.681	62.0455
10	+1	-1	-1	+1	58.284	60.5222
11	-1	+1	-1	+1	38.838	43.2253
12	+1	+1	-1	+1	50.930	47.0667
13	-1	-1	+1	+1	44.686	48.2968
14	+1	-1	+1	+1	59.978	60.0427
15	-1	+1	+1	+1	42.805	43.1354
16	+1	+1	+1	+1	58.805	60.2460
17	-2	0	0	0	47.269	45.4165
18	+2	0	0	0	60.255	63.2150
19	0	-2	0	0	60.895	61.4573
20	0	+2	0	0	32.750	33.2951
21	0	0	-2	0	44.437	48.1508
22	0	0	+2	0	64.497	61.8906
23	0	0	0	-2	54.743	58.6910
24	0	0	0	+2	59.456	56.6155
25	0	0	0	0	58.883	59.5483
26	0	0	0	0	59.619	59.5483
27	0	0	0	0	59.605	59.5483
28	0	0	0	0	59.830	59.5483
29	0	0	0	0	59.783	59.5483
30	0	0	0	0	59.570	59.5483

Table 4
Analysis of variance (ANOVA) for fit of COD removal efficiency from central composite design

Source of variations	Sum of squares	Degree of freedom	Adjusted mean square	F-value
Regression	2932.36	14	209.45	17.35
Residuals	181.05	15	12.07	
Total	3113.41	29		

$R^2 = 0.9418$, $Adj-R^2 = 0.8876$. F -value = 17.35 $\gg F_{0.05}(14, 15)$ tabular = 2.46

An experimental significance level is calculated from the values known as the Student's coefficient t [29].

The regression coefficients values, standard errors, t -statistics, and significance level p -values are given in Table 5.

To check and confirm the significance of each of the coefficients, it is recommended to use P -values as a tool in

order to understand the mutual interaction patterns among the variables. The larger the Student's t -test and the smaller P -value are, the more significant is the corresponding coefficient [28,30]. If the coefficient probability value (P) was greater than 0.05, it can be concluded that the term did not have a significant effect on the predicted response [31].

From the results in Table 5, it can be deduced that current density (mA cm⁻²) (X_1), initial pH (X_2), and electrolysis time (min) (X_3) have P -values equal to 0.000 which indicates that the terms in the model are significant with 95% confidence level. Otherwise, distance between electrodes (cm) (X_4) had no significant effect since its P -value is equal to 0.476 which is much higher than 0.05. Furthermore, concerning quadratic effects, it can be noticed that the four interactions factors mentioned below are significant compared with others factors.

Current density with electrolysis time (P -value 0.002), initial pH with electrolysis time (P -value 0.001) as well as initial pH with distance between electrodes (P -value 0.015)

Table 5
Estimated regression coefficients and corresponding *t* and significance level

Coefficient	Parameter estimate	Standard error	<i>t</i> -Value	<i>P</i> -Value
a_0	59.5483	1.4183	41.985	0.000
a_1	4.4496	0.7092	6.275	0.000
a_2	-7.0405	0.7092	-9.928	0.000
a_3	3.4350	0.7092	4.844	0.000
a_4	-0.5189	0.7092	-0.732	0.476
a_{11}	-1.3082	0.6634	-1.972	0.067
a_{22}	-3.0430	0.6634	-4.587	0.000
a_{33}	-1.1319	0.6634	-1.706	0.109
a_{44}	-0.4738	0.6634	-0.714	0.486
a_{12}	1.3412	0.8685	1.544	0.143
a_{13}	3.3173	0.8685	3.819	0.002
a_{14}	-0.5528	0.8685	-0.636	0.534
a_{23}	3.4147	0.8685	3.932	0.001
a_{24}	2.3863	0.8685	2.748	0.015
a_{34}	-3.5773	0.8685	-4.119	0.001

$$P_i = \frac{a_i^2}{\sum a_i^2} \times 100 \quad i \neq 100 \quad (14)$$

Hence, the most significant parameters among those presented in Table 5 with low *P*-values are shown as well in the Pareto graphic plot of Fig. 3 which are from most to least significant: initial pH, current density, electrolysis time and the interactions between electrolysis time with distance between electrodes, initial pH and electrolysis time, current density with electrolysis time, and then initial pH and distance between electrodes.

3.2. Variables response surface and contour plots

Finding the optimal operating conditions for the COD removal from leachate by EC process is the main objective of the optimization process.

To estimate the difference between the observed and the predicted response values, residual analysis of the response surface design was used and the major diagnostic plots are represented in Fig. 4. The different plots show a good agreement between the two kinds of responses.

Figs. 5(a)–(d) represent the obtained contour plots of the predicted COD removal efficiency, as developed from the polynomial function model, with the independent variables (X_1 , X_2 , X_3 , and X_4). For each plot, two of the independent variables are kept constant, while the two others can vary.

As shown in Fig. 5, the response surface and contour plots represent the results of the interactions between factors which are more significant in EC COD removal from leachate as well as the effect of these factors on the removal efficiency.

and electrolysis time with distance between electrodes (*P*-value 0.001).

The Pareto analysis calculates the percentage effect (P_i) of each factor from the relationship of Eq. (14) giving more significant information to interpret the results [32].

The Pareto diagram (Fig. 3) confirms the Student's *t*-test by showing the individual and combined effect of factors influencing the COD removal efficiency (%) from leachate.

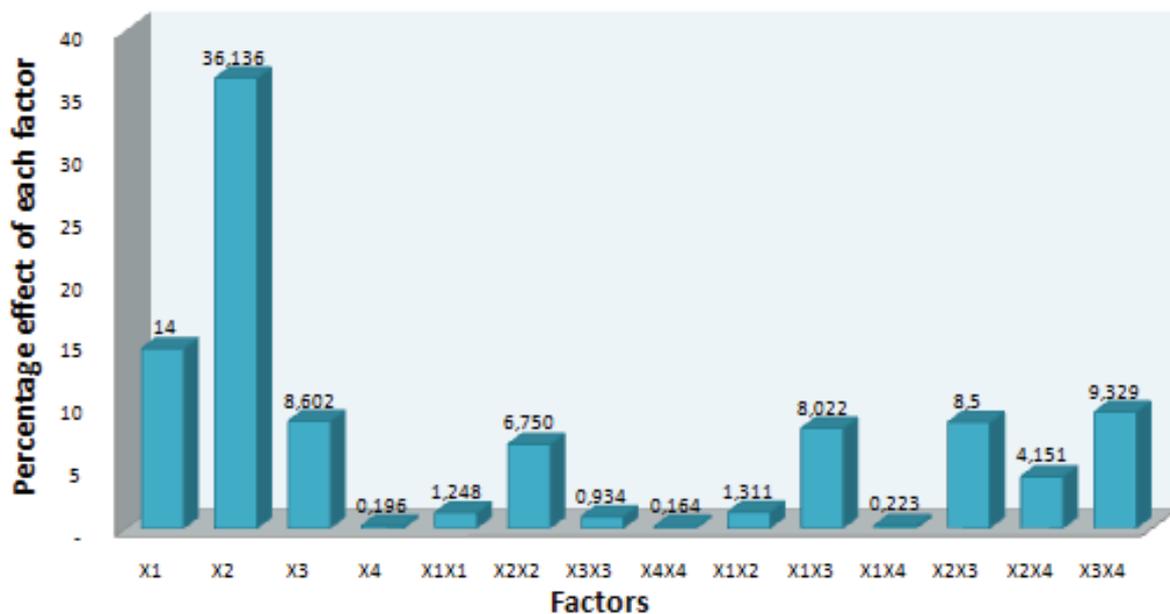


Fig. 3. Pareto graphic analysis (factors: current density (X_1), initial pH (X_2), electrolysis time (min) (X_3), and distance between electrodes (X_4)).

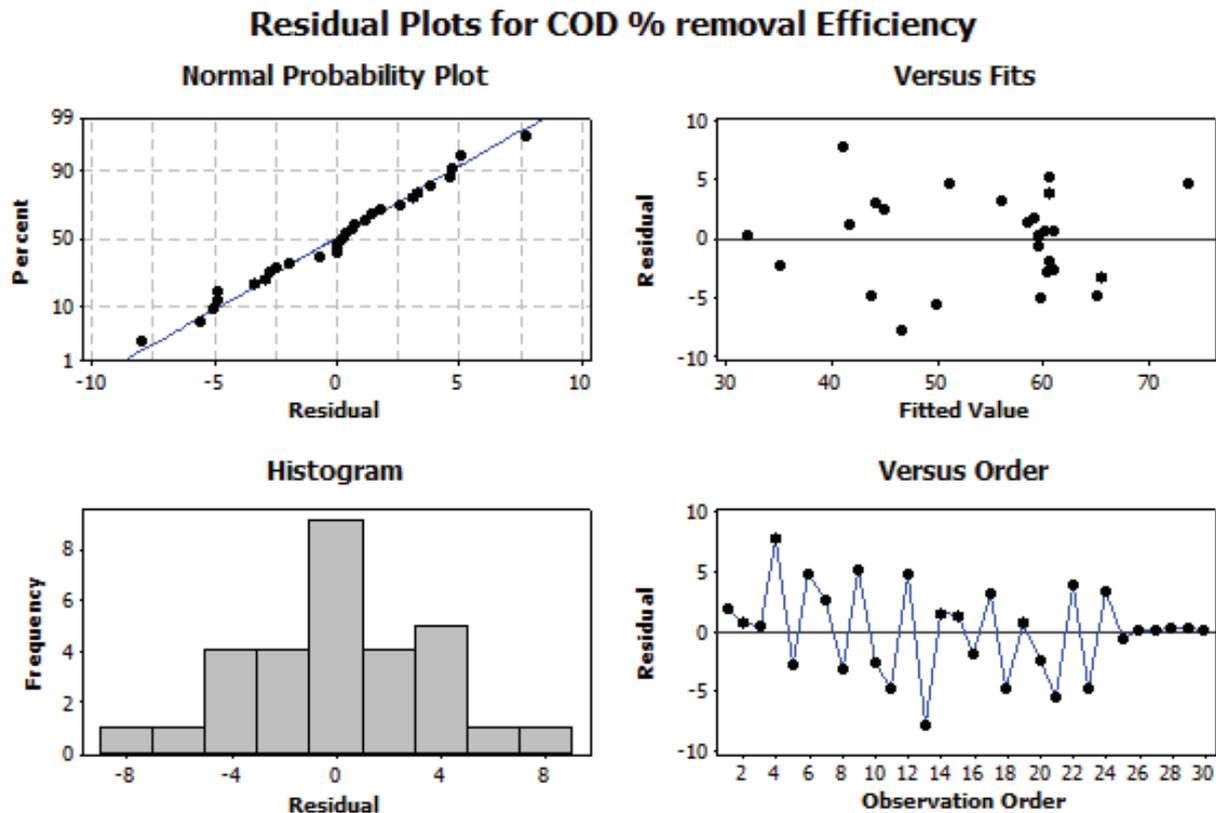


Fig. 4. Residual plots for COD removal efficiency of leachate by electrocoagulation.

The interaction is between (1) current density (mA cm^{-2}) and electrolysis time (min), (2) initial pH and electrolysis time (min), (3) initial pH and distance between electrodes (cm), and (4) electrolysis time (min) and distance between electrodes (cm).

Fig. 5(a) represents the effects of electrolysis time and current density on % COD removal from leachate by EC process for initial pH = 7 and a distance of 3 cm between electrodes.

As can be seen in Fig. 5(a), electrolysis time had a strong positive effect on the % COD removal efficiency when current density was high. In fact, when current density was equal to 66.66 mA cm^{-2} (high), the curve representing the variation of COD removal efficiency increased as electrolysis time increased as well. However, when current density was low 13.33 mA cm^{-2} , it displayed an opposite trend.

As reported in the literature, the most probable reason is that electrolysis time determines anode dissolution rate [1,10]. Furthermore, an increase in current density results in more aluminum dissolution and an increase in bubble generation rate as well [16,34] providing a separation of coagulated leachate pollutants by flotation effect [1]. Indeed, Ilhan et al. [8] and Bouhezila et al. [9] when treating leachate using EC have found that an increase in current density results in a better efficiency of electroflotation, and according to Li et al. as the current density increased, the hydrogen bubbles became denser and smaller in diameter leading to a more efficient flotation [1,35].

Moreover, the EC process using aluminum electrodes results in the release of Al^{3+} cations. However, different species are formed depending on the solution pH and cathodic reduction of water (Eq. (4)) which contributes to the production of hydrogen gas and hydroxide (OH^-) that in turn promotes the formation of aluminum precipitate ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and contributes to the flocculation process by sweeping, whereas hydrogen gas bubbles promote removal by flotation [35] as already mentioned.

The 3 D plot of COD removal efficiency response surface exhibited a set of maximal values that can be represented by an inclined straight line (see Fig. 5(a)), and the removal efficiency was lower on both sides of this straight line. It should be underlined that when the current density increased above the optimal values more coagulant than what is needed was available in solution resulting in a decrease in removal efficiency behaving as in chemical coagulation [16]. However, as electrolysis time increased, the removal efficiency of COD increased as well. Owing to the presence of aluminum precipitates since pH increased with time during EC, aluminum was then present in solution in excess; therefore, sweeping flocculation could contribute to the COD removal. When current density was lower than the optimal values, it was expected, as the electrolysis time was increased, COD removal efficiency increased as more aluminum cations were present in solution. However, an opposite behavior resulted as can be seen in Fig. 5(a) for current density (13.33 mA cm^{-2}) that could be

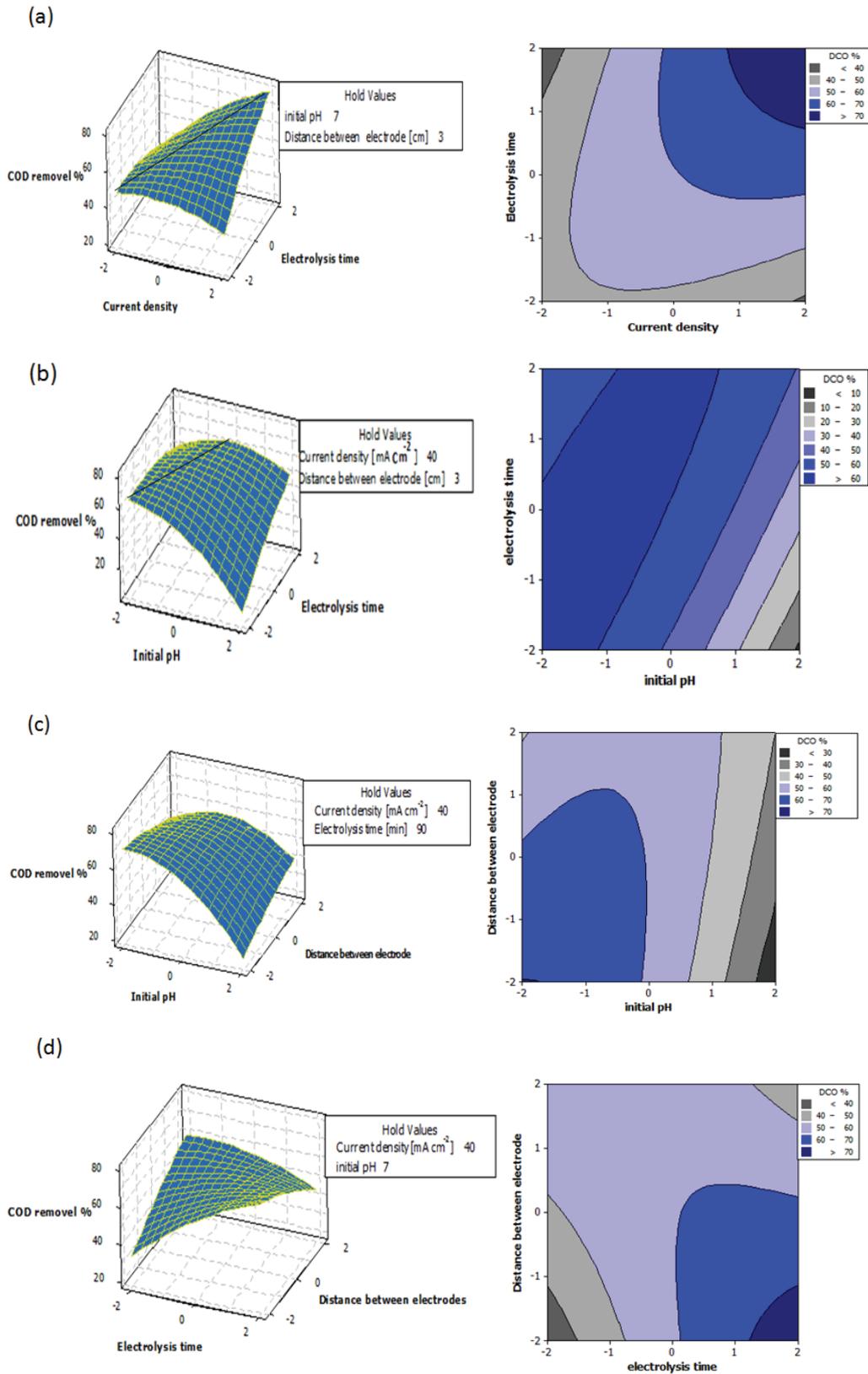


Fig. 5. The response surface and contour plots of % COD removal efficiency from leachate by electrocoagulation as a function of (a) current density (mA cm^{-2}) and electrolysis time (min), (b) initial pH and electrolysis time (min), (c) initial pH and distance between electrodes (cm), and (d) electrolysis time (min) and distance between electrodes (cm).

attributed to an increase in solution pH with time during the EC process [1].

Fig. 5(b) shows the effects of electrolysis time and initial pH on COD removal efficiency for a current density of 40 mA cm^{-2} and a 3 cm distance between electrodes. From the figure, the COD removal efficiency was the highest when both initial pH and electrolysis time were low (pH = 5; time = 30 min). However, if the electrolysis time was increased, while initial pH was kept low (pH = 5), a slight decrease of 10% in COD removal efficiency was noticed contrarily to the case when the pH was kept high (pH = 9) a moderate increase of 30% resulted. Whereas an increase in initial pH, while electrolysis time was kept low (30 min) resulted in a very pronounced decrease of more than 60%, but if electrolysis time was kept high (150 min), the COD variation curve was slightly concave with a maximum at pH = 7; time = 150 min. Furthermore, qualitatively, the maximal removal efficiency seems to be located on a straight line (see Fig. 5(b)).

The pH is an operating factor which strongly influences the performance of an EC process [37,38]. Under the conditions of Fig. 5(b), initial pH seems to have a more pronounced effect on COD removal efficiency than electrolysis time. Indeed, when pH was low (pH = 5), aluminum was under a cationic form $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ and the coagulation process would take place. However, as the initial pH was increased, the cationic form of aluminum started to decrease, while the anionic form $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ increased until it exceeded its cationic form at a pH greater than 6.4 (Fig. 6) [38].

Then, the increase in initial pH resulted in a loss of removal efficiency of more than 40% for an electrolysis time of 30 min. On the other hand, this behavior had been greatly attenuated when the electrolysis time was kept at 150 min, with a displacement of the maximal removal to a pH 7, as the initial pH was increased. This could be explained by the fact that at pH 5 the available cationic aluminum complex was most probably greater than the optimal dose; however, as the initial pH increased the available cationic aluminum complex decreased and the removal efficiency increased until pH 7. Over pH 7, the removal efficiency decreased to 48%. The results suggest that as the electrolysis time increased,

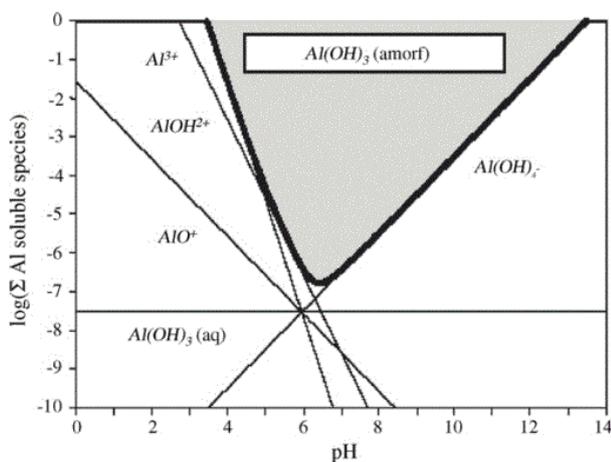


Fig. 6. Diagram of predominance of aluminum species and pH effect.

the effect of initial pH increase was attenuated. In fact, as the electrolysis time increased, more aluminum was present in solution, encouraging, therefore, a sweeping process of the pollution. Moreover, bubbles generation increased as well as electrolysis time increased improving leachate removal [1,11,26,34].

Moreover, the removal efficiency could be kept at its maximum if both initial pH and electrolysis time were increased. When initial pH was high and electrolysis time was low, the COD removal efficiency was at its lowest value.

Fig. 5(c) shows the effects of distance between electrodes and initial pH for a current density of 40 mA cm^{-2} and electrolysis time of 90 min.

The figure shows that COD removal efficiency was highest when both initial pH and distance between electrodes were at their lowest values.

Moreover, when the initial pH was kept at its lowest value of 5 and distance between electrodes was increased from 2 to 4 cm, this resulted in a slight decrease of 10% in COD removal efficiency. Furthermore, when distance between electrodes was kept at its lowest value of 2 cm and initial pH was increased from 5 to 9, the COD removal efficiency decreased sharply. Therefore, pH had a more important effect on the removal efficiency than distance between electrodes.

At high pH (pH = 9), an increase in the distance between electrodes from 2 to 4 cm led to an increase in COD removal efficiency of 10%. However, at low pH (pH = 5), the same distance variations between the electrodes showed a decrease in COD removal efficiency of 10%. These opposite variations of COD removal efficiency are at the two extremes of pH 5 and 9. The changes in the variation of COD removal efficiency took place progressively as the pH was increased from 5 to 9 as shown in the contour plot of Fig. 5(c), when distance between electrodes was high and initial pH varied between 5 and 9, the resulting curve was concave, as shown on both response surface and contour plots of Fig. 5(c).

In fact, initial pH had a strong influence on COD removal efficiency as shown on Pareto graphic analysis of Fig. 3 where its percentage effect was 36.13% whereas it was insignificantly equal to 0.2% for the distance between electrodes variations. However, when the distance between electrodes was increased beyond 4 cm, depending on initial pH, a decrease in removal efficiency took place. Indeed, as the distance between electrodes was increased, the equivalent resistance of the solution volume between the electrodes increased as well leading to an increase in Ohmic losses which in turn inhibited the rate of anodic oxidation which was accompanied with an increase in solution temperature [9]. Therefore, according to the obtained results, the influence of initial pH was determinant for COD removal efficiency.

Depending on contact time, electrode type, and applied electrical power, solution temperature might increase during the EC process [8]. In fact, at a current density of 40 mA cm^{-2} , an increase in distance between electrodes from 2 to 3 cm resulted in a change in temperature from 28°C to 34°C after 90 min of electrolysis time, when using aluminum electrodes on leachate treatment with a conductivity of 20 mS cm^{-1} at 25°C .

Fig. 5(d) shows the effect of distance between electrodes and electrolysis time, for a current density of 40 mA cm^{-2} and an initial pH of 7, on COD removal efficiency. The contour

plot shows that electrolysis time had more effect than distance between electrodes, mainly for low distance between electrodes (2 cm) which is confirmed by Pareto results (electrolysis time = 8.6%, distance between electrodes = 1.9%). Moreover, the optimal line follows the diagonal (4 and 150), whereas the maximum was at 150 min and 2 cm. It should be underlined that the COD removal efficiency decreased from its maximum when distance between electrodes increased; however, an opposite behavior could be noticed when electrolysis time was equal to 30 min resulting in an increase in COD removal efficiency when distance between electrodes increased. Bouhezila et al. observed a 10% variation in COD removal efficiency when distance between electrodes increased from 0.5 to 2.8 cm. A high distance between electrodes resulted in an important energy consumption [9].

3.3. EC leachate COD removal efficiency optimal conditions

Eq. (13) represents the polynomial model describing the experimental results of COD removal efficiency as a function of the four independent variables. Upon optimization, a unique solution was found, when using factorial experimental design (RSM), and the optimized results, ensuring the maximum COD removal efficiency, are as follows: a current density (X_1) of 66.66 mA cm^{-2} , an initial pH (X_2) of 6.62, an electrolysis time (X_3) of 150 min, and a distance between the electrodes (X_4) of 2 cm.

The variation of pH with time, under optimal conditions (initial pH of 6.62), during EC, is represented in Fig. 7. It increased from 6.62 to 7.4 in 5 min of electrolysis and continued to do so until it reached a pH of 9.2 at the end of the experiment.

The initial pH of the effluent as mentioned before plays an important role in EC. In fact, it is the most significant parameter as found in this study (Pareto's plot of Fig. 3).

To check the results of the optimization, experiments were carried out using the obtained values for the optimal conditions.

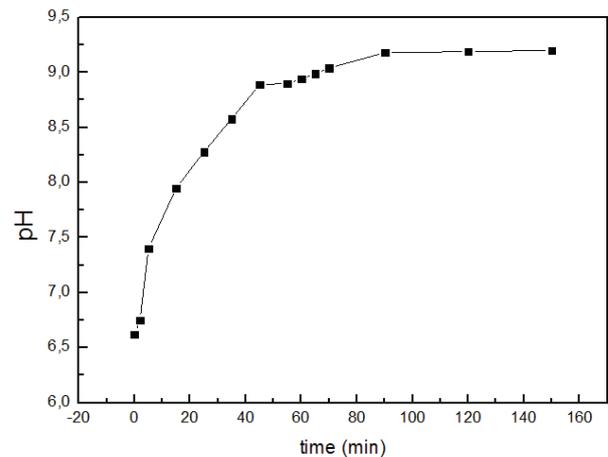


Fig. 7. The influence of initial pH on COD removal efficiency from leachate during electrocoagulation process in the optimal conditions.

The predicted and observed COD removal efficiencies (%) were found to be respectively 80% and 79.8%. These results were in a close agreement, confirming that the RSM could be effectively used to optimize process parameters of leachate treatment by EC using the statistical experimental design.

Moreover, experiments were carried out to check the effectiveness of EC to eliminate TOC, TN and turbidity from leachate under optimal conditions. The results showed an important removal capability of TOC, TN (Fig. 8(a)), and turbidity (Fig. 8(b)) with removal efficiency of 78%, 45.4%, and 99.9%, respectively.

4. Conclusion

Treating leachate by EC, using aluminum electrodes, was carried out in this study, showing its capacity to greatly reduce COD and turbidity. Moreover, the effect of operating

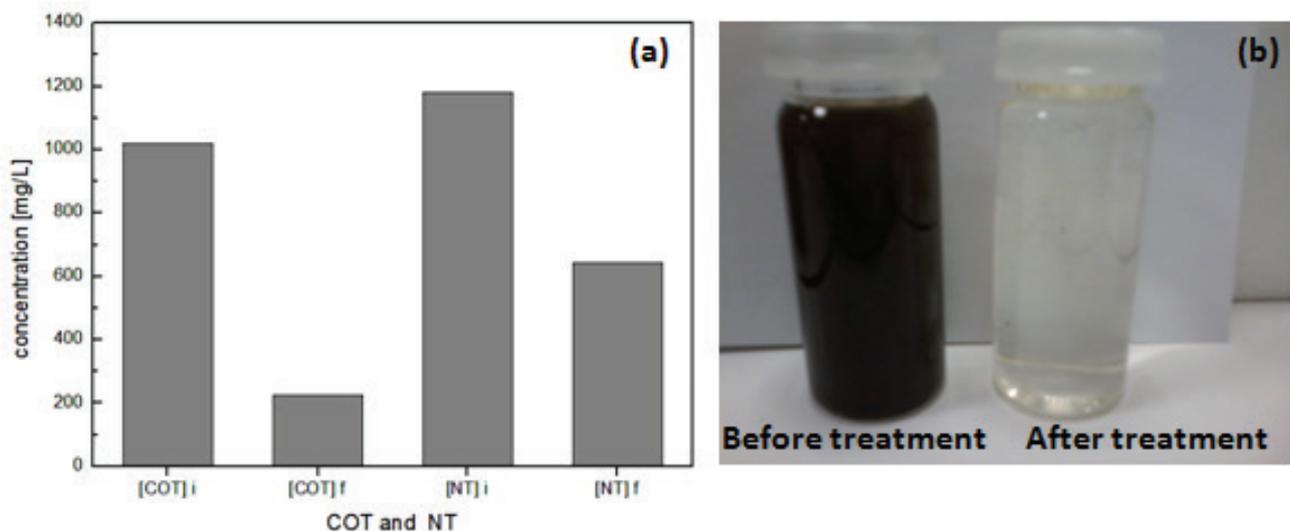


Fig. 8. Effectiveness of electrocoagulation to eliminate: (a) total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), and (b) turbidity.

parameters, such as current density, initial pH, electrolysis time, and distance between the electrodes, on the removal efficiency of COD had been examined covering a wide range of operating conditions.

Statistical optimization method was used in this study and proved to be a powerful tool of optimization in EC process. The experimental data were analyzed using RSM where a four-level of the CCD was applied in the present investigation. The principal objective of RSM was to determine the optimal operational conditions in the treatment of leachate by EC using COD removal efficiency as the response.

The optimized operational parameters found through the application of RSM were for current density (66.66 mA cm^{-2}), initial pH (6.62), electrolysis time (150 min), and distance between the electrodes (2 cm). To confirm these results, experiments were carried out using these same values and the obtained removal efficiency was for COD 79.8% close to the value obtained through RSM (80%) procedure.

The application of RSM classified the operational parameters according to their respective effects on EC and had shown that initial pH was the most determinant one, followed by current density, electrolysis time, and to a less extent by distance between electrodes.

From the results, the optimization using a RSM by a CCD can save time and efforts in estimating optimal conditions.

Acknowledgments

We would like to express our sincere thanks to the staff member of laboratory team (l'équipe CIP de UMR (CNRS 6226) Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France) as well as to the Engineers of the LIPE laboratory, faculté de génie des Procédés (University Salah Boubnider Constantine 3, Algérie).

We would like to acknowledge the contribution of "Direction de l'Environnement de la Wilaya de Constantine, Algérie" for providing permission to collect leachate samples from El Haria landfill.

References

- [1] X. Li, J. Song, J. Guo, Z. Wang, Q. Feng, Landfill leachate treatment using electrocoagulation, *Procedia Environ. Sci.*, 10 (2011) 1159–1164.
- [2] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: review and opportunity, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2008) 468–493.
- [3] I.A. Talalaj, P. Biedka, Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis, *Ecol. Eng.*, 85 (2015) 185–192.
- [4] R. He, X. Wei, B. Tian, Y. Su, Y. Lu, Characterization of a joint recirculation of concentrated leachate and leachate to landfills with a microaerobic bioreactor for leachate treatment, *Waste Manage.*, 46 (2015) 380–388.
- [5] F. Isabel, S. Rui, A.R.B. Enric, Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: evaluation of operational variables, *Appl. Catal., B*, 182 (2015) 161–171.
- [6] L. Xian, L. Xiao-Ming, Y. Qi, Y. Xiu, S. Ting-Ting, Z. Wei, L. Kun, S. Yi-Hu, Z. Guang-Ming, Landfill leachate pretreatment by coagulation – flocculation process using iron-based coagulants: optimization by response surface methodology, *Chem. Eng. J.*, 200–202 (2012) 39–51.
- [7] R.R. Babu, N.S. Bhadrinarayana, K.M.M.S. Begum, N. Anantharaman, Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 42 (2007) 201–206.
- [8] F. Ilhan, U. Kurt, O. Apaydin, M.T. Gonullu, Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 381–389.
- [9] F. Bouhezila, M. Hariti, H. Lounici, N. Mameri, Treatment of the OUED SMAR town land fill leachate by an electrochemical reactor, *Desalination*, 280 (2011) 347–353.
- [10] N.K. Shammam, M.-F. Pouet, A. Grasmick, *Flotation Technology*, L.K. Wang, N.K. Shammam, W.A. ASelke, D.B. Aulenbach, Eds., Flotation Technology, New York, 2010, pp. 199–220.
- [11] E. Bazrafshan, H. Biglari, A.H. Mahvi, Humic acid removal from aqueous environments by electrocoagulation process using iron electrodes, *E-J. Chem.*, 9 (2012) 2453–2461.
- [12] A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, Removal of Cr^{3+} by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 653–661.
- [13] O.T. Can, M. Bayramoglu, M. Kobya, Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2 (2003) 3391–3396.
- [14] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) – science and applications, *J. Hazard. Mater.*, 84 (2001) 29–41.
- [15] O. Dia, P. Drogui, R. Dubé, Le traitement des lixiviats de sites d' enfouissement sanitaires – revue de littérature, *Rev. des Sci. l'eau*, 2017.
- [16] V. Khandegar, A.K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – a review, *J. Environ. Manage.*, 128 (2013) 949–963.
- [17] J. Rosie, I. Shaharin, H. Normala, Electrocoagulation for removal of chemical oxygen demand in sanitary landfill leachate, *Int. J. Environ. Sci.*, 3 (2012) 921–930.
- [18] K. Ravikumar, S. Ramalingam, S. Krishnan, K. Balu, Application of response surface methodology to optimize the process variables for Reactive Red and Acid Brown dye removal using a novel adsorbent, *Dyes Pigm.*, 70 (2006) 18–26.
- [19] M. Elibol, Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium, *Process Biochem.*, 38 (2002) 667–673.
- [20] K. Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, K. Balu, Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent, *Dyes Pigm.*, 72 (2007) 66–74.
- [21] A.R. Khataee, M. Fathinia, S. Aber, M. Zarei, Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO_2 nanoparticles by central composite design: intermediates identification, *J. Hazard. Mater.*, 181 (2010) 886–897.
- [22] C. Il-hyoung, Z. Kyung-duk, Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO_2/UV system: optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes Pigm.*, 75 (2007) 533–543.
- [23] M. Berkani, M. Bouhelassa, M.K. Bouchareb, Implementation of a venturi photocatalytic reactor: optimization of photodecolorization of an industrial azo dye, *Arabian J. Chem.*, (in press).
- [24] E. Rice, R. Baird, A. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., American Public Health Association, Washington, 2012.
- [25] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, *J. Environ. Manage.*, 91 (2010) 918–926.
- [26] M. Zarei, A. Niaei, D. Salari, A. Khataee, Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube – PTFE cathode, *J. Hazard. Mater.*, 173 (2010) 544–551.
- [27] A. Aleboye, N. Daneshvar, M.B. Kasiri, Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chem. Eng. Process.*, 47 (2008) 827–832.
- [28] H. Liu, Y. Chiou, Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO_2 photocatalytic process coupled with

- response surface methodology, *Chem. Eng. J.*, 112 (2005) 173–179.
- [29] 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. Process.*, 44 (2005) 461–470.
- [30] A.I. Khuri, C. John, *Response Surface: Design and Analysis*, Dekker, New York, 1987.
- [31] W. Jiang, J.A. Joens, D.D. Dionysiou, K.E.O. Shea, Optimization of photocatalytic performance of TiO₂ coated glass microspheres using response surface methodology and the application for degradation of dimethyl phthalate, *J. Photochem. Photobiol., A*, 262 (2013) 7–13.
- [32] A. Kesraoui, N. Oturan, N. Bellakhal, Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron, *Appl. Catal., B*, 78 (2008) 334–341.
- [33] H. Jafari, A. Hossein, A. Jonidi, Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 135 (2014) 165–175.
- [34] S.E. Burns, S. Yiacoumi, C. Tsouris, Microbubble generation for environmental separations and industrial, *Sep. Purif. Technol.*, 11 (2008) 221–232.
- [35] P. Drogui, S.K. Brar, H. Benmoussa, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008) 301–310.
- [36] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 19 (2000) 65–76.
- [37] G. Chen, *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 11–41.
- [38] A.E. Yilmaz, R. Boncukcuo, M.M. Kocakerim, A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 475–481.



Nom et Prénom : Amel RABAHI

Titre : Etude de Traitement des Lixiviats de CET par
Electrocoagulation et la Faisabilite de Leurs Biodegradation

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie Pharmaceutique

Résumé

Les centres d'enfouissement technique (CET) sont des unités de stockage des déchets. La percolation de l'eau de pluie à travers les déchets entraîne la production d'un liquide appelé lixiviat. Cet effluent va donc être contaminé par les divers produits, métabolites, et polluants (matière organique, sels minéraux...).

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée, c'est la génération in situ du coagulant par oxydation électrolytique d'électrodes sacrificielles (aluminium ou fer). Dans le but de vérifier l'influence des paramètres opératoires sur le processus d'électrocoagulation, une étude d'élimination des nitrates à partir d'une solution synthétique a été réalisée. L'électrocoagulation a montré son pouvoir de réduire la concentration des nitrates de 90,61 %. Le travail expérimental concernant l'EC a été conçu à travers la méthodologie de surface de réponse (RSM) basée sur le plan central composite (CCD).

Ceci avait permis la détermination des conditions optimales de fonctionnement, et les effets individuels et interactifs des paramètres indépendants (la densité de courant, le pH initial, le temps d'électrolyse et la distance entre électrodes) sur les réponses considérées à savoir ; la DCO et la turbidité. Les résultats d'optimisation ont montré que dans ces conditions optimales: densité du courant de $66,66 \text{ mA cm}^{-2}$, pH initial de 6,62, un temps d'électrolyse de 150 min et une distance entre électrodes de 2 cm, la DCO a été réduite de 5340 à 1078 mg de O_2/L avec un rendement de 79,8 % et la turbidité a été réduite de 830 à 0,83 NUT avec un rendement de 99,9 %.

Une étude comparative pour évaluer la performance de chacune a montré que : Dans les conditions optimales, la CC a donné des rendements d'élimination de 46,67%, 48,75% et 90% pour le carbone organique total, la demande chimique en oxygène et la turbidité respectivement. Par ailleurs l'EC a donné des rendements d'élimination de 78% pour le COT, 79,8% pour la DCO et 99,9% pour la turbidité.

Les performances de traitement des lixiviats issus de CET de Constantine par électrocoagulation sont très satisfaisantes mais l'effluent traité ne réponds pas encore aux normes de rejet dans le milieu récepteur. Un couplage entre électrocoagulation et traitement biologique aérobie semble être une alternative pour arriver à un traitement satisfaisant Pour cela la technique de la respirométrie a été appliqué afin d'étudier l'aptitude à la biodégradabilité des lixiviats bruts et prétraités.

Des tests de biodégradabilité des échantillons des lixiviats prétraités par électrocoagulation à différents temps d'électrolyse ont montré que l'EC peut améliorer le traitement biologique aérobie.

Le prétraitement par EC peut agir, soit en réduisant les charges organiques, soit en hydrolysant ce qui est difficilement biodégradable. Mais aussi il fait augmenter le pH et il peut contaminer l'effluent par une charge minérale supplémentaire, ceci peut nuire à la biodégradation des lixiviats de CET.

Mots clés : élimination de DCO, Traitement des lixiviats, Électrocoagulation, Électrodes en aluminium, Méthodologie de surface de réponse (RSM), coagulation chimique, traitement biologique aérobie, respirométrie.

Directeur de thèse : Dr ARRIS Sihem- Université Constantine 3

Année Universitaire : 2019-2020