

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie
Département d'**Hydraulique**
Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

Melle SADOUD Taous

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER en Hydraulique**

Option : **Hydraulique urbaine**

INTITULE :

**CONTRIBUTION AU CHOIX D'UN PROCÉDE
DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE
RAFFINERIES DE SUCRE EN VUE DE LEUR
REUTILISATION.**

Soutenu le **26/10 /2020** devant le jury composé de :

- Président : **Mr SAKHRAOUI. F**
- Promoteur : **Mr KADJI. B**
- Examinatrice: **Mme BENSLIMANE. M**



Remerciements

*Je tiens avant tout à exprimer ma gratitude et mes remerciements à mon encadreur « **Mr KADJI. B** » pour sa patience, sa disponibilité et ses précieux conseils pour l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.*

*Je tiens également à remercier les membres de jury Mr « **SAKHRAOUI. F** » et Mme « **Benslimane. M** » pour avoir bien voulu être présents pour l'évaluation de ce travail.*



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en guise de remerciement à tous ceux qui m'ont entouré d'affection et de bienveillance.

A mes chers parents que nul n'aurait été possible sans leur amour et leur soutien.

*A mes chers neveux et ma chère nièce : **AXEL AKSIM** et **ARINAS** que j'aime énormément.*

*A ma très chère sœur **Kahina** ainsi que son mari **Merzouk** pour leur soutien inconditionnel et leur précieuse présence à mes côtés.*

*A mes frères bien-aimés qui ont toujours fait de moi leur enfant avant que je sois leur sœur. **Ferhat, Takfarinass, Massinissa** et **Idir***

*A mes chères belles sœurs : **Hanane, Sybil** et **Cylia**.*

*A ma très chère amie, ma sœur de cœur : **Amira**.*

*A la personne qui s'est faite la plus prestigieuse place dans ma vie **Mimen**.*

*A toutes mes amies : **Nabila, Tinhinane, Chahinaz, Dibia, Radia, Sarah, Souad, Kenza, Rabiha** et **Ouiza**.*

Sommaire

CONTRIBUTION AU CHOIX D'UN PROCÉDE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE RAFFINERIES DE SUCRE EN VUE DE LEUR REUTILISATION.

Introduction générale	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX ...	3
I.1 Pollution des eaux résiduaires	3
I.1.1 Définition des eaux usées	3
I.1.2 Origines des eaux usées	3
<i>I.1.2.1 Eaux domestiques</i>	3
<i>I.1.2.2 Effluents agricoles</i>	4
<i>I.1.2.3 Eaux usées industrielles</i>	4
I.1.3 Pollution des eaux	5
I.1.3.1 Types de pollution	5
A. <i>Pollution physique</i>	5
B. <i>Pollution chimique</i>	5
C. <i>Pollution microbiologique</i>	6
I.1.3.2 Conséquences de la pollution	6
A. <i>Conséquences sanitaires</i>	6
B. <i>Conséquences écologiques</i>	6
C. <i>Conséquences sur les activités humaines et loisirs</i>	6
D. <i>Conséquences esthétiques</i>	7
I.1.4 Paramètres d'évaluation de la pollution des eaux	7
I.1.4.1 Paramètres organoleptiques	7
I.1.4.2 Paramètres physico-chimiques	7
I.1.4.3 Paramètres microbiologiques	10
I.1.4.4 Paramètres complémentaires	11
CHAPITRE II : INDUSTRIE SUCRIERE	13
Introduction	13
II.1 Industrie agroalimentaire	13
II.1.1 Industrie sucrière	14

II.1.1.1	<i>Historique</i>	14
II.1.1.2	<i>Procédé d'extraction de sucre de canne</i>	15
II.1.1.3	<i>Raffinage de sucre</i>	16
II.1.2	Utilisation d'eau dans les raffineries	17
II.1.2.1	<i>Définition des eaux de process</i>	17
II.1.2.2	<i>Normes d'utilisation et réglementation</i>	17
II.1.2.3	<i>Effluents de raffineries de sucre</i>	18
II.1.2.4	<i>Risques liés aux rejets de raffineries de sucre</i>	19
II.1.2.5	<i>Normes de rejet</i>	20
CHAPITRE III : TRAITEMENT ET REUTILISATION DES EFFLUENTS DE RAFFINAGE DE SUCRE		23
III.1	Procédés de dépollution	23
III.1.1	Procédés physico-chimiques	24
III.1.1.1	<i>Coagulation-Floculation</i>	24
III.1.1.2	<i>Flottation</i>	26
III.1.1.3	<i>Adsorption</i>	26
III.1.1.4	<i>Filtration</i>	27
III.1.1.5	<i>Séparation membranaire</i>	28
III.1.2	Procédés biologiques	28
III.1.2.1	<i>Traitement aérobie</i>	28
III.1.2.2	<i>Traitements anaérobies</i>	29
III.1.3	Procédés d'oxydation conventionnels	30
III.1.3.1	<i>Décyanuration</i>	31
III.1.3.2	<i>Chloration</i>	31
III.1.3.3	<i>Ozonation</i>	31
III.1.3.4	<i>Peroxydation</i>	32
III.1.4	Procédés électrochimiques	32
III.1.4.1	<i>Electrocoagulation-électro-floculation</i>	32
III.1.4.2	<i>Electro-flottation</i>	34
III.2	Notion de recyclage :	34
CHAPITRE IV : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE		37
Introduction		37
IV.1	Procédés d'Oxydation Avancés	37

IV.1.1 Radicaux hydroxyles	38
<i>IV.1.1.1 Description des radicaux hydroxyles</i>	38
<i>IV.1.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles</i>	39
<i>IV.1.1.3 Avantages des radicaux hydroxyles (OH°)</i>	41
IV.1.2 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	41
IV.1.2.1 Couplage (H₂O₂/Fe²⁺)	41
IV.1.2.2 Couplage (H₂O₂/O₃): Peroxonation	42
IV.1.3 Procédés photo-catalytiques	42
<i>IV.1.3.1 Procédés photo-catalytiques en phase homogène</i>	42
<i>IV.1.3.2 Procédés photo-catalytiques en phase hétérogène</i>	43
IV.1.4 Procédés sono-chimiques	43
IV.1.5 Procédés électrochimiques	43
<i>IV.1.5.1 Oxydation anodique directe</i>	45
<i>IV.1.5.2 Oxydation anodique indirecte</i>	46
<i>IV.1.5.3 Facteurs influençant sur l'électro-oxydation</i>	48
A. <i>Le matériau de l'électrode</i>	48
B. <i>Le potentiel d'hydrogène</i>	49
C. <i>Le courant d'électrolyse</i>	49
D. <i>Le type et la concentration en électrolyte</i>	49
E. <i>la distance entre les électrodes</i>	49
F. <i>La température</i>	49
G. <i>La nature et la concentration en polluants organiques</i>	49
<i>IV.1.5.4 Avantages et inconvénients de l'oxydation électrochimique:</i>	50
CHAPITRE V : EFFICACITE DES TRAITEMENTS ET CHOIX DU PROCEDE.	51
V.1 Efficacité des traitements	51
V.1.1 Traitements physicochimiques conventionnels	52
<i>V.1.1.1 Coagulation-floculation</i>	52
<i>V.1.1.2 Adsorption</i>	53
<i>V.1.1.3 Filtration et séparation membranaire</i>	53
V.1.2 Traitements biologiques	53
<i>V.1.2.1 Traitements aérobies</i>	54
<i>V.1.2.2 Traitement anaérobie</i>	54

V.1.3 Traitements électrochimiques	54
V.1.3.1 Electrocoagulation-Electro-floculation	54
V.1.4 Traitements par POA	55
V.1.4.1 Traitements par procédés chimiques en phase homogène	56
V.1.4.2 Traitement par procédés photo-catalytiques	56
V.1.4.3 Traitement par procédés sono-chimiques	57
V.1.4.4 Oxydation électrochimique	57
V.2 Choix du procédé	59
Conclusion générale	64
Références bibliographiques	65

Liste d'abréviations

°C: Degree Celsius.

µm: micromètre.

nm: nanomètre.

ABR: Anaerobic Baffled Reactor.

BDD: Diamant Dopé au Bore.

CAG: Charbon Actif en Grains.

CAP: Charbon Actif en poudre.

COT: Carbone organique total.

DBO_5 : Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours.

DBO_5/DCO : Taux de biodégradabilité.

IrO_2 : Dioxyde d'Iridium.

M: Matériau de l'électrode.

MES: Matières En Suspension.

MMO: Mixed metal oxide.

MO: Médiateur.

MO/M: couple redox Médiateur/Intermédiaire.

OH° : Radical hydroxyle.

OMS: Organisation Mondiale de Santé.

PbO_2 : Dioxyde de Plomb.

pH: Potentiel Hydrogène.

R: Matière organique.

RO: Matière organique Oxydée.

SBR: Sequencing Batch Reactor.

TDS: Total Dissolved Solid.

Ti: Titane.

TiO_2 : Dioxyde de Titane.

UASB: Lit à boue à flux ascendant.

UV: Ultra-violet.

V/ESH: Volt par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène.

XeF: Fluore de Xenon.

Liste des figures

Figure III.1 : Double douche d'une particule en milieu aqueux.....	25
Figure III.2 : Classification des technologies membranaires suivant leurs tailles de coupure...	28
Figure III.3 Schéma représentatif des types de traitements biologiques.....	30
Figure III.4. Schéma représentatif du cycle d'eau dans les industries agro-alimentaires.....	35
Figure IV.1. Schéma représentant les différents procédés d'oxydation avancée.....	38
Figure IV.2 Schéma représentatif du processus de la conversion électrochimique.....	43
Figure VI.3 Représentation de l'oxydation directe et indirecte des composés.....	44
Figure VI.4 Représentation des deux réactions compétitives de l'oxydation anodique.....	46
Figure V.1 Stratégie de traitement des effluents industriels.....	61

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Tableau comparatif des composants de sucre brun et de sucre blanc.....	15
Tableau II.2 : Valeurs des paramètres physico-chimiques des effluents de la raffinerie Cosumar-Casablanca.....	19
Tableau II.3 : Valeurs limites des polluants des rejets industriels.....	20
Tableau II.4 Valeurs tolérées des polluants dans le cas d'effluents de sucreries.....	21
Tableau IV.1. Classement des oxydants chimiques selon leur potentiel redox..	39
Tableau V.1 : Caractéristiques des effluents utilisés dans l'étude de l'efficacité des différents traitements.....	52

Introduction générale

Il n'est guère étonnant que l'eau soit reconnue comme un enjeu politique et économique pour toute civilisation et pour toute époque. A côté du besoin vital d'une eau potable, l'eau a toujours constitué un élément essentiel pour toute activité humaine, qu'elle soit artisanale, agricole ou industrielle.

Bien qu'abondante elle paraisse, l'eau est une ressource qui devrait être le centre d'intérêt d'études portant sur sa préservation. Dans ce contexte, des efforts considérables se font sentir et ce notamment en législation qui ne visait avant que les eaux destinées à la consommation humaine tandis qu'au fil des années part d'un règlement exigeant que « qui pollue paie » à exiger que « qui pollue dépollue ».

Cette politique met en avant les procédés de traitement et pousse les industriels à chercher des méthodes de traitement adéquates en matière d'efficacité, de temps, d'argent et de facilité d'entretien et toujours plus avancées pour accompagner les exigences de plus en plus sévères en ce qui concerne le rejet de leurs effluents.

Parmi les méthodes très en vogue ces dernières années les procédés électrolytiques qui sont revenus en force et commencent à percer alors que testés, il y a quelques années, ont été jugées très coûteux malgré leur efficacité. Leur intérêt réside surtout dans leur facilité et leur caractère non polluant palliant ainsi aux inconvénients des méthodes chimiques dont le sous-produit une quantité importante de boues actives.

L'industrie agroalimentaire s'inscrit parmi les industries les plus polluantes. Ses effluents sont essentiellement chargés en matières organiques souvent dures à éliminer. Les effluents de raffineries de sucre, par exemple, sont non seulement chargés en matières organiques dissoutes et en suspension, ce sont des effluents colorés contenant des composés aromatiques non biodégradable, ce qui constitue une contrainte supplémentaire dans leur traitement. Cela a ouvert le champ aux méthodes de traitement par oxydations avancées et électrolytiques.

L'émergence du concept du développement durable a fait aussi que les esprits s'ouvrent sur l'importance de la réutilisation des eaux traitées qui est désormais sujet d'actualité et mérite tout l'intérêt des chercheurs en méthodes de traitement des eaux. En vue d'une gestion durable de l'eau, les industriels s'intéressent désormais à son recyclage. Cela soulève un autre défi consistant à atteindre des normes de réutilisation assez exigeantes. Dans ce contexte, s'inscrit

l'objet de notre étude portant sur le traitement des eaux chargées de sucre issues des raffineries par voie électrochimique. L'étude vise à démontrer l'efficacité de l'oxydation électrochimique dans le traitement des eaux et l'élimination de la quasi-totalité du sucre qui y persiste généralement lors du traitement conventionnel.

Pour atteindre l'objectif visé, nous avons opté pour un plan constitué d'une introduction donnant une vue générale sur l'objet de l'étude.

Un premier chapitre traitant des généralités sur la pollution d'eau, ses origines et les paramètres de son évaluation et évoque les eaux usées industrielles.

Un deuxième chapitre donnant une brève description de l'industrie de raffinage de sucre et ses effluents.

Un troisième chapitre faisant l'inventaire des procédés conventionnels (physico-chimiques et biologique) généralement utilisés pour traiter ces effluents, les traitements par oxydation chimique ainsi que les traitements électrochimiques.

Un quatrième chapitre dédié aux traitements par oxydation avancée, contenant une description des différents procédés d'oxydation avancée existants et leurs mécanismes de fonctionnement.

Un cinquième chapitre est finalement conçu en vue de choisir un traitement adéquat et la démonstration de son efficacité pour le traitement des effluents de raffineries de sucre dans l'objectif de les réutiliser.

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux.

Introduction

L'homme puise de la nature ce qu'il lui faut pour sa survie et le développement de sa qualité de vie mais souvent ce développement est accompagné par des impacts indésirables et parfois irréversibles sur notre planète et ses ressources.

La denrée la plus chère dont la vie de tout l'écosystème et l'homme en particulier dépend, l'eau, souffre énormément de l'évolution que connaît le monde dans tous les domaines et ce notamment en industrie qui constitue la façade qui reflète le mieux la détérioration de cette ressource. Non seulement, elle utilise des quantités importantes mais elle génère dangereusement une pollution hydrique des plus fatales. Dans ce premier chapitre, nous serons amenés à définir les eaux usées, leurs origines ainsi que les paramètres d'évaluation de cette dernière.

I.1 Pollution des eaux résiduaires.

I.1.1 Définition des eaux usées.

Lorsque l'homme utilise l'eau, il ne fait pas que la consommer mais il en rejette une partie dans l'environnement. C'est ce que l'on appelle l'eau usée. [1]

Les eaux usées sont donc les eaux rejetées après leur utilisation pour les activités domestiques, industrielles, artisanales ou agricoles et celles déversées à la suite d'événements pluvieux. Ces eaux bien qu'elles soient considérées comme une menace pour l'environnement et la santé humaine, elles représentent une importante composante du cycle de l'eau et peuvent être valorisées par l'extraction de plusieurs substances : eau, énergie, nutriments, matières organiques et autres sous-produits. [2]

I.1.2 Origines des eaux usées.

Les eaux usées regroupent les eaux d'origine urbaine dont les eaux ménagères (eaux de lavage corporel et du linge, lavage des locaux et eaux de cuisine) et les eaux « vannes » chargées de fèces et d'urines qui sont plus ou moins diluées par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. S'ajoutent à cette catégorie les eaux d'origine industrielle et agricole.

I.1.2.1 Eaux domestiques

Les eaux domestiques sont des eaux essentiellement chargées en matières organiques provenant des différents usages domestiques de l'eau et sont réparties en deux classes :

Eaux ménagères : originaires de salles de bain et des cuisines chargées de détergents, graisses, solvants, débris organiques, etc.

Eaux « vannes » : qui constituent un substrat équilibré pour le développement des bactéries, des matières organiques azotées et germes fécaux. [3]

I.1.2.2 Effluents agricoles

Selon les statistiques récentes, la part d'eau utilisée en agriculture est de loin la plus importante devant l'industrie et les besoins domestiques. L'intensification de la production agricole due au développement démographique et à l'augmentation de la demande des industries alimentaires, conditionne largement les consommations en eau. [2]

L'emploi d'engrais de synthèse, d'herbicides, d'insecticides et de fongicides pour la protection des cultures génère une importante pollution atmosphérique et hydrique. La diffusion des nitrates et phosphores qui sont des produits nécessaires pour l'agriculture sont aussi dangereux pour la santé humaine que pour les milieux récepteurs puisqu'ils causent l'eutrophisation de ces derniers.

I.1.2.3 Eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestiques sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets d'usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales et commerciales.

Les caractéristiques des effluents industriels varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. [4]

Selon leur caractère, on distingue trois classes d'eaux :

- A. *Eaux à caractère minéral dominant* : Elles sont généralement issues des carrières, des mines et de l'industrie chimique minérale, etc.
- B. *Eaux à caractère organique dominant* : provenant des usines d'industrie alimentaire.
- C. *Eaux à caractère mixte* : Ces eaux contiennent un ou plusieurs constituants biodégradables mais aussi d'autres composés. Ces effluents peuvent provenir

des raffineries, des usines pétrochimiques, des papeteries, etc. Des effluents de ce genre peuvent contenir des matières organiques azotées ou phosphorées, des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures dissous, des phénols, etc. [3]

I.1.3 Pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération dans un sens défavorable, d'une ou plusieurs caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques de cette eau provoquée par le rejet de produits liquides ou gazeux. [5] Cette altération rend son utilisation douteuse et/ou perturbe l'écosystème; elle peut concerner les eaux superficielles et/ou les eaux souterraines ayant pour origine principale l'activité humaine. [6]

I.1.3.1 Types de pollution

Les eaux usées industrielles peuvent contenir différents polluants qui varient selon le type de l'industrie. En général, on distingue trois types de pollution :

A. Pollution physique

Celle-ci englobe les matières en suspension soit inertes qui proviennent de l'exploitation de minéraux ou de minerais qui nécessitent un traitement physique ou fermentescibles provenant des eaux usées domestiques et urbaines ou eaux industrielles (alimentaire, textile, etc.) qui nécessitent un traitement biologique pour pallier à un développement microbien intense. En seconde position, il y a les eaux de réfrigération ou de refroidissement qui ne sont pas souillées mais chargées de calories (pollution thermique) et enfin les rejets pouvant entraîner une nuisance radioactive. [5]

B. Pollution chimique

Il est impossible d'affirmer qu'une substance chimique est inoffensive puisque nous ignorons ses interactions avec d'autres corps et l'action de ses produits de dégradation. [5]

La présence de toute substance chimique dans les eaux peut donc être à l'origine d'un déséquilibre de l'écosystème ou avoir des percussions sur la santé humaine. La pollution chimique peut provenir de différentes sources. On distingue deux types de pollution : La pollution chimique minérale provenant de la dissolution des sels, des acides et des bases ainsi que la corrosion des métaux ; La pollution chimique organique qui peut prendre plusieurs formes telles que la forte concentration en hydrocarbures, huiles et graisses, pesticides, phénols et détergents.

C. Pollution microbiologique

Les rejets urbains et industriels favorisent généralement la prolifération de microorganismes qui sont bien entendu utiles dans le processus d'autoépuration mais dont la plupart sont pathogènes tels les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons. De ces microorganismes, les bactéries font le plus parler de leurs nuisances du fait qu'elles provoquent plusieurs maladies à transmission hydrique dont : le choléra, la fièvre typhoïde, etc. [7]

I.1.3.2 Conséquences de la pollution

La pollution a des impacts néfastes sur plusieurs niveaux. Ces impacts sont présentés en cinq classes selon le contexte d'effet comme suit :

A. Conséquences sanitaires

Le risque sanitaire peut provenir de la contamination directe des eaux potables par des microorganismes pathogènes ou des substances toxiques, ce qui est de moins en moins probable de nos jours. Il peut également résulter de la consommation d'organismes et végétaux aquatiques qui au fil de la chaîne alimentaire a accumulé des substances toxiques non ou difficilement biodégradables. [8]

B. Conséquences écologiques

La pollution conduit à une modification des caractéristiques des milieux aquatiques : salinité, acidité, température de l'eau, et peut ainsi induire à l'intoxication des organismes aquatiques.

L'apport d'une forte charge organique à un milieu peut à son tour provoquer une hypoxie voire une anoxie de ce dernier qui survient parallèlement avec la consommation de ces substances par les micro-organismes. Cela affecte la faune et la flore aquatique et l'équilibre de tout l'écosystème en cassant sa biodiversité. D'autres paramètres peuvent aussi être à l'origine de ce déséquilibre dont l'élévation des températures, les rejets d'eau non oxygénée et l'eutrophisation due à l'apport excessif de nutriments azotés ou phosphorés.

C. Conséquences sur les activités humaines et loisirs

Les rejets pollués détériorent la qualité des eaux de surfaces qui peuvent ensuite servir pour l'irrigation sans traitement préalable et ainsi provoquer une pollution des sols et une dégradation du secteur agricole. Ceci peut aussi engendrer l'enfreinte du développement industriel

vue que ce secteur est non seulement très gourmand en eau mais exige une très bonne qualité d'eau.

Les loisirs tels que la baignade et la pêche finissent par être interdits ou juste désagréables en cas de pollution d'un milieu aquatique, de prolifération d'algues ou détection de substances toxiques.

D. Conséquences esthétiques

Du point de vue esthétique, la pollution pèse vraiment sur l'œil. Mis à part les déchets flottants et la turbidité de l'eau, les odeurs moisis forment l'aspect le plus perceptible et le plus gênant de la pollution.

I.1.4 Paramètres d'évaluation de la pollution des eaux

I.1.4.1 Paramètres organoleptiques

Il est utile de signaler que jusqu'au début du XX^e siècle, les critères d'appréciation de la qualité d'une eau étaient essentiellement basés sur le sens : l'eau devait être limpide, agréable au goût et dépourvue d'odeurs désagréables. [9] A partir de là, on définit les paramètres de pollution organoleptiques étant :

A. La couleur

La coloration de l'eau est un indicateur de présence d'éléments organiques ou minéraux dissous ou de substances minérales telles que le fer ferrique précipité à l'état d'hydroxydes colloïdaux ou le fer ferreux lié à des complexes organiques et de divers colloïdes. Il n'existe néanmoins aucun lien entre la couleur et la concentration en matières organiques. Ce paramètre est mesuré par comparaison à une solution de référence. [10]

B. L'odeur

Il est connu que la décomposition de matières organiques conduit à l'émission d'une odeur désagréable. Les eaux usées se caractérisent par une odeur moisie.

I.1.4.2 Paramètres physico-chimiques

A. Température

L'élévation de la température dépend du mode d'utilisation de l'eau avant son rejet et surtout le parcours de l'eau avant l'exutoire ou la station d'épuration. [3] Elle agit sur la densité, la viscosité, la solubilité des gaz dans l'eau, la dissociation des sels dissous de même que sur les

réactions chimiques et biochimiques et le développement et la croissance des organismes vivants dans l'eau en particulier les micro-organismes.

En effet, chaque espèce a un préférendum thermique. Des augmentations de températures, comme elles peuvent tuer des espèces favoriser le développement d'autres. Tandis que les baisses de température ralentissent ou freinent la plupart des réactions chimiques. [3]

B. Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est un paramètre fondamental des caractéristiques des eaux résiduaires. Il exerce une influence sur les équilibres entre les autres composés du milieu (azote ammoniacal, sulfure de sodium, acide cyanhydrique, etc. Ceci s'explique par le fait que leur toxicité varie selon qu'ils soient ionisés ou pas. [3]

Des modifications du pH des eaux des milieux récepteurs peuvent être fatales. Il est défini qu'un Ph compris entre 5 et 9 permet un développement quasi-normal de la faune et de la flore aquatique tandis que la reproduction des poissons nécessite un pH compris entre 6.5 et 8.5. [10]

C. Matières en suspension (M.E.S)

Les matières en suspension sont les particules minérales et organiques et matières volatiles contenues dans une eau responsables de sa turbidité.

On distingue deux sortes de M.E.S selon leurs propriétés physiques :

- **Matières décantables** : Ce sont les M.E.S qui se remettent en repos dans un délai de 2 heures. Elles sont mesurées par lecture directe du volume occupé au fond d'un cône de décantation et ses valeurs sont données en cm^3/l .
- **Matières colloïdales** : qui représentent la différence entre les M.E.S totales et les matières décantables.

D. Oxygène dissous

L'oxygène est un excellent indicateur de la qualité d'une eau car c'est l'un des paramètres les plus sensibles à la pollution car il est consommé par les microorganismes pour décomposer la matière organique donc sa réduction est à la fois signe de la présence d'une charge organique importante et la présence de microorganismes.

E. Demande chimique en oxygène (D.C.O)

Elle désigne la quantité d'oxygène consommée par les matières chimiquement oxydables contenues dans l'eau. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également des sels minéraux oxydables (sulfures, chlorure, etc.)

La détermination de ce paramètre se fait par ajout de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_2$) en milieu acide sulfurique porté à ébullition pendant deux heures en présence d'ions (Ag^+) et (Hg^+) permettant de complexer les ions de chlorures. A partir de la quantité de bichromate utilisée, on détermine théoriquement la quantité équivalente d'oxygène qui aurait réalisé la même oxydation. [3]

Il est aussi possible d'utiliser le permanganate de potassium mais cette méthode est réservée aux eaux peu polluées.

F. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Elle représente la quantité de matières organiques biodégradables et mesurée à l'obscurité à 20°C pendant 5 jours. Ce paramètre mesure l'effet des transformations biochimiques relatives à la plus grande partie des composés carbonés et ne prend pas en compte la nitrification (on l'exprime en mg/l d'oxygène consommé).

Sa valeur est déterminé par d'une dilution de l'échantillon à étudier avec une eau comportant un ensemencement en micro-organismes et préalablement saturée en oxygène dissous. [10]

G. Ratio DBO₅/DCO

Ce rapport sert à vérifier si les eaux usées rejetées sont biodégradables ou pas. Une valeur de 1 de ce rapport signifie que toute la matière organique est biodégradable tandis que si la valeur est inférieure à 1 une partie de la matière organique n'est pas biodégradable.

Un autre rapport est défini selon ce principe, le rapport DCO/DBO₅ qui sert à son tour à déterminer si l'eau à traiter a un caractère biodégradable ou pas.

- Si $(DCO/DBO_5) < 2$, les eaux usées sont considérées biodégradables
- Si $(DCO/DBO_5) > 5$, les eaux usées sont d'une biodégradabilité limitée.

H. Conductivité électrique

La conductivité donne une indication sur le taux de minéralisation d'une eau.

I.1.4.3 Paramètres microbiologiques

L'analyse bactériologique est d'une grande importance. L'utilisation d'une eau pour un quelconque usage peut être empêchée par la présence ou le comportement de certains micro-organismes, il est donc nécessaire de les rechercher et de les énumérer.

A. Germes aérobies revivifiables

La connaissance de la présence et le nombre de germes aérobies revivifiables ou non pathogènes dans les conditions normales de culture est indispensable car bien que ces germes n'aient pas d'effet direct, ils peuvent générer des problèmes sous des conditions spécifiques.

B. Germes indicateurs de contamination fécale

- a. *Coliformes totaux* : Cette gamme regroupe plusieurs espèces bactériennes de la famille des Entérobactéries qui sont aérobies et anaérobies facultatives. Leur dénombrement permet de déceler le niveau de pollution organique dans une eau.
- b. *Coliformes fécaux ou thermo-tolérants* : Ces bactéries également aérobies et anaérobies facultatives en forme de bâtonnets, sont appelées thermo-tolérants en raison de leur capacité à croître à une température plus élevée que 35°C arrivant à 44.5°C. De cette catégorie on distingue les E.Coli.
- c. *Streptocoques fécaux* : Les espèces constituant sont essentiellement *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Enterococcus bovis* et *Enterococcus equinus*. Ce sont des bactéries originaires des intestins humains ou animaux qui indiquent une contamination fécale de l'eau qui pourrait englober des bactéries pathogènes. Elles se caractérisent par leur longue survie dans l'eau.
- d. *Anaérobies sulfite-réducteurs (ASR)* : Ce sont des catégories qui se chargent de la réduction du sulfite de sodium (Na_2SO_3) en sulfures qui en présence d'ions de fer produisent du sulfure de fer (FeS) qui donne une couleur noire aux eaux qui la contiennent.

C. Micro-organismes pathogènes.

D. Levures.

E. Antibiogramme. [11]

1.1.4.4 Paramètres complémentaires

A. Phosphore

Le phosphore est un nutriment important qui peut se trouver sous différentes formes oxydées. Il représente un élément biogène indispensable à la croissance des algues mais son excès peut conduire à l'eutrophisation du milieu.

B. Composés azotés

L'azote est un élément indispensable à l'édification de la cellule vivante. Il est utilisé comme indicateur majeur de la pollution organique. Il se présente sous deux formes : organique (protéines, acides aminés, etc.) et minérale (ammonium, nitrates, nitrites, etc.)

L'azote sous forme minérale peut se présenter dans l'eau de différentes manières :

- *Les nitrates* : qui sont peu toxiques pour le milieu aquatique mais induit son eutrophisation.
- *Les nitrites* : qui peuvent à leur tour se présenter sous forme ionisée NO_2^- ou non ionisée en acide nitreux (HNO_2) qui est plus toxique pour les organismes vivants même en faibles concentrations.
- *L'azote ammoniacal* : qui peut se présenter sous la forme ionisée et moins néfaste (NH_4^+) et la forme hydratée et toxique (NH_3) qui présente le danger de limiter les échanges entre le sang et le milieu externe. [3]

Il est vrai que la consommation en oxygène induite par cet élément suite à la minéralisation de l'azote ammoniacal par les bactéries nitrifiantes n'est prise en considération ni dans l'expression de la demande biochimique en oxygène DBO_5 , ni dans celle de la demande chimique en oxygène DCO mais elle demeure d'une grande importance car l'oxydation de 1mg d'azote ammoniacal en nitrates s'accompagne par une consommation de 4.5 mg de dioxygène (O_2). C'est pour cette raison que des rejets chargés en azote conduisent à une asphyxie du milieu aquatique.

C. Chlorures

Anions inorganiques contenues en concentrations variables dans les eaux naturelles généralement sous formes de sels mais dans les eaux usées, nous pouvons trouver des concentrations élevées qui affectent la faune et la flore. En effet les eaux chargées en chlorures causent des dépôts de sels néfastes en agriculture. Elles sont également agressives et nécessitent d'être traitées. [3]

D. Sulfates

A côté des mêmes inconvénients qu'ont les chlorures, les sulfates se font transformer par les bactéries sulfato-réduction en sulfures. Cette réaction s'accompagne par le dégagement de gaz sulfureux à l'odeur moisie d'un œuf pourri aboutissant ainsi un milieu aquatique malodorant. [3] En présence d'ions de fer, se produit à base du sulfure, le sulfure de fer FeS qui est de couleur noire. [11]

Conclusion

La pollution des eaux affecte la vie humaine, l'équilibre de l'écosystème et la planète toute entière. Une démarche doit être entreprise afin de faire face à ce phénomène que ce soit en le prévenant ou en limitant ses impacts dévastateurs.

Pour ce, une bonne connaissance des pollutions existantes, de leurs impacts et les raisons les induisant s'avère nécessaire. Cette connaissance est possible à travers l'évaluation des différents paramètres de pollution définis dans ce chapitre.

Chapitre II : Industrie sucrière

Introduction

La course à conquérir le consommateur et le satisfaire se traduit par un rythme de production de plus en plus intense. L'industrie agroalimentaire et celle de l'industrie sucrière en particulier constitue un secteur économiquement dominant dans plusieurs pays. Ce secteur, en parallèle à un rythme de production dense, consomme des quantités importantes d'énergie et d'eau. Cette consommation induit naturellement des quantités importantes d'eaux résiduaires dont les propriétés sont nocives au milieu récepteur.

Ce chapitre est dédié à l'industrie de raffinage de sucre et ses effluents.

II.1 Industrie agroalimentaire

Par définition, est l'ensemble des entreprises qui participent à la transformation, à l'élaboration et au conditionnement des produits d'origine essentiellement agricole en vue d'une consommation alimentaire humaine ou animale. [12]

Le secteur de l'agroalimentaire regroupe donc toutes les entreprises qui fabriquent et commercialisent les produits alimentaires et dans une certaine mesure, les équipements qui fournissent le matériel utilisé pour la fabrication de ces produits.

On distingue huit filières de transformation :

1. Filières de transformation des conserves, des surgelés et des plats cuisinés.
2. Filières de transformations des produits à base de céréales.
3. Filières de transformation des corps gras.
4. Filières de transformation sucrière.
5. Filières de transformation des produits carnés.
6. Industrie de fabrication des boissons.
7. Filières de transformation des autres produits alimentaires (chocolaterie, confiserie, etc.)
8. Filières de transformation des produits laitiers. [13]

Sur le plan économique, l'IAA est la deuxième industrie du pays après les hydrocarbures et réalise 40% du chiffre d'affaire de l'industrie nationale. [14]

II.1.1 Industrie sucrière

II.1.1.1 Historique

Le sucre, ce nutriment de la famille des glucides est indispensable à notre organisme, auquel il procure l'énergie nécessaire pour son fonctionnement.

Connu depuis l'antiquité, il a parcouru un long chemin pour arriver à ce qu'il en est aujourd'hui pour la consommation humaine. D'abord, réservé aux usages médicaux et aux cours royales et princières. Sa vulgarisation fut possible avec la découverte de la betterave sucrière vers le XVIII^{ème} siècle, ce qui est loin d'être le cas au moyen âge quand le sucre n'était extrait que de la canne à sucre.

Cette plante déjà connue depuis l'antiquité, que mâchaient les gens pour en extraire sa douceur est d'origine tropicale humide fut apportée à l'extrême Orient, traversa la péninsule indienne, la Perse, la Mésopotamie avant de s'implanter autour de la méditerranée puis passer aux îles atlantiques et aux Amériques. [15]

Vers 6000 av J.C, les Indiens furent les premiers à cristalliser le sucre après le broyage du roseau sucré et son bouillage pour obtenir le jus qui va ensuite cristalliser mais des indices remontent l'origine botanique de cette plante au « Saccharum robustum » de la nouvelle Guinée datant de plus de 12000 ans. En effet les peuples indigènes de cette région consommaient le jus sucré renfermé dans ses tiges. L'occident, de son côté, n'a connu l'existence de la canne à sucre qu'en 325 av J.C par l'amiral d'Alexandre le Grand.

La production du sucre sous forme solide a vu le jour durant le premier siècle après J.C et fut transporté vers l'empire romain et la Grèce. Au V^{ème} siècle, les perses étaient les maîtres de l'art du sucre, ils savaient déjà le raffiner et disposaient de procédés de fabrication avancés. Ils les transmirent ensuite aux arabes lors de leur invasion deux siècles plus tard. [16]

De nos jours 80% du sucre produit provient de la canne à sucre et seulement 20% est le produit de la betterave sucrière. [17] La culture de la canne demande un sol assez riche et bien irrigué et un climat assez chaud et ensoleillé ce qui la rend impossible dans certains pays dont l'Algérie. La canne est aujourd'hui cultivée dans plus de 100 pays dont le premier producteur (le Brésil).

II.1.1.2 Procédé d'extraction de sucre de canne

Si simple nous paraît-il, un simple morceau de sucre est le résultat d'un processus complexe. Comme il a été souligné auparavant, le sucre provient principalement de deux plantes distinctes : la canne à sucre et la betterave sucrière. Le procédé d'extraction du sucre des deux plantes est presque le même.

Une fois coupée la canne se détériore et perd son sucre rapidement ce qui exige son transport immédiat aux sucrières qui se trouvent généralement à proximité des champs. Arrivée au moulin la canne passe par trois moulins montés en triangles pour l'obtention du « vesou », qui est un liquide qui contient 92 à 96% du saccharose total de la canne et la bagasse qui sert de combustible à la chaudière qui alimente l'usine. Ce vesou contient 80 à 85% d'eau et seulement 10 à 18% de saccharose, le reste sont des impuretés (sucres réducteurs, composés organiques et composés inorganiques). L'épuration de ce dernier s'avère donc nécessaire par tamisage pour enlever les particules ligneuses puis par chauffage et par chaulage (ajout de chaux) pour enfin porter le vesou à ébullition afin de le débarrasser des boues noirs dans un clarificateur.

Ainsi, le jus clair est chauffé par la suite à différentes températures pour évaporer l'eau et extraire le sirop qui à son tour chauffé à 55°C et à pression réduite aboutira à l'obtention de la masse cuite (cristaux de sucre et liqueur-mère).

Afin de séparer les cristaux du liquide, la masse cuite passe par des centrifugeuses. Son malaxage et turbinage conduit à en extraire du sucre brut (sucre roux ou cassonade) par trois jets consécutifs qu'on consomme tel quel ou expédié dans des raffineries pour le transformer en sucre blanc.

Le tableau suivant décrit la composition du sucre brut et la composition du sucre blanc raffiné. [16]

Tableau II.1 : Tableau comparatif des composants de sucre brun et de sucre blanc

Composant	Sucre brun	Sucre blanc
Calories	377	387
Eau	1.77	0.02
Hydrates de carbone	97.33	99.98
Calcium	85	1
Composant	Sucre brun	Sucre blanc
Cuivre	0.298	0

Tableau (suite-fin) : Tableau comparatif des composants de sucre brun et de sucre blanc.

Composant	Sucre brun	Sucre blanc
Fer	1.91	0.01
Magnésium	29	0
Manganèse	0.32	0
Phosphore	22	0
Potassium	346	2
Sélénium	1.2	0.60
Sodium	39	0
Zinc	0.18	0
Vitamine B1	0.008	0
Vitamine B2	0.007	0.19
Vitamine B3	0.082	0
Vitamine B5	0.111	0
Vitamine B6	0.026	0

II.1.1.3 Raffinage de sucre

Le raffinage du sucre est une industrie complémentaire de la sucrerie, son principe repose sur l'élimination des impuretés de type sels minéraux, matières organiques, par refonte, addition de chaux et de CO_2 , filtration et recristallisation. [16]

Ce procédé se fait en quatre phases principales :

A. *Affinage* : qui se fait à son tour en deux étapes :

Empattage : le sucre brut est imprégné dans un sirop chaud saturé à concentration suffisante à l'aide d'un malaxeur. Cela favorisera la dissolution de la couche superficielle qui est la plus impure.

Turbinage : La masse-cuite ou la masse pâteuse obtenue est centrifugée pour séparer la mélasse résiduelle des cristaux qui sont retenus dans les paniers des centrifugeuses. Le sucre obtenu à la fin de cette phase est un sucre d'affinage.

B. *Clarification*

Refonte : le sucre d'affinage est dissous dans une eau chaude très pure pour former un sirop-trouble.

Carbonatation : par addition de chaux pour l'alcalinisation du sirop-trouble.

Filtration : les impuretés solidifiées sont ensuite séparés par flottation et filtration.

C. Décoloration

La décoloration du sirop se fait en deux étapes :

- Le sirop passe d'abord par du charbon actif ou noir animal.
- Le sirop passe par la suite par des résines de décoloration pour aboutir enfin à un sirop aussi limpide que l'eau.

D. Cristallisation, malaxage, turbinage et séchage :

Dans des chaudières, à 70°C, l'eau est évaporée et le sucre est cristallisé en 4 à 5 jets.

II.1.2 Utilisation d'eau dans les raffineries

II.1.2.1 Définition des eaux de process

On appelle « eaux de process » les eaux alimentant un process de fabrication. Il s'agit d'eau plus ou moins pure avec, dans certains cas, l'adjonction de réactif. Ces eaux peuvent être utilisées dans différentes application :

- Eau de refroidissement.
- Eau de nettoyage.
- Eau de coupe.
- Composant d'un médicament
- Bain de dégraissage.
- Irrigation
- Œnologie.
- Fabrication de sodas. [18]

II.1.2.2 Normes d'utilisation et réglementation

Dans l'industrie agroalimentaire, l'eau est une matière première incontournable car elle est partout dans le procédé de fabrication, que ce soit :

- Dans les matières premières.
- Dans les systèmes de refroidissement
- Dans le process (lavage, nettoyage, désinfection, etc.)
- Dans les installations sanitaires.

Ces eaux susceptibles d'être en contact avec les denrées alimentaires peuvent constituer de vrais porteurs de dangers chimiques et microbiologiques provenant soit de la ressource elle-même, de la chaîne de traitement, des ouvrages de stockages ou d'une contamination lors de la distribution au sein de l'entreprise et pour ce, elles obéissent à des normes de qualité sévères en guise de protection de la salubrité des aliments à produire.

Il est donc indispensable d'utiliser une eau qualifiée d'EDCH (Eau Destinée à la Consommation Humaine) qui, en France par exemple, selon l'article R. 1321-2 du CSP « *ne doit pas contenir un nombre ou une concentration de micro-organismes, des parasites ou de toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé des personnes* ». Une eau, autre que les eaux destinées à la consommation humaine, est également admissible en industrie agroalimentaire à condition qu'elle soit propre que « *les autorités nationales compétentes établissent que la qualité de cette eau ne peut affecter la salubrité de la denrée alimentaire finale* » selon la directive la Directive n° 98/83/CE du CSP. [19]

L'utilisation d'eau est indispensable dans presque toutes les phases du process de raffinage de sucre que ce soit en préparation des différents sirops ou dans l'étape de chaulage et de décoloration. Elle est également utilisée dans les systèmes de refroidissement, le lavage des installations et les usages domestiques du personnel.

II.1.2.3 Effluents de raffineries de sucre

Le raffinage de sucre comme tous les secteurs de l'industrie agroalimentaire est gourmand en eau et extrêmement polluant.

Il en résulte des effluents à grande charge organique et très colorés. Cette couleur provient des colorants du sucre brut libérés dans l'eau lors de la régénération des résines échangeuses d'ions anioniques. Cette régénération se fait grâce au passage de la saumure (solution saline de pH allant de 12 à 13 d'une concentration de 100g/l de sel) qui favorise l'ionisation des colorants et leur solubilisation et par conséquent leur expulsion dans l'eau. [20] [20] Ces colorants sont des composés aromatiques à haut poids volumique qui sont dérivés des phénols, substances réfractaires et difficilement biodégradables.

Il a été démontré que seul 5 à 10% des chlorures contenues dans la saumure sont consommées pour la régénération des résines. Le reste persiste dans la solution et nécessite sa récupération.

Nous nous basons dans la caractérisation des effluents de raffinage de sucre sur une étude faite sur les prélèvements d'une raffinerie située au Maroc « Cosumar –Casablanca » et dont les résultats sont portés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres physico-chimiques des effluents de la raffinerie Cosumar-Casablanca.

Paramètres	Valeurs max	Valeur min	Moyenne \pm écart-type
Ph	6.87	12	9.38 \pm 1.64
T (°C)	38	47	42.71 \pm 2.61
C.E (μ s/cm)	3900	11500	6828.33 \pm 1704.44
Turbidité (NTU)	19.7	288	75.61 \pm 70.79
MES (mg/l)	160	562	275.5 \pm 143.25
DCO (mg/l)	1150	7925	4801.33 \pm 2293.65
DBO ₅ (mg/l)	917.1	7925	3959.01 \pm 2293.65
NH ⁴⁺ (mg/l)	0.3	1.12	0.71 \pm 0.63
Azote total (mg/l)	5.6	15	6.53 \pm 2.54
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	33	170	94.33 \pm 31.66
Phosphore total (mg/l)	0.18	1.94	0.67 \pm 0.56

De ce tableau, nous constatons que les eaux usées des raffineries se caractérisent par un pH alcalin, des températures élevées et d'une forte charge en matière oxydable (DCO) et organique (DBO₅) concluant que ces effluents sont à caractère organique. Il est aussi constaté que le ratio (DCO/DBO₅) en moyenne est largement inférieur à 2 (DCO/DBO₅ = 1.21) ce qui reflète le caractère biodégradable de ces eaux et par conséquent la possibilité d'effectuer un traitement biologique avant leur rejets.

II.1.2.4 Risques liés aux rejets de raffineries de sucre

A. Couleur, turbidité et odeur

A cause des composés aromatiques libérés dans ces rejets et les matières en suspension qui y résident, la pénétration de la lumière est freinée bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Ceci est la raison principale de l'accumulation de matières organiques provoquant une prolifération bactérienne, des odeurs et des goûts désagréables.

B. Perturbation de l'équilibre du milieu aquatique

Les rejets chauds augmentent la température du milieu récepteur, ce qui favorise le développement de microorganismes et freine celui d'autres et dans ce cas cause l'augmentation de la consommation d'oxygène et par conséquent la réduction de la teneur en oxygène de l'eau (sous oxygénation de l'eau).

C. Risques sanitaires

Les eaux de raffinage de sucre peuvent aussi être à l'origine d'odeurs moisies, de mouches, de moustiques, de virus et de maladies d'origine hydrique. [21]

II.1.2.5 Normes de rejet

Les eaux usées issues des industries et d'autres établissements professionnels peuvent être à l'origine de plusieurs dommages affectant l'environnement, la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes à cause de leur contenance élevée en plusieurs contaminants : microorganismes pathogènes, pollution organique et minérale.

Dans ce contexte, le règlement algérien a entrepris de nouvelles démarches dans le cadre de la protection de l'environnement et la santé publique. Les industriels sont désormais responsables de leurs rejets et déversements que ce soit en réseau d'égout municipal ou dans l'environnement selon l'article N°10 du Décret Exécutif n° 09-209 qui met l'accent sur les conditions de déversement et leur respect. Une suspension de l'activité de l'usine est même envisagée en cas de dépassement. [22]

Quant aux normes de rejet, elles ont été traitées dans le décret exécutif n° 06-141, dans lequel figurent les valeurs limites des contaminants pouvant exister dans l'eau objet de rejet. [23]

Tableau II.3 : Valeurs limites des polluants des rejets industriels.

Paramètres	Valeurs limites (en mg/l)	Tolérances en cas d'installations anciennes.
Température	30 °C	30°C
pH	6.5-8.5	6.5-8.5
MES	35	40
Azote	30	40
Phosphore	10	15
DCO	120	130
DBO ₅	35	40
Aluminium	3	5

Tableau II.3 (suite-fin) : Valeurs limites des polluants des rejets industriels.

Paramètres	Valeurs limites (en mg/l)	Tolérances en cas d'installations anciennes.
Substance toxiques	0.005	0.01
Cyanures	0.1	0.15
Fluor et composés	15	20
Indice de phénols	0.3	0.5
Hydrocarbures totales	10	15
Huiles et graisses	20	30
Cadmium	0.2	0.25
Cuivre total	0.5	1
Mercure total	0.01	0.05
Plomb total	0.5	0.75
Chrome total	0.5	0.75
Manganèse	2	2.5
Nickel total	1	1.5
Zinc total	0.5	0.75
Fer	3	5
Composés organiques	3	5
Chlore	3	7

Dans le même décret, il a été souligné que des exceptions touchent plusieurs domaines d'industrie dont l'industrie sucrière. Les valeurs de concentrations acceptées sont notées sur le tableau.

Tableau II.4 Valeurs tolérées des polluants dans le cas d'effluents de sucreries.

Paramètres	Valeurs limites	Tolérance en cas d'installations anciennes
Température	30°C	30
pH	6-9	6-9
<i>DBO</i> ₅	200	400
DCO	200	250
Huiles	5	10
MES	300	350

Conclusion

La caractérisation des eaux usées issues d'unités de raffinage est nécessaire dans l'orientation et le choix du procédé adéquat à leur dépollution.

Les eaux de raffinage étant chargées en matières organiques chimiquement et biologiquement oxydables laissent à prédire qu'un traitement biologique leur est convenable mais elles contiennent également des composés aromatiques difficilement oxydables. Les procédés physicochimiques sont aussi utilisés pour leur traitement.

Le chapitre à suivre dénombre les différents traitements conventionnels utilisés et leurs limites.

Chapitre III : Traitement et réutilisation des effluents de raffinage de sucre.

Introduction

La prise de conscience de l'importance de la pollution générée dans le secteur agro-alimentaire permet une transformation dans le système réglementaire et normatif concernant le rejet des effluents qui en résultent. Ceci a mis les industriels dans l'obligation de traiter leurs effluents de sorte à satisfaire les exigences apportées. Plusieurs sortes de traitements ont été à leur service dans cette optique dont les traitements biologiques (aérobies et anaérobies) les traitements physico-chimiques, les traitements par oxydation chimique.

L'apparition de l'électricité comme nouvelle source d'énergie a permis un saut assez important dans l'évolution des traitement chimiques et physiques en leur apportant plus d'efficacité et une touche écologique , on parle des traitements électrolytiques.

De nos jours, nous parlons plus d'eaux usées comme une ressource valorisable que comme une nuisance. La réutilisation de ces eaux s'avère économiquement et écologiquement bénéfique. Cette notion de recyclage d'eau sera traitée dans ce chapitre qui sera aussi consacré à la description de ces procédés tout en donnant leurs avantages et inconvénients dans le traitement de la matière organique.

III.1 Procédés de dépollution

Avant d'envisager l'utilisation d'un procédé d'épuration, il faudrait prendre en considération deux paramètres : la nature de la pollution et le volume d'eau à traiter.

La nature de la pollution (mélange hétérogène odorant et colorant, M.E.S, liquides non miscibles à l'eau, molécules solubles et/ou produits biodégradables présentant des problèmes de potentiel d'oxydoréduction, d'acidité ou de pathogénicité) nous renseigne sur le procédé de traitement approprié à son élimination. Tandis que le volume des rejets permet de dimensionner la station d'épuration. [23]

En ce qui concerne les effluents de l'industrie de raffinage de sucre, à l'instar de ceux de l'industrie agro-alimentaire en général, ils sont dotés d'une forte Charge en matières oxydables dont une importante charge organique biodégradables.

Ce sont également des effluents colorés, ce qui pourrait être la difficulté majeure rencontrée dans leur épuration, d'une remarquable turbidité due à la présence de matières en suspension. Le pH assez élevé de ces eaux est un autre paramètre à gérer durant ce processus d'épuration.

Conventionnellement, quatre voies de traitement nous sont offertes pouvant donner des résultats assez satisfaisant en traitement de ces eaux.

III.1.1 Procédés physico-chimiques

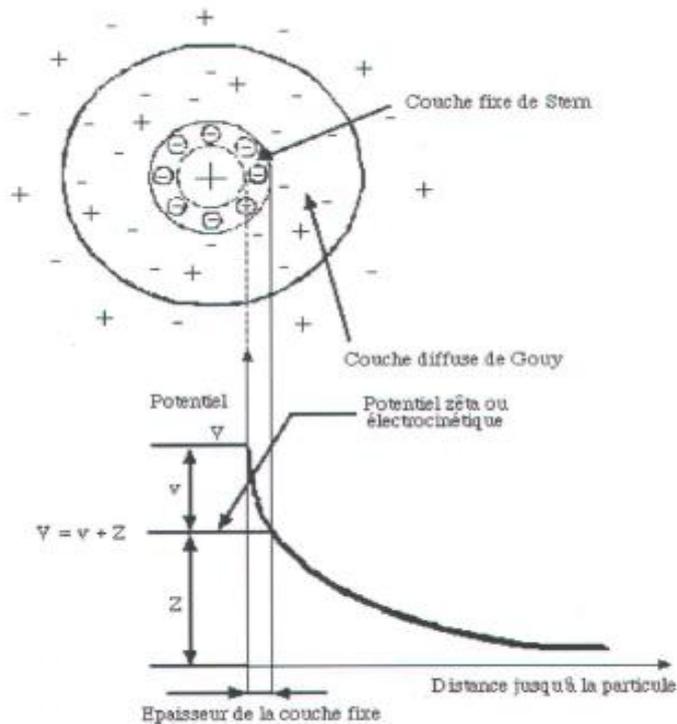
Les procédés physico-chimiques sont largement utilisés dans le secteur d'industrie, vue les temps de rétention qu'ils requièrent et leur faible emprise du sol.

III.1.1.1 Coagulation-Floculation

La coagulation-floculation est un procédé couramment utilisé en traitement primaire des eaux industrielles et dans quelques cas en traitement tertiaire. Elle permet de débarrasser un effluent des matières en suspension, des particules colloïdales qui ne décantent sans intervention et de diminuer les teneurs en DCO, DBO et COT ou encore la turbidité de l'eau. [24] Elle permet également l'élimination de composés organiques réfractaires et des nutriments notamment le phosphore.

La coagulation et la floculation, bien que leurs noms se rapportent, sont deux procédés distincts pouvant être utilisés chacun à part [25] mais leur couplage procure une meilleure efficacité grâce à leur complicité.

La coagulation de son côté est un processus simple de neutralisation du potentiel répulsif de la double couche électrique qui englobe les fines particules solides. En effet, on distingue deux sortes de particules, les particules hydrophiles qui en contact avec l'eau s'enveloppent d'une couche protectrice tandis que les particules hydrophobes qui n'ont pas d'affinité avec l'eau engendrent des forces répulsives à cause de la couche électrique négative autour de laquelle une deuxième couche plus diffuse se crée dont l'épaisseur dépend de la valence et de la concentration des particules dans la solution.



Double couche autour d'une particule en suspension (Blais, 2004)

Figure III.1 : Double couche d'une particule en milieu aqueux [26]

C'est dans le but de suffisamment amincir cette couche jusqu'à presque l'éliminer qu'un agent coagulant est ajouté à la solution à traiter. Ces coagulants sont des cations ajoutés qui peuvent être d'origine :

- Métallique : sels et polymères métalliques.
- Minérale : chaux.
- Organique : poly-électrolytes cationiques, polyacrylamides, etc.

Ces agents sont ajoutés dans un bassin fortement agité dans un bassin fortement agité afin de favoriser les contacts entre les particules de polluants et le coagulant ajouté.

La floculation, à son tour consiste à ajouter un agent pontant dans le but de favoriser l'attachement entre les particules fines solides et leur agrégation pour former des flocons susceptibles d'être par un procédé de séparation. A la différence de la coagulation, le bassin doit être en faible agitation pour ne pas décomposer les flocons formés.

Les concentrations en coagulant sont déterminées grâce à un test dit Jar-test mais bien que ce moyen permette de sauver du temps, il ne permet pas d'appliquer ses résultats à l'échelle industrielle, dans bien des cas.

Ce procédé a prouvé son efficacité et il est largement utilisé dans différentes industries malgré les coûts élevés des ajouts chimiques mais il a l'inconvénient de produire des quantités assez grandes de boues actives ainsi que la persistance d'anions indésirables tel que le sulfate.

III.1.1.2 Flottation

La flottation est un procédé de séparation reposant sur la différence de tension superficielle et de densité. [24] On distingue trois types de flottation :

- A. *Flottation naturelle* : Lorsque la masse volumique de la particule à éliminer est suffisamment plus petite que celle du liquide qui la contient, celle-ci remonte en surface. Cette flottation est généralement utilisée pour le déshuilage et l'élimination des hydrocarbures.
- B. *Flottation assistée* : La flottation naturelle peut être améliorée en insufflant de l'air dans le liquide par diffuseurs. Ces particules naturellement flottables s'accrochent sur ces bulles d'air ce qui améliore et accélère leur remontée en surface.
- C. *Flottation à air dissous* : C'est une flottation provoquée agissant sur les particules à densité supérieure à celle du liquide la contenant par un procédé similaire à celui de la flottation assistée, en utilisant des bulles de gaz peu denses. [25]

Enfin de ce procédé, les matières flottantes en surface sont récupérées par raclage.

III.1.1.3 Adsorption

Ce traitement est réservé aux eaux usées chargées en matières organiques dissoutes et ne s'applique pas aux M.E.S. Plusieurs adsorbant été développés pour ce traitement. On distingue : [27]

- a. *Les bio-adsorbants* : ces adsorbants dérivés de pulpe d'olive, de fougères des arbres, de fibres d'aluminium, de kudzu, de bois ou encore la sciure de bois sont de valeur commerciale moindre.
- b. *Les adsorbants industriels* :
 - Les zéolithes : Ce sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$.

- Alumines activées : Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche de celle des zéolithes mais de structure cristalline différente.
- Charbons actifs : Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement mais très coûteux. Issus de bois, de charbon, de résidus pétroliers, de noix de coco, de rejets issus de la biomasse, etc.

Il existe deux sortes de charbon actif utilisé pour ce faire : [25]

- a. *CAP (Charbon Actif Poudre)* : Ajouté à l'entrée de l'effluent à traiter, ces particules de 8 à 80 μ m de diamètres agissent par adsorption et se chargent de polluants. Enfin de ce traitement, l'eau est décantée ou filtrée pour la séparer du charbon. Malgré sa simplicité, ce procédé est économiquement désavantageux et utilisé uniquement en cas de concentrations élevées en polluants car il est impossible de régénérer ce type de charbon.
- b. *CAG (Charbon Actif en Grains)* : Dans ce cas, le charbon est utilisé se présente sous forme de grains de 0.25 à 3mm de diamètre composant un filtre fixe à travers lequel l'eau percole et l'adsorption se produit pendant ce temps. Contrairement au CAP, le CAG est régénérable par lavage à la soude de vapeur ou par combustion à 650-850°C.

III.1.1.4 Filtration

La filtration est un procédé physique qui élimine les M.E.S par le passage de l'eau à travers un milieu poreux se présentant comme filtre à granules libres (sable, anthracite, l'ilménite, pierres poreuses et terres diatomée) ou autres matériaux en tissus ou matières agglomérées (papier plissé, film de polycarbonates ou nylon et textiles thermo soudés). De par-là, est la première classification des filtrations selon le matériau utilisé. Elles peuvent également être distinguées selon le principe utilisé (gravitaire ou sous pression et ascendante ou descendante)

Ce procédé succède généralement d'autres procédés physico-chimiques afin de compléter la clarification de l'eau et rarement utilisé seul à cause des problèmes de colmatage. Malgré la simplicité de sa mise en place et de son contrôle, il présente l'inconvénient de nécessiter de grandes superficies d'installation et un entretien continu des milieux filtrants colmatés.

III.1.1.5 Séparation membranaire

Ce sont des procédés dérivés de la filtration standard mais se distinguent principalement par l'épaisseur du milieu filtrant et de la taille du polluant à éliminer qui est le principal critère de classification de ces procédés.

- A. *Microfiltration* : permettant d'éliminer des particules de l'ordre de 0.05 à 50 μm .
- B. *Ultrafiltration* : visant les particules de 1 à 100 nm .
- C. *Nanofiltration* : qui élimine des particules de 0.8 à 9 nm .
- D. *Osmose inverse* : pour des particules de 0.1 à 6 nm .

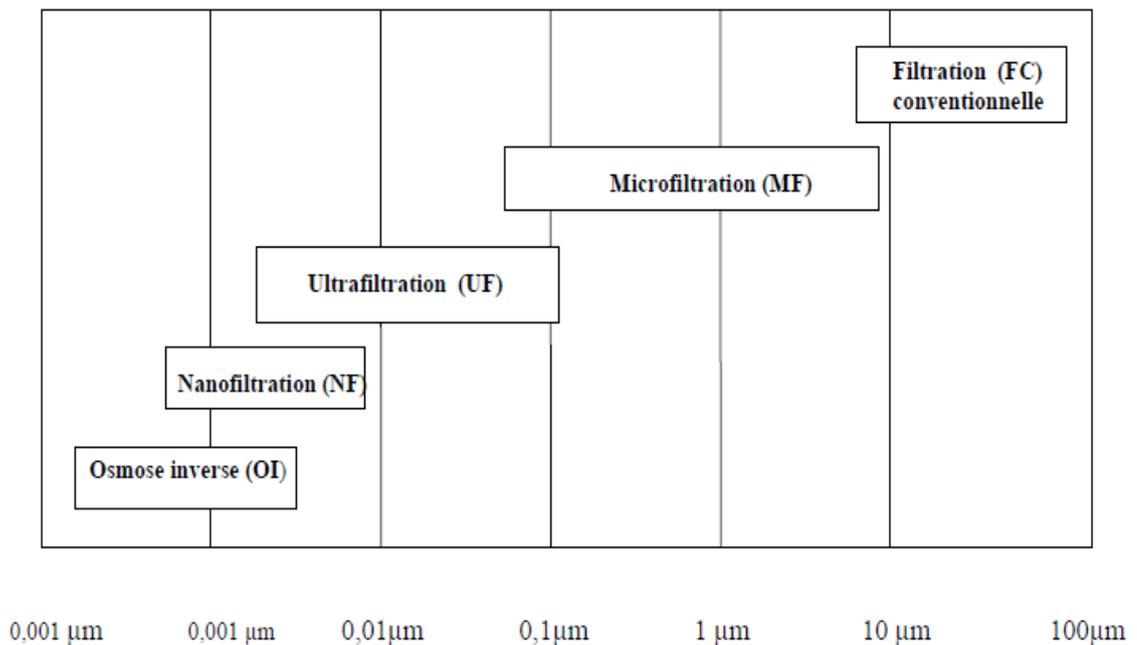


Figure III.2 : Classification des technologies membranaires suivant leurs tailles de coupure. [28]

III.1.2 Procédés biologiques

Les traitements biologiques visent essentiellement les polluants biodégradables. A la différence des traitements physico-chimiques, ils sont généralement utilisés comme traitement secondaires et ne sont utilisés que rarement en prétraitement [25]. On distingue deux catégories de ces traitements:

III.1.2.1 Traitement aérobie

Ce sont des traitements s'effectuant en présence d'oxygène dissous, aboutissant ainsi à la formation de dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). [25] C'est une biodégradabilité exothermique qui génère une plus grande biomasse. Ce traitement est réservé aux effluents de

faibles charges (DCO < 1g/l). Ce traitement nécessite un temps de rétention long, une raison pour laquelle le bassin doit être grand. [2] On définit dans cette catégorie trois types de traitement: [25]

- A. *Traitement par boues activées* : Il s'agit de mélanger la biomasse avec les eaux à traiter dans un réacteur pour assurer le développement et la croissance optimale de cette dernière qui au passage, consomme la matière organique et de l'oxygène pour ce faire. On le dénomme aussi « *traitement à biomasse libre ou en suspension* » et il est généralement utilisé pour l'élimination de matières dissoutes ou particulières qui ne sont pas décantables par voie chimique. L'agglomération des M.E.S avec les bactéries donne naissance aux boues activées (flocs biologiques) récupérables par décantation. Plusieurs paramètres conditionnent l'efficacité de ce procédé dont la nature du réacteur, la charge organique et l'âge des boues.
- B. *Traitement par biomasse fixée* : Dans ce cas, la biomasse est fixée sur des supports solides à travers lequel l'eau percole et est de quelque sorte filtrée. La biofiltration, autrement dite, est une reproduction du processus naturel se produisant lors de la formation d'un biofilm sur les rochers au fond d'une rivière. Il existe plusieurs systèmes de biofiltration (lits de percolation, biodisques, lits fluidisés, microencapsulation, bioréacteurs à membrane, etc)
Bien que ces techniques soient simples à construire et à entretenir, elles demandent beaucoup d'espace et génèrent des odeurs moisies.
- C. *Traitement par lagunage* : Le lagunage est une technique très similaire au traitement par boues activées sauf que l'effluent dans ce cas, doit être moins concentré en polluants.

III.1.2.2 Traitements anaérobies

Contrairement aux procédés aérobies, ce traitement s'effectue en absence d'aération en effectuant un transfert d'hydrogène et que l'accepteur final de l'hydrogène est une entité autre que le dioxygène. [2] La dégradation de la matière organique se fait en deux phases : la transformation de la matière organique en acides gras volatiles (acidogénèse) puis la transformation de ces acides en biogaz (70% de méthane et 30% de dioxyde de carbone), appelée méthanogénèse. [25] D'autres sous-produits peuvent être générés tels que : le gaz d'hydrogène (H_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S), le sulfate (SO_4^{2-}) et l'ammonium (NH_4^+).

Ce procédé est très utile en cas de fortes charges organiques dont la DCO > 3000 mg/l. Il est uniquement limité par la deuxième phase de la dégradation qui est très lente et la difficulté rencontrée à le contrôler.

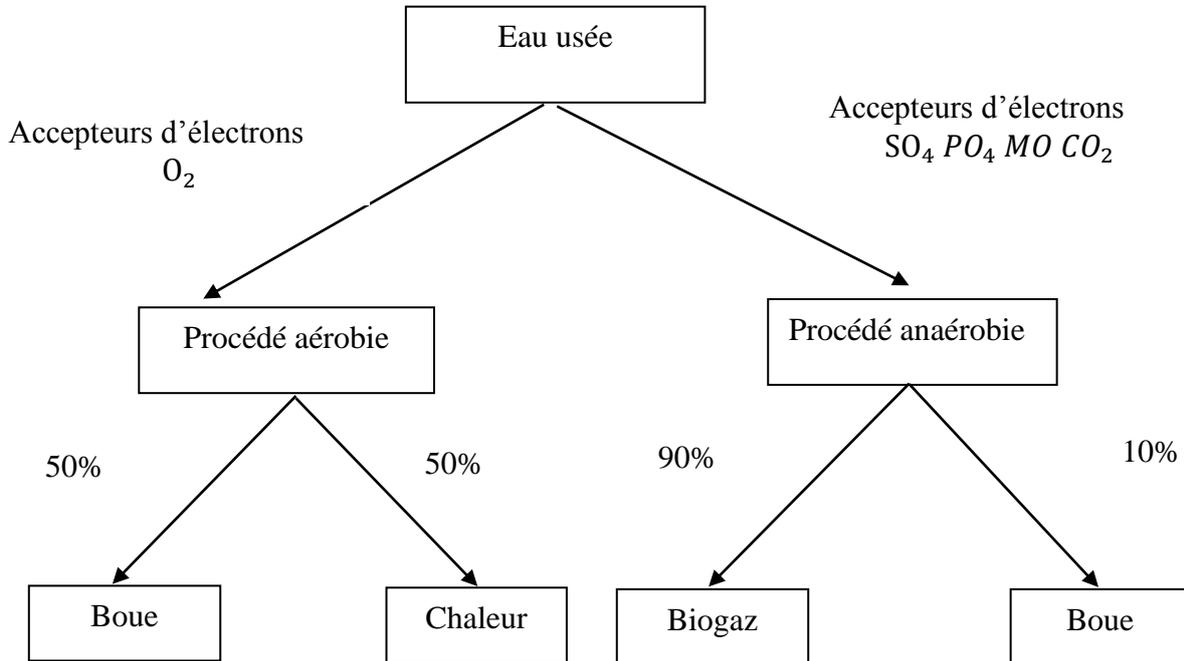


Figure III.3 Schéma représentatif des types de traitements biologiques. [2]

III.1.3 Procédés d'oxydation conventionnels

Les procédés d'oxydation sont des procédés ayant pour but de modifier l'état des polluants toxiques ou réfractaires à la biodégradation soit pour les rendre insolubles et de les éliminer par précipitation soit pour les transformer en nouveaux produits solubles mais non ou moins toxiques. Le traitement par oxydation est également envisageable en cas de fortes concentrations de polluants. Il peut se produire par voie physique (en utilisant l'air ou l'oxygène) ou chimique (par ajout d'un oxydant gazeux ou liquide). [24] [29]

Plusieurs agents oxydants, accompagnés ou non de catalyseur, peuvent être utilisés dans ce genre de traitement comme : le chlore, l'ozone, le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée.

Il existe plusieurs oxydants plus forts que ces derniers, dont :

Le XeF ($E^\circ 3.4 \text{ V/ESH}$) et éventuellement le (H_4RnO_6), mais ils sont inacceptables pour le traitement d'eau à cause de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites.

Les oxydants à base de métaux comme l'ion permanganate (MnO_4^-) et l'ion bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) qui ne sont pas souhaitables non plus en traitement des eaux.

Sur ce, on définit les traitements d'oxydation conventionnels les plus fréquents.

III.1.3.1 Décyanuration

La décyanuration est le procédé durant lequel les cyanures qui sont des substances très toxiques sont transformés en cyanates qui le sont beaucoup moins par l'ajout d'hypochlorite de sodium mais cela peut s'accompagner par la formation de produits organochlorés et un apport important de salinité et d'alcalinité.

III.1.3.2 Chloration

Autrement dite « désinfection au chlore » et comme son nom l'indique, elle s'effectue par ajout de chlore sous différentes formes : chlorure de sodium, chlore de sodium et le dioxyde de chlore dans le but de débarrasser une eau des microorganismes qui y séjournent. Son unique désavantage est la possibilité de formation d'organo-halogénés.

III.1.3.3 Ozonation

L'ozone (O_3) est un oxydant découvert en 1939 par **C.F.SHOMBEIN**, qui dégrade les produits organiques par une réaction très sélective et dont le potentiel d'oxydation est de 2.07V/ESH à 25°C . Il peut réagir avec un bon nombre de composés toxiques comme les hydrocarbures aromatiques et les produits azotés mais il ne va pas au bout de leur oxydation.

L'ozone a la particularité de décomposer en O_2 et en O atomique qui en contact avec la vapeur d'eau peut former des radicaux hydroxyles (OH°) ou en contact avec de l'eau à l'état liquide aboutit à un autre oxydant (H_2O_2). Les réactions directes induites par l'ozone agissent selon un processus d'ozonation directe. Elles sont très sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) et leurs sous-produits bien qu'ils sont biodégradables, ils limitent quand même son utilisation en traitement de raffinage contrairement à l'oxydation radicalaire issue des (OH°) formés qui est beaucoup plus efficace grâce à son caractère non sélectif et sa vitesse d'action qui est de l'ordre de quelques microsecondes. [24] [30]

La faible solubilité de l'ozone dans l'eau ainsi que son caractère explosif sont aussi un frein à son utilisation. Pour ce, il a été proposé de le générer sur place au moment de son utilisation par une réaction endothermique qui consomme de l'énergie photochimique ou électrique. [30]

III.1.3.4 Peroxydation

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant efficace pour la plupart des composés organiques sans avoir d'impact indésirable sur l'environnement.

III.1.4 Procédés électrochimiques

III.1.4.1 Electrocoagulation-électro-floculation

Certains auteurs utilisent les termes « coagulation » et « floculation » sans discernement. Ici, nous parlons d'électrocoagulation-électro-floculation qui est l'ensemble de deux méthodes de traitement certes complémentaires mais distinctes. Ce sont deux techniques dérivées de la coagulation (phénomène de déstabilisation des particules présentes dans l'eau selon la théorie de la double couche pour rendre possible leur rapprochement) et de la floculation (phénomène correspondant à l'agrégation des particules déstabilisées grâce au champ électrique qui crée un mouvement des ions et de particules chargées pour qu'une fois rassemblée, elles seront éliminées par un procédé physique).

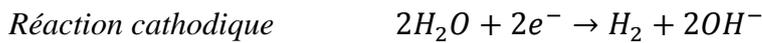
On parle de nécessité de coagulation en cas de particules colloïdales dont la taille ne dépasse pas $1\mu m$. De ces particules, on distingue les colloïdes hydrophiles qui sont de nature organique (protéines, carbohydrates, etc.) qui ont la particularité d'absorber une couche protectrice et présentent des groupements de type $R - NH_2$, $R - OH$ pouvant former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et les colloïdes hydrophobes (métaux, oxydes, etc.) qui n'ont aucune affinité avec l'eau. Ces derniers se caractérisent par une double couche électrique qui engendre une répulsion lorsque les particules tendent à se rapprocher et ce sont justement celles-ci qui font objet de coagulation ou électrocoagulation en vue d'une floculation ultérieure. [31]

Il est à noter que la majorité des polluants colloïdaux ne sont pas exclusivement hydrophobes ou exclusivement hydrophiles, ils sont généralement constitués de parties différentes.

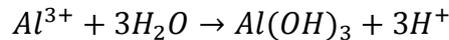
Contrairement à la coagulation-floculation chimique, cette technique ne nécessite aucun ajout chimique et l'obtention des ions actifs responsables des deux phénomènes repose sur la dissolution anodique des anodes sacrificielles (consommables) de fer ou d'aluminium.

Les réactions survenues au sein de ce genre de réactifs sont expliquées ci-dessous. [31]

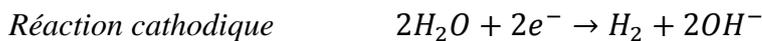
En cas d'électrodes d'aluminium :



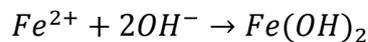
Réaction au sein de la relation



En cas d'électrodes de fer :



Réaction au sein de la relation



Les ions libérés agissent donc de deux sortes :

- Réaction des ions métalliques libérés directement avec les polluants et la formation de précipités insolubles récupérables par précipitation.
- Réaction des ions métalliques avec les ions OH^{-} libérés à la cathode et formation d'hydroxydes insolubles.

D'autres métaux peuvent être utilisés dans ce procédé mais les plus utilisés sont l'Aluminium utilisé en traitement des eaux destinés à la consommation humaine et le fer préférentiellement utilisé en épuration des eaux usées.

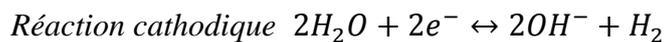
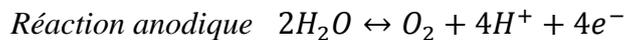
L'importance de l'électrocoagulation –électro-floculation est due à son efficacité dans l'élimination de différentes formes de pollution : DCO, DBO, COT, MES, TDS, TAC, métaux lourds et ABS. Elle présente aussi l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de produits chimiques et par conséquent la réduction de boues actives qui nécessitent des coûts supplémentaires pour les éliminer. La demande importante d'énergie pourrait être à son application mais en optant

pour une forte conductivité et une petite distance entre les électrodes, l'apport énergétique peut être réduit. [32]

III.1.4.2 Electro-flottation

L'électro-flottation n'est pas une technique d'élimination des matières dissoutes mais un procédé électrochimique qui consiste à la production de gaz au fond d'une cellule qui en remontant emportent les particules de polluants (MES hydrophobes, huiles, graisses, etc.)

Lors de l'imposition d'un courant électrique, à une solution d'eau dans une cellule électrolytique dont les électrodes sont insolubles, il se produit un dégagement gazeux sous forme de petites bulles d'oxygène ou d'hydrogène comme sous-produit de l'électrolyse de l'eau selon les réactions suivantes :



L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs paramètres dont l'intensité du courant imposé, le pH et le matériau des électrodes. Ces derniers définissent les caractéristiques des bulles produites, élément décisif du fonctionnement du procédé. En effet, il est préférable de produire des bulles de petites tailles en grande quantité ayant une surface active plus importante que dans le cas de grandes bulles et favorisant ainsi la rencontre bulle-particule. La vitesse de trainée des bulles affecte aussi l'accrochement de la particule sur la bulle spécialement quand il s'agit de fines particules.

Le procédé d'électro-flottation a plusieurs avantages. Il réduit le temps de rétention de 10 à 100 fois plus court que la séparation gravimétrique avec un équipement simple et moins encombrant. [31]

III.2 Notion de recyclage

La réutilisation des eaux traitées dans les process industriels est un aspect de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre de la gestion améliorée de l'eau et du développement durable. En effet le recyclage d'eau est un moyen efficace pour diminuer sa consommation et par conséquent préserver le bon état écologique des milieux naturels et les ressources en eau en particulier.

Plusieurs pays ont mené l'expérience de recyclage d'eau dont l'Italie en 1977 mais elle a connu un échec dû à la réglementation mise en place concernant les normes de qualité exigée.

Ces dernières sont inspirées des normes californiennes jugée auparavant trop stricte, irrationnelles et injustifiées (1971), freinant ainsi plusieurs projets de réutilisation d'eau en irrigation.

En 1989, l'OMS met en place un nouveau guide définissant de nouvelles normes certes justifiées mais elle a permis une réforme des projets de recyclage dans plusieurs pays spécialement les Etats unis d'Amérique qui a pu se construire un système réglementaire adéquat au fil des années. [33]

Selon l'usage souhaité pour les eaux recyclées et les exigences de qualité des utilisateurs, deux grandes classes de réutilisation peuvent être définies :

- Usages non potables : qui concernent principalement le secteur agricole (irrigation des cultures), le secteur industriel (refroidissement, eaux de process, génération de vapeur, nettoyage des équipements, protection contre les incendies, etc.), le secteur urbain (entretien de voirie, arrosage des jardins publics, etc.), les usages récréatifs (lacs et bassins artificiels, soutien de débit d'étiage des cours d'eaux, etc.) et la recharge des nappes dans une démarche de lutte contre l'intrusion d'eau de mer, stockage de l'eau traitée ou autre. [34]
- Usages potables : pour la production directe ou indirecte d'eau potable.

En industrie agroalimentaire, l'eau tourne selon un cycle d'eau interne commençant de l'approvisionnement de l'eau nécessaire à la production et son traitement dans certains cas, sa dépollution en vue de la recycler et la réutiliser ou de la rejeter. [35]

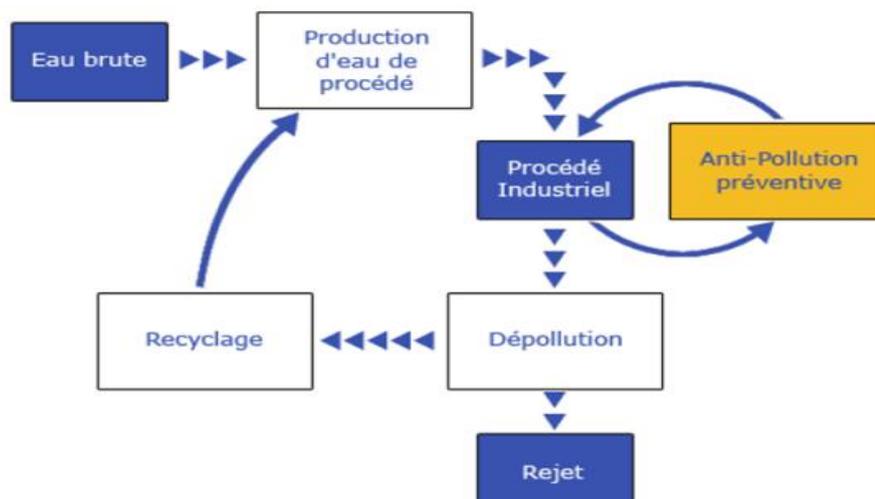


Figure III.4. Schéma représentatif du cycle d'eau dans les industries agro-alimentaires. [35]

L'eau utilisée en agroalimentaire doit être de très bonne qualité, ce qui nous offre trois possibilités de recyclage :

- Installation d'un circuit fermé pour le refroidissement car cette eau n'est pas en contact avec le produit. Cela rend possible sa réutilisation avec la nécessité de purger le système et renouveler cette eau régulièrement.
- L'utilisation d'eau en cascade c'est-à-dire l'eau d'un procédé peut être réutilisée dans un autre procédé. Cette eau doit être constamment surveillée et traitée.
- Le traitement des effluents des entreprises pour les réutiliser pour un usager voisin comme pour l'agriculture, par exemple. [35]

Conclusion

En parallèle avec la démarche écologique entreprise ces dernières années et le besoin de protection de la ressource en eau et l'équilibre des écosystèmes en général, les procédés conventionnels de traitement des effluents prennent du recul en industrie et ce notamment avec la prise de conscience de l'importance du recyclage de point de vue d'économique et environnemental en faveur de nouveaux procédés plus écologiques et plus économiques dont ceux d'oxydation avancée. Ces derniers seront traités dans le chapitre suivant

Chapitre IV : Procédés d'oxydation avancés

Introduction

Face à l'inefficacité des traitements biologiques dans la dépollution d'eaux chargées en micropolluants toxiques ou récalcitrants et l'incapacité des procédés physico-chimiques conventionnels tels que : la filtration, l'adsorption et la coagulation à les éliminer complètement, la communauté scientifique s'est mise à la recherche de méthodes plus innovantes dont : les Procédés d'Oxydation Avancée.

Ces POA sont à leur tour des procédés physico-chimiques présentant une alternative intéressante puisqu'ils sont capables de minéraliser complètement des polluants en : (CO_2), (H_2O) et ions inorganiques ou les transformer en sous-produits biodégradables pour être éliminés par la suite par un procédé biologique. Ils agissent par la génération *in situ* de radicaux hydroxyles qui sont le deuxième oxydant le plus puissant en milieu aqueux après le flore et qui permet l'élimination des polluants les plus persistants.

Ce chapitre est donc dédié à la description de ces procédés et les différents mécanismes mis en œuvre durant l'oxydation des polluants ainsi que leurs avantages, inconvénient et limites d'efficacité.

IV.1 Procédés d'Oxydation Avancés

Les Procédés d'Oxydation Avancée ont été définis pour la première fois par **Glase et al.** Ce sont des technologies basées sur la production d'entités radicalaires, notamment les radicaux hydroxyles (OH°) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser en traitement des eaux et d'effluents industriels.

Ces procédés sont très efficaces face à un grand nombre de composés organiques par rapport aux procédés conventionnels. La vitesse de réactivité des radicaux hydroxyles par exemple, sont 10^9 plus élevée que celle de l'ozone.

Ces radicaux sont capables de minéraliser complètement des polluants organiques en (CO_2), (H_2O) et ions inorganiques, ce qui fait de ces procédés des traitements tertiaires dans certains cas, comme ils peuvent être utilisés dans d'autres cas comme méthode de prétraitement oxydatif.

Selon la technologie utilisée, on distingue quatre groupes de P.O.A : Les procédés d'oxydation chimiques en phase homogène, les procédés photo-catalytiques en phase (homogène et hétérogène), les procédés sono-chimiques et les procédés électrochimiques. [31]

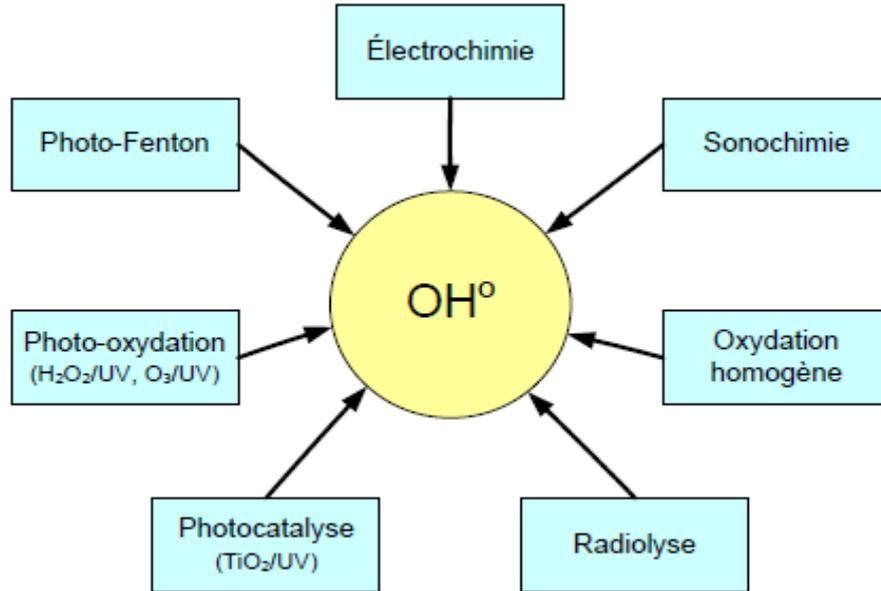


Figure IV.1. Schéma représentant les différents procédés d'oxydation avancée [31]

IV.1.1 Radicaux hydroxyles

IV.1.1.1 Description des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH°) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe.

Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome d'où son caractère bipolaire.

Le potentiel d'oxydoréduction de ce radical s'élève à 2.81V par rapport à l'électrode normale à hydrogène en milieu acide et à 25°C. [31]

Tableau IV.1. Classement des oxydants chimiques selon leur potentiel redox. [31]

Couple redox	Réactions	Potentiel (V/ENH) à 25°C	Référence
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1.36	DORE (1989)
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1.06	DORE (1989)
I ₂ /I ⁻	I ₂ (g) + 2e ⁻ → 2I ⁻	0.53	DORE(1989)
OH [°] /H ₂ O	OH [°] + H ⁺ + 1e ⁻ → H ₂ O	2.81	SCHALLER (1996)
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2.07	GUIVARCH (2004)
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1.77	DORE (1989)
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1.51	DORE (1989)
HClO/Cl ⁻	HClO + 1H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	1.49	DORE (1989)
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + 1e ⁻ → ClO ₂ ⁻	0.95	DORE (1989)
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → SO ₄ ²⁻	2.05	DORE (1989)

IV.1.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles :

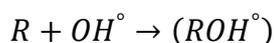
Les radicaux hydroxyles sont des entités peu diffuses qui ne parcourent que quelques dizaines de nanomètres. Ceci est dû à leur réactivité très élevée. Cet oxydant a donc la caractéristique de réagir sur le lieu de sa production. Doté d'un potentiel d'oxydo-réduction très élevé (2.81 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène), le radical hydroxyle est l'oxydant le plus puissant pouvant être utilisé en traitement des eaux.

En milieu alcalin, il existe sous sa forme conjuguée qui est le radical(O^{°-}). Ce dernier agit par attaque nucléophile (réaction très lente) contrairement au radical hydroxyle qui agit par attaque électrophile.

Ces radicaux agissent sur les composés organiques de 3 sortes : [30]

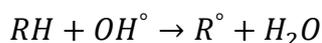
A. Réaction d'addition électrophile (hydroxylation) :

L'addition électrophile se fait par addition du radical hydroxyle sur le composé organique. Dans cas, il agit sur les liaisons aromatiques saturées pour donner naissance à des produits hydroxyles selon la réaction:

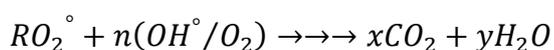
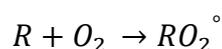


B. Réaction d'abstraction d'hydrogène (déshydrogénation) :

Cette action se fait par l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées conduisant à la formation de sites radicalaires où l'oxygène pourra attaquer et causer une rupture homolytique d'une liaison C-H.



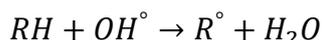
L'ionisation complète du composé organique est achevée après une chaîne de réactions commençant par la formation du radical peroxyde RO_2° qui après diverses oxydations par le radical hydroxyle aboutit à la formation de dioxyde de Carbone et d'eau

**C. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)**

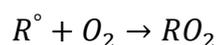
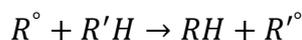
Ce mécanisme n'arrive pas souvent, il se produit lorsqu'il est impossible qu'une addition électrophile ou une abstraction d'atomes d'hydrogène se produise pour cause de substances d'halogène multiples ou un encombrement stérique.

L'oxydation des composés organique se fait selon une chaîne de réactions comme suit :

- L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la formation de radicaux organiques selon la réaction d'initiation suivante :

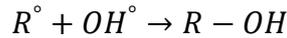
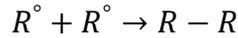


- Ces espèces radicalaires organiques R° réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution selon les réactions dites réactions de propagation suivantes :



Les réactions de propagation permettent au passage la génération de nouvelles espèces radicalaires ($HO_2^\circ, O_2^{2-}, O^\circ, etc$) qui sont à leur tour performantes et peu sélectives par rapport à l'ozone et le peroxyde dans l'oxydation des polluants.

- Des réactions de terminaison surviennent, ensuite. Ce sont des réactions qui combinent entre les radicaux formés :



IV.1.1.3 Avantages des radicaux hydroxyles (OH°)

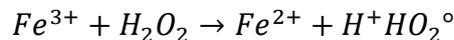
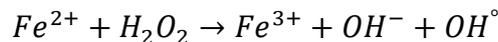
Mises à part sa puissance et son efficacité, les radicaux hydroxyles répondent à un ensemble de critères d'exigences qui font d'eux les oxydants les plus intéressants en dépollution des eaux, qui sont [30]

- Ils n'induisent pas de dépollution secondaire.
- Ils ne sont pas toxiques contrairement à d'autres oxydants puissants mais inutilisables en traitement des eaux tels que les oxydants à base d'halogènes et de métaux.
- Ils ne sont pas corrosifs pour les équipements.
- Ils sont très rentables et efficaces.
- Ils sont relativement simples à manipuler.

IV.1.2 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

IV.1.2.1 Couplage (H_2O_2/Fe^{2+})

Le réactif Fenton est le système d'oxydation le plus connu. Il consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en espèces radicalaires tels que (OH°), (HO_2°), etc.



La réaction de régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique est moins rapide que la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles et atteint une vitesse optimale en milieu acide.

De ce fait, l'efficacité du procédé dépend d'une marge de pH assez étroite s'étendant de 2 à 4, pour une valeur optimale de 2.8. Au-delà de cette marge, des résidus métalliques (hydroxydes de fer) sont formés et précipités, qui non seulement limitent l'activité catalytique, ils nécessitent d'être éliminés ce qui représente un désavantage économique. [30]

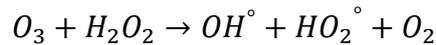
Parmi les solutions apportées afin de limiter la perte de fer par précipitation d'hydroxydes et ainsi offrir la possibilité de travailler avec un pH plus élevé, l'utilisation de ligands organiques qui présentent eux aussi l'inconvénient de réagir avec les hydroxydes formés conduisant à la formation de complexes de fer beaucoup plus durs à éliminer.

Il existe aussi le procédé électro-Fenton qui consiste à produire des ions (Fe^{2+}) par dissolution anodique ou les injecter initialement dans le réactif, et générer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par réduction de l'anode.

D'autres paramètres influencent l'efficacité du procédé de réactif Fenton à côté du pH : la concentration de (Fe^{2+}), la concentration de (H_2O_2), la concentration initiale de polluants et la température.

IV.1.2.2 Couplage (H_2O_2/O_3): Peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) permet d'accélérer la décomposition de l'ozone (O_3) et la production de radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



C'est dans cette optique que l'ozone est couplé avec le peroxyde d'hydrogène. Ce couplage est beaucoup plus efficace que l'ozone seul et son unique inconvénient est que la vitesse de réaction de ces deux composés est très lente. Il rencontre aussi les mêmes contraintes que celles de l'ozonation : la faible solubilité de l'ozone, une sensibilité aux paramètres de type : température, pH ainsi que la consommation des (OH°) par des réactions parasites. [30]

Son plus grand avantage est qu'il fonctionne dans une eau à forte turbidité contrairement aux procédés photochimiques qui dépendent de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

IV.1.3 Procédés photo-catalytiques

IV.1.3.1 Procédés photo-catalytiques en phase homogène

On sous-entend par procédés photo-catalytiques en phase homogène, les procédés basés sur un couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui offrent l'avantage d'une action sur trois niveaux :

- Photo dégradation des polluants.
- Oxydation directe par l'ozone ou par le peroxyde.

- Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant à la formation de radicaux hydroxyles.

De ces fameux couplages, nous citons : le couplage peroxyde d'hydrogène/Ultraviolet (H_2O_2/UV) et le couplage réacteur Fenton/Ultraviolet ($Fe^{2+}/(H_2O_2/UV)$). [30]

IV.1.3.2 Procédés photo-catalytiques en phase hétérogène

Ces procédés reposent sur l'irradiation d'un catalyseur, généralement semi-conducteur, tel que le dioxyde de Titane (TiO_2) qui peut être photo-excité pour créer des sites électro-accepteurs ou électro-donneurs d'électrons et ainsi induire à des réactions d'oxydo-réduction. Des photo-trous se forment, ils permettent l'oxydation directe des contaminants adsorbés sur la surface de (TiO_2) ou l'oxydation des groupes hydroxyles pour former des radicaux hydroxyles dans un processus d'oxydation indirecte. [30]

IV.1.4 Procédés sono-chimiques

Les procédés sono-chimiques reposent sur la capacité des ultrasons à agir sur deux niveaux : [30]

Action directe : Par effet physique et ce en générant des bulles de cavités (la formation, la croissance et l'effondrement ou implosion soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. [37] qui assurent une meilleure homogénéisation et une action bactéricide aussi en brisant les cellules bactériennes.

Action indirecte : qui est une action chimique traduite par la génération de radicaux libres ($OH^\circ, HO_2^\circ, O^\circ$) grâce à la rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène sous une haute fréquence ou par production de peroxyde d'hydrogène avec la même condition.

IV.1.5 Procédés électrochimiques

L'électro-oxydation est une application des propriétés électrochimiques pouvant être utilisées pour éliminer les composés organiques toxiques présents dans les eaux résiduaires et industrielles. [9] et ce en visant deux objectifs distincts : [26]

La conversion électrochimique : selon laquelle les composés organiques non biocompatibles sont convertis en composés biocompatibles, dans le but de les éliminer par un traitement biologique.

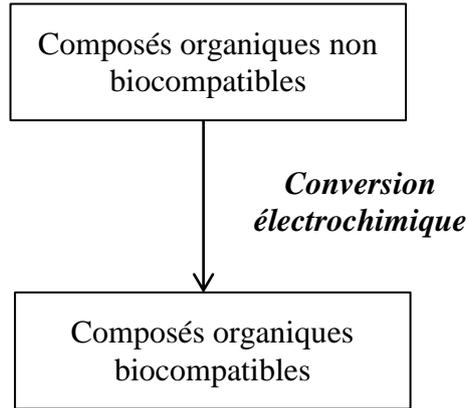


Figure IV.2 Schéma représentatif du processus de la conversion électrochimique. [26]

La combustion électrochimique : à travers l'oxydation complète des composés organiques sous forme de CO_2 et H_2O .

L'électrochimie, de manière globale, est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui justifie le point marqué du côté environnemental. Sa capacité à agir sur deux niveaux (oxydation anodique direct ou oxydation anodique indirecte) est aussi un aspect de son efficacité.

La distinction entre ces deux modes d'oxydation se fait selon que la réaction d'oxydation a lieu à la surface de l'électrode ou par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'électrode qui n'est autre qu'un réactif d'oxydoréduction transportant les électrons entre l'électrode et le polluant à oxyder. Il peut toutefois être généré électro-chimiquement par un processus réversible ou irréversible. [26]

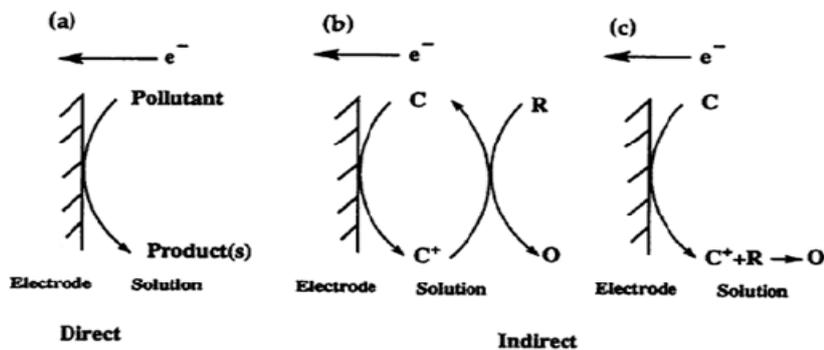


Figure VI.3 Représentation de l'oxydation directe et indirecte des composés [26]

IV.1.5.1 Oxydation anodique directe

Lorsqu'un courant électrique est appliqué à un réactif, l'effet direct de l'électrolyse de la solution se traduit par la génération de radicaux hydroxyles exclusivement sur l'anode.

On distingue deux types d'anodes : anodes actives et anodes non actives dites à forte surtension d'oxygène.

Initiée par la décharge anodique de la molécule d'eau qui conduit à la production de radicaux hydroxyles, l'oxydation anodique se fait à l'intermédiaire de ces radicaux capables d'oxyder plusieurs molécules organiques difficilement oxydables voire non oxydables chimiquement de deux manières différentes selon la nature de l'anode.

Décharge anodique :

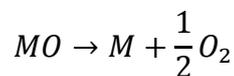
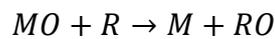


L'oxydation de la molécule organique en cas d'électrodes actives se fait sur la surface de l'électrode. La forte interaction de l'anode avec les radicaux hydroxyles conduit à la formation d'un super oxyde ou oxyde supérieur selon la réaction suivante :



Le couple redox MO/M joue le rôle de (médiateur/intermédiaire) qui agit selon deux réactions en compétition (Réaction d'oxydation du composé organique et la réaction de décomposition du super oxyde).

Décomposition du composé organique :



Cette réaction a le désavantage d'être plus sélective que la réaction impliquant directement les radicaux hydroxyles.

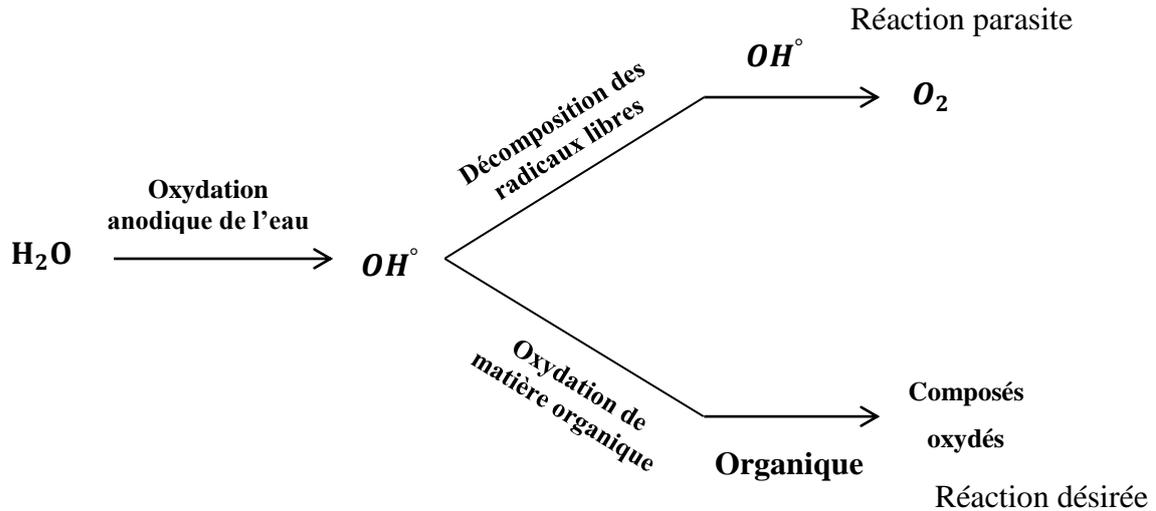
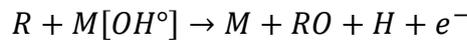


Figure IV.4 Représentation des deux réactions compétitives de l'oxydation anodique.

[26]

Les électrodes non actives de type à forte surtension d'oxygène quant à elles n'ont que peu d'interaction avec les radicaux hydroxyles, une caractéristique qui fait que l'oxydation soit dominée par les radicaux hydroxyles. Il est donc à noter que moins l'anode est active plus l'oxydation anodique est efficace. Dans ce cas l'oxydation se fait par la réaction suivante :



En plus du fait que ce procédé ne nécessite aucun ajout chimique, il n'en résulte aucun produit indésirable mais il reçoit des critiques concernant sa suffisance en termes de temps et d'efficacité dans certains cas car bien que ces radicaux soient capables d'oxyder des polluants réfractaires et toxiques, l'effet direct de l'oxydation anodique a plus d'impact sur les impuretés à faible dimension (ions, petites molécules, colloïdes et virus).

IV.1.5.2 Oxydation anodique indirecte

C'est lorsque l'effet direct est jugé insuffisant ou trop long qu'on a recours à l'oxydation indirecte, qui consiste à générer un oxydant assez puissant par voie électrochimique capable de dégrader les polluants et dont l'action est obtenue en solution et peut se prolonger même après la sortie de l'eau du réacteur. [25]

Cette action peut être obtenue par différentes manières :

A. *Oxydation d'halogénures (Cl^- et Br^-)*

Electro-chloration : elle se produit par la formation à l'anode d'acide hypochloreux (HClO) en présence d'ions de chlorure (Cl^-) suivant l'équation suivante :

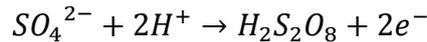


Electro-abrogation : L'oxydation des ions de bromure conduisent à la formation de l'acide hypobromeux (HBrO) selon l'équation suivante :



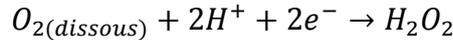
B. *Oxydation de sulfate :*

En présence d'ions de sulfate (SO_4^{2-}), un oxydant assez puissant est formé en contact avec l'eau qui est l'acide persulfurique obtenu suivant cette équation :



C. *Electro-peroxydation*

La réduction de l'oxygène dissous permet à son tour la formation du peroxyde d'hydrogène selon l'équation suivante :



Mais cela doit se faire avec le choix judicieux d'électrodes, cathode en Téflon poreux (PTFE) et l'anode en (Pb/PbO_2) ou (Pt).

Ces techniques s'avèrent plus efficaces pour l'oxydation de nombreux composés organiques et une plus grande variété de polluants.

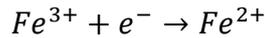
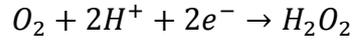
Il est à noter que les oxydants formés lors de l'oxydation anodique indirecte ont un effet bactéricide aussi et sont utilisés en désinfection des eaux mais la possibilité de formation de composés halogénés reste un frein pour l'utilisation de cette technique.

D. *Procédé électro-Fenton*

Le procédé électro-Fenton repose sur la génération in-situ du réactif de Fenton suivant une réaction électrochimique en se servant d'un seul réactif, l'oxygène dissous (air comprimé) dont l'intérêt est de former du peroxyde d'hydrogène tandis que l'ion ferreux est généré selon

une réaction d'oxydo-réduction en utilisant une cathode appropriée : nappe de mercure, graphite modifiée, feutre de Carbone ou autre.

Le matériau de la cathode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène tandis que l'anode doit tenir compte d'une forte surtension d'oxygène.



Ce procédé a l'avantage d'absence de précipités d'hydroxyde ferrique grâce à la faible concentration d'ions ferreux ou ferriques utilisés comme catalyseurs. [30]

IV.1.5.3 Facteurs influençant sur l'électro-oxydation

A. Le matériau de l'électrode

L'objectif du procédé étant l'oxydation de composés organiques et le matériau de l'électrode doit favoriser cette action à l'encontre de la formation de l'oxygène moléculaire par décomposition de l'anode et ce en choisissant un matériau à forte surtension d'oxygène. Dans cette gamme, il y a le BDD (Bore dopé au diamant) qui est le matériau le plus performant en oxydation anodique directe puis viennent les électrodes en Titane recouverte d'une couche catalytique de (*Pt, RuO₂, IrO₂, PbO₂ et SnO₂*).

L'utilisation d'anodes à faible surtension de dégagement de l'oxygène entraîne l'oxydation de composés organiques à un potentiel anodique fixé en dessous de celui de dégagement de l'oxygène conduisant à la diminution de l'activité anodique due à l'empoisonnement de la surface anodique généralement provoqué par la polymérisation de certains composés à la surface de l'anode. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'utiliser des anodes à forte surtension d'oxygène qui permettent l'oxydation à un potentiel élevé évitant ainsi l'empoisonnement de l'électrode durant l'électro-oxydation sans entraîner une décomposition trop importante de l'eau. [26]

Ces électrodes doivent présenter aussi une bonne conductivité pour limiter la consommation énergétique, une bonne stabilité physico-chimique et un faible ratio coût/durée de vie. [38]

B. Le potentiel d'hydrogène

Tandis que des études ont montré que le pH a une significative influence sur la dégradation de substances organiques par électro-oxydation directe, d'autres affirment que des résultats satisfaisants peuvent être obtenus sans ajustement de pH.

C. Le courant d'électrolyse

Le courant électrique est bien évidemment un paramètre très important dans les procédés d'électro-oxydation. L'efficacité de tout le procédé dépend de la densité du courant de sorte que plus elle augmente, plus l'efficacité s'améliore et ce à partir d'un seuil qui dépend du type du polluant à dégrader et de sa concentration.

D. Le type et la concentration en électrolyte

Le type de l'électrolyte et sa concentration jouent un rôle essentiel dans le passage du courant à travers le milieu aqueux. Cela est lié à la conductivité de la solution et par conséquent à la nature, à la concentration et à la mobilité des ions qui y sont.

E. La distance entre les électrodes

Une grande distance entre les électrodes compromet le passage du courant électrique dans la solution qui adopte une attitude résistante à l'immigration des ions et par conséquent au passage du courant.

F. La température

D'un point de vue thermodynamique, l'activité des espèces présentes dans la solution dépendent de la température. En l'augmentant, la conductivité de la solution augmente sur la même voie que l'activité ionique.

G. La nature et la concentration en polluants organiques

L'efficacité du procédé électrochimique est fortement liée à la nature de polluants. Les polluants de faible biodégradabilité, réfractaires ou toxiques sont plus durs à oxyder.

Il a été montré que la vitesse d'oxydation de composés organiques est liée au transport de ceux-ci de l'électrolyte à la surface de l'électrode. De ce fait, plus la concentration initiale du composé organique est importante dans le milieu, plus le flux de celui-ci ainsi que de ses intermédiaires réactionnels est important au voisinage de l'électrode.

IV.1.5.4 Avantages et inconvénients de l'oxydation électrochimique:

L'électricité a permis de grandes perspectives dans tous les domaines. Son aspect non polluant dans une ère qui aspire à des pratiques plus écologiques est la propriété la plus importante des procédés électrochimiques.

L'électro-oxydation directe bien que jugée dans des cas trop lente ou moins efficace que demandé, elle permet néanmoins une excellente oxydation des impuretés de faible dimension en CO_2 , H_2O et autres ions. Elle permet aussi la décomposition de polluants toxiques ou récalcitrants en produits moins toxiques ou moins durs à éliminer par un procédé biologique.

Lorsque cette dernière est soutenue par l'ajout d'une substance chimique telle que les halogénures, ceci offre une grande efficacité vis-à-vis de polluants organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H_2S , CN^- , etc) et un effet bactéricide mais elle rencontre tout de même un obstacle non surmonté lié à la possibilité de formation de composés halogénés.

En dehors de l'efficacité de ce procédé, l'électricité réduit les équipements nécessaires au traitement et facilite l'automatisation de ce dernier.

Bien que jugés autrefois très coûteux, les procédés électrochimiques sont revenus en force avec les réformes réglementaires apportée aux normes de rejet d'effluents et limites d'utilisation de produits chimiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait le point sur tous les procédés d'oxydation avancée afin d'effectuer une comparaison aux procédés conventionnels puis entre les différents POA dans une démarche ayant pour but le choix du meilleur traitement permettant la réutilisation de ces eaux au sein de l'usine. Un choix déduit des différentes études effectuées sur les effluents de raffineries ou des effluents qui leurs sont semblables est justifié dans le chapitre à suivre.

Chapitre V : Efficacité des traitements et choix du procédé.

Introduction

Malgré les vastes recherches effectuées sur le traitement des eaux usées et les efforts de plus en plus fournis pour préserver cette ressource de la pollution, le monde n'est toujours pas assez renseigné ni assez équipé pour entreprendre la démarche souhaitée pour ce faire.

La gestion durable des eaux est un objectif loin d'être atteint du fait que le recours aux ressources non conventionnelles n'est toujours pas approuvé dans tous les pays. Il n'est plus question de dépolluer les eaux pour les rejeter mais pour les réutiliser.

En raffineries de sucre, le défi est double : l'élimination des composés aromatiques réfractaires et l'élimination de la charge organique. Pour ceci, le choix d'un procédé efficace répondant aux conditions de réutilisation doit être fait.

En se basant sur l'étude des caractéristiques des effluents de raffineries qui nous a permis de connaître leur caractère (organique, minérale ou mixte) et l'étude des différents procédés conventionnels et avancés qui nous a permis de déceler les points forts, les points faibles et les limites d'application de chacun ainsi que les différentes études effectuées sur des effluents semblables à ceux des raffineries, nous procéderons au choix du procédé adéquat tout en le justifiant dans ce chapitre.

V.1 Efficacité des traitements

En se basant sur les différentes études faites sur différents effluents de caractéristiques semblables à celles des effluents issus de raffineries de sucre, nous cherchons à désigner les limites de chaque traitement vis-à-vis de l'abattement de la DCO qui représente le problème majeur rencontré au cours du recyclage de ces eaux. Nous nous sommes référées dans cette partie à des études faites sur des effluents de sucreries qui sont presque similaires à celles des raffineries [21], des eaux de brasseries qui sont des eaux d'une pollution majoritairement biodégradable composés principalement de sucre, d'amidon d'acides gras et de matières solides avec un ratio de DBO_5/DCO égale à [0.5-0.75] [2], des eaux de production de jus de fruits dont les concentrations de DCO varient de 2000 à 5000mg/l et de DBO_5 allant de 1670 à 3300 mg/l et

dont le pH peut aller de 4 jusqu'à 12. Les eaux de laiterie ont aussi une charge organique proche de celle des raffineries bien qu'elles ne sont pas colorées [39], l'abattement de la DCO durant le traitement de ces dernières nous permettra d'estimer si le procédé utilisé pourrait être efficace pour les effluents de raffinage de sucre.

Tableau V.1 : Caractéristiques des effluents utilisés dans l'étude de l'efficacité des différents traitements. [21] [39][40] [41] [42]

Paramètres	Raffinage	Industrie sucrière	Jus de fruits	Brasseries	Production laitière.
pH	6 – 12	5.5	4-12	4.5-12	2.3-12.8
DCO	4800	3680	2000-5000	2000-6000	1720-2780
DBO ₅	3960	-	1670-3330	1200-3600	824-1340
MES	276	-	1000-1730	200-1000	260-637
Couleur	Colorés	-	-	-	-

V.1.1 Traitements physicochimiques conventionnels

Les procédés physico-chimiques sont largement utilisés dans la dépollution des eaux industrielles mais bien qu'ils présentent des caractéristiques intéressantes telles que la faible empreinte du sol et l'adaptabilité aux extensions et aux changements [2] le temps de séjour relativement court ainsi que la simplicité de mise en œuvre, ils ne sont cependant pas assez efficaces et ne permettent pas pour la plupart d'entre eux les abattements recherchés et recommandés de DCO. Cela s'applique sur le traitement des effluents de raffineries également.

V.1.1.1 Coagulation-floculation

A côté du mécontentement concernant l'utilisation d'agents chimiques et les quantités importantes de boues actives qui en résultent. Ce procédé ne vise en partie majeure que les MES et les parties colloïdales laissant une bonne partie des pollutions organiques dissoutes. Son efficacité ne peut néanmoins être niée dans le traitement de différents effluents :

Il a été observé par **Slimat et al. [40]**, **Verma et al. [41]** et **Zahrim et al. [42]**, qu'en traitement d'eaux de brasseries par exemple, l'utilisation de chitosane (bio-polymère naturel) comme coagulant a permis l'élimination de 96% de la turbidité et seulement 50% de la DCO contenues dans ces eaux.

Pour le traitement d'effluents laitiers qui sont moins chargés en matières organiques mais riches en nutriments, **A. AYECHÉ** et **A. BALASKA** ont abouti à une élimination de 92% des MES mais aussi une faible élimination de la DCO par coagulation –floculation. [39]

V.1.1.2 Adsorption

Contrairement à la coagulation-floculation, le charbon actif est réservé à l'élimination des polluants dissous y compris ceux organiques. Ce traitement simple qui a prouvé sa grande efficacité est basé sur la propriété de certains matériaux adsorbants tel que le charbon actif de fixer les molécules organique de la phase liquide. Néanmoins, cette méthode est non destructive, c'est-à-dire elle nécessite un traitement ultérieur pour dégrader les polluants adsorbés et concentrés, ce qui engendre des coûts supplémentaires.

Cette technique a fait l'objet de grandes études mais malgré son efficacité prouvée, elle se limite au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leurs coûts. [27]

Dans le cadre de notre étude, l'utilisation du charbon actif par **OLAFADÉHAN et al.** [43] en traitement des eaux de brasseries par exemple, a permis l'élimination de 98% avec un dosage de 15g de carbone pour 100ml d'eaux de brasserie qui est une dose assez importante et engendre un coût immense.

V.1.1.3 Filtration et séparation membranaire

La nano-filtration et l'osmose inverse sont deux techniques généralement utilisées dans l'élimination des sels dans les eaux déjà traitées dans un processus d'affinage mais l'utilisation de la nano-filtration a abouti à d'excellents résultats dans le traitement d'eaux de brasseries en éliminant la DCO à 100% ainsi que 70% d'ions de chlorures, selon l'étude de **BRAEKEN et al.** [44]

V.1.2 Traitements biologiques

Les traitements biologiques ne sont appliqués que sur les eaux à caractère biodégradable. En se servant de micro-organismes qui secrètent dans le milieu des enzymes qui servent de catalyseurs aux réactions chimiques et biochimiques durant l'oxydation des polluants. Ces traitements sont plus efficaces dans l'élimination de matières organiques mais le temps de séjour constitue leur inconvénient majeur ainsi que l'inadaptation aux changements de charges en pollution et aux conditions de fonctionnement spécialement la température. Economiquement, ce

procédé peut être considéré cher en cas de dimensionnement de la station d'épuration selon la charge maximale en polluants qui ne se produit qu'occasionnellement.

V.1.2.1 Traitements aérobies

Selon **Blöcher et al. [45]**, 95% de DCO initiale peut être éliminée à l'aide d'un bioréacteur à membranes immergées appliquées aux rejets de l'industrie de production de jus de fruits. [25]

BLOOR et al. [46], de leur côté, en utilisant un réacteur aérobie pour le traitement d'eaux de brasseries ayant une charge initiale de 50 kg/m³.jour ont obtenu un résultat de 97% sur 37 jours. [2]

V.1.2.2 Traitement anaérobie

L'étude d'**AUSTERMANN-HAUN et al. [47]**, affirment que 82 à 88% de la DCO peut être éliminée par traitement biologique anaérobie si la charge initiale est supérieure à 3500 mg/l et près de 87 à 90% d'abattement est observé pour des effluents issus de l'industrie de production de jus de fruits dont la DCO est situé dans l'intervalle [400 ;1300 mg/l]. [25] par contre une étude de **Chan et al. [48]** révèlent que le traitement anaérobie est réservé au traitement de charges dépassant les 5g/l.

Pour les eaux de brasseries, **PARAWIRA et al. [49]** ont obtenu une élimination de 57% de DCO et de 50 à 90% des MES en utilisant un lit à boue à flux ascendant (UASB).

V.1.3 Traitements électrochimiques

V.1.3.1 Electrocoagulation-Electro-floculation

L'électrocoagulation-électro-floculation, ce procédé électrolytique dérivé de la coagulation-floculation chimique basé sur la génération in-situ de coagulants résultant de la dissolution anodiques d'électrodes sacrificielles conçues pour cette raison.

Ce nom est généralement lié à l'élimination des MES, la réduction de la turbidité et l'élimination des colorants spécialement les colorants synthétiques textiles mais son efficacité s'étend au traitement du chrome, des nitrites, des cyanures, des sulfites et des ions de fluor. Elle peut également avoir un effet bactéricide dû aux champs électrique qui rend l'élimination des virus et autres micro-organismes pathogènes possible. [50]

Quant à l'application de ce procédé sur les effluents à caractère organique, nous retrouvons dans la littérature un bon nombre d'applications sur divers effluents avec différentes configurations, tantôt seul, tantôt couplé à d'autres procédés tels que la coagulation chimique.

DEBILLEMON [51], par exemple l'a appliqué sur différents effluents comme : les effluents urbains, les effluents de teinturerie, de fabrique de papier peint, des eaux colorées de cartonneries, de lavage de laine, de conserveries de légumes et de papeterie et a obtenu des abattements allant de 60 à 99% de DCO, 61 à 99% de DBO₅ et 95 à 100% des MES et ce pour un temps de séjour de 2.5min dans l'électro-coagulateur.

Dans le cadre du traitement des eaux de raffinerie et l'efficacité du procédé en question dans l'élimination de la matière organique, une étude effectuée sur des effluents d'une sucrerie par **OMPRAKACH SAHU [21]** a démontré que des résultats assez bons peuvent être obtenus par électrocoagulation : 79% de la couleur et 76% de DCO éliminées à un pH=6.5. L'ajout d'un électrolyte (NaCl) a permis d'améliorer ces résultats à 85% de DCO et 89% de couleur éliminées. Le couplage de cette électrocoagulation et la coagulation chimique par un coagulant obtenu en combinant du fluor ferrique et du sulfate ferreux est ensuite été adopté réussit à éliminer 98% de COD et 99.7% de couleur.

Quoique l'électrocoagulation a de dénombrables avantages spécialement par rapport la coagulation chimique du point de vue technique et écologique, la nécessité d'ajout d'électrolytes pour une conductivité suffisante induisant de cette manière une salinité importante de l'effluent en fin de traitement, la consommation énergétique engendrant des coûts de traitement importants ainsi que les coûts dus au remplacement des électrodes sacrificiels constituent toujours un frein pour l'utilisation de ce procédé.

V.1.4 Traitements par POA

Les POA viennent palier aux inconvénients des procédés d'oxydation chimique et remplacer des procédés pouvant être peu efficaces, très coûteux ou présentant des inconvénients de mise en œuvre et d'entretien mais l'opportunité d'application de ces procédés se limite à un seuil de 5g/l de DCO. Au-delà de cette valeur leur consommation énergétique pourrait constituer un frein à leur utilisation. C'est pour cette raison que nous trouvons souvent en littérature des couplages d'oxydation avancée avec un autre procédé physique ou biologique. [52]

V.1.4.1 Traitements par procédés chimiques en phase homogène

Le procédé issu de couplage des ions de fer (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène inscrit sous le nom de réacteur de Fenton est le système d'oxydation le plus courant.

Basé sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène provoquée par les ions de fer ferreux obtenus par dissolution des sels métalliques ajoutés au début de traitement, ce procédé est contraint par divers obstacles dont l'intervalle étroit de son action, la teneur de la régénération des ions de fer ferriques à partir des fers ferreux, la précipitation de résidus de fer (hydroxydes de fer) durs à éliminer et nécessitant un traitement ultérieur ce qui engendre des coûts supplémentaires.

Ces pour ces multiples raisons que le réacteur Fenton est utilisé en couplage avec les UV ou l'énergie électrique (réacteur photo-Fenton ou électro-Fenton). Ces deux sources d'énergie portent solution aux problèmes posés (en augmentant la vitesse de décomposition de H_2O_2 provoquée par les UV et les ions (Fe^{2+}) en parallèle dans le cadre du procédé photo-Fenton) et (en générant des ions(Fe^{2+}) par réduction cathodique dans le processus de traitement par électro-traitement).

Dans un exemple d'application d'électro-Fenton sur des effluents colorés par des colorants de types BB41, BB46 et BY2, des abattements de la couleur de 93, 82 et 73% sont respectivement obtenus par **BOUFI-CHERGUI Soûad [53]** après six heures de traitement. Sur la même ligne, il a été enregistré des taux de 93, 85 et 95% dans le même ordre par photo-Fenton.

Bien que le procédé photo Fenton semble plus performant vis-à-vis des abattements, l'électro-Fenton est plus appliqué car il ne nécessite aucun ajout chimique.

V.1.4.2 Traitement par procédés photo-catalytiques

Une étude de **Arnauld-Armaury Sillet et al. [54]**, faite sur six échantillons dont quatre de lixiviats et trois types d'effluents industriels de charge organique allant de 550 à 6900 mg/l dont deux seulement sont biodégradables. Il leur est attribué un traitement photo-catalytique en phase homogène associant les U.V au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce procédé peut être utilisé comme prétraitement pour améliorer la biodégradabilité ou bien comme post-traitement pour éliminer les composés non biodégradables : élimination de 25 à 91% mais ces valeurs diminuent légèrement à l'échelle pilote, ce qui rendra perplexes à propos de taux d'efficacité à l'échelle industrielle.

Tandis que le traitement par photo-catalyse hétérogène effectué par **S.SARAN et al. [55]** pour des eaux usées de raffineries de sucre issues d'un traitement secondaire a prouvé son efficacité dans l'élimination de la DCO, de la DBO₅, de la couleur, de la turbidité et des TSS. L'irradiation du catalyseur s'est faite au soleil, chose qui présente un grand avantage économique en comparaison avec l'irradiation appliquée au peroxyde et l'ozone dans la photo-catalyse homogène qui ne présente guère la possibilité d'être irradié au soleil. Néanmoins, l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur affecte le taux d'élimination de la DCO, chose qui a été prouvée dans cette étude.

Comme il a été souligné auparavant, ce traitement a été conçu dans cette étude dans le cadre d'un traitement tertiaire des eaux issus de raffineries de sucre dont les caractéristiques en fin de traitement secondaire : effluent maronnasse, d'une DBO de 542 mg/l et d'une valeur de DCO égale à 640mg/l. Le taux d'abattement de la DCO de ces eaux et avec l'ajout du peroxydes d'hydrogène, à des conditions favorables peut atteindre 99% ce qui satisfait les normes de réutilisation en procédé ou en irrigation.

V.1.4.3 Traitement par procédés sono-chimiques

V.1.4.4 Oxydation électrochimique

L'oxydation anodique présente l'avantage d'agir de deux manières distinctes : la combustion et la conversion.

La conversion électrochimique : dans un processus de prétraitement de détoxification permettant de transformer en composés biodégradables susceptibles d'être éliminés par un procédé biologique.

La combustion électrochimique : dans un processus de traitement final qui se fait par oxydation totale des produits organiques en dioxyde de carbone et eau.

Ces deux réactions, comme elles peuvent se dérouler successivement, elles peuvent aussi se dérouler simultanément.

L'oxydation anodique constitue de cette manière une excellente alternative pour le recyclage des eaux car l'oxydation des polluants s'effectue à la surface de l'anode sans ou avec peu d'ajouts chimiques et par conséquent sans sous-produits de dégradation. Elle se caractérise également par les innombrables avantages et solutions qu'il présente dont : le recours à l'électricité qui est une démarche écologique, la facilité d'automatisation, son efficacité, sa

simplicité, sa facilité de mise en œuvre. D'ailleurs, le recours à ce mode de traitement a été étudié sur une multitude d'effluents : le traitement des eaux résiduaires de fortes charges organiques [56], le traitement des effluents contenant des micropolluants organiques persistants [57], le traitement des opérations de nettoyage de cuves industrielles [57], la dégradation des colorants textiles tel que le cristal violet [56], dégradation des pesticides [58].

De plus, à côté de l'oxydation anodique, il existe d'autres méthodes pour l'amélioration des performances du traitement électrochimique dont : [27]

- a. *L'utilisation d'électrodes de grande surface* : La performance des électrodes dépend du rapport de la surface d'électrode sur le volume d'eau à traiter. La durée de traitement est d'autant plus faible que la surface spécifique est plus élevée. C'est pour cette raison que les électrodes de grande surface sont souvent appliquées pour les développements industriels. Cela augmente la possibilité de contact de l'électrolyte avec leur surface et par conséquent leur efficacité.
- b. *L'électro-polymérisation*: L'électro-polymérisation sert à polymériser (concentrer) les polluants qui se trouvent en solution diluée par dépôt sur les électrodes à grandes surfaces afin de les éliminer
- c. *Procédés hybrides* : L'hybridation de procédés existants en effectuant leur couplage avec les procédés électrochimiques permet de profiter de leurs avantages en réduisant leurs inconvénients et en améliorant l'efficacité du traitement global. De ces traitements, nous citons la nano-filtration, l'osmose inverse, la coagulation et l'adsorption.

Isbath Bona Ouré Sani [56] a appliqué l'électro-oxydation pour le traitement des eaux résiduaires industrielles dont la DCO est égale à 10000 mg/l, d'une forte turbidité et une valeur des MES élevée contenant de fines particules colloïdales, du phosphore majoritairement organique avec une concentration de 19mg/l des 23mg/l de phosphore total. Pour l'optimisation de ce procédé, trois électrodes ont été utilisées (BDD, Ti/IrO₂, MMO) aboutissant au meilleur résultat en utilisant des électrodes en BDD avec un abattement de 91±4.9% de DCO.

Il a été également sujet dans cette étude de couplage d'électro-oxydation à l'électrocoagulation effectuée comme prétraitement permettant seulement une élimination de 56% de DCO, une

valeur qui s'élève à 94% de DCO à côté d'une élimination de turbidité de 84% et 97% avec ce couplage.

François ZAVISKA [57], à son tour a démontré l'efficacité de l'électro-oxydation sur la dégradation de composés organiques persistants de type colorants organiques de synthèse, l'utrazine, le chlortétracycline et enfin le bisphénol contenus dans des effluents urbains industriels avec un abattement allant à 90% sur des électrodes de, (Ti/PbO₂).

Dans, le cadre de recyclage d'eau, il est souvent question de couplage et de procédés hybrides. C'est le cas de l'étude d'**Ines BOUAZIZ KARIM [27]** sur les solutions organiques diluées qui consiste à la démonstration de l'efficacité d'associer l'adsorption à l'oxydation anodique permettant ainsi de concentrer les polluants afin de les éliminer.

V.2 Choix du procédé

Le choix judicieux d'un procédé de traitement ou une chaîne de traitements pour une eau quelconque repose sur une étude détaillée de ses différentes caractéristiques (physiques, chimiques et microbiologiques) conduisant à la connaissance de son caractère dominant (organique, minérale ou mixte) ainsi que sa composition microbiologique et sa toxicité. En effet, il est indispensable de savoir si l'eau en question est une eau dominée par une pollution biodégradable ou pas. L'étude de l'effluent et une recherche concernant les procédés de traitement ainsi que leurs limites nous conduit à éliminer les procédés paraissant les moins efficaces. Un troisième paramètre à étudier est l'usage des eaux à traiter. Il est évident qu'une eau destinée à la réutilisation ne se contentera pas des procédés conventionnels utilisés pour satisfaire les normes de rejet.

Il est indispensable de rappeler que nous cherchons à entreprendre une pratique en concubinage avec la démarche écologique espérée dans le cadre de gérer durablement les ressources en eau et le développement enregistré en technologies de traitement des eaux. Le recours à la ressource non conventionnelle et le recyclage des rejets industriels s'avère indispensable, constituant à la fois une protection des ressources en eau et de l'environnement en général et un revient économique inestimable pour les industriels.

Dans notre cas, les effluents de raffineries sont des effluents colorés à caractère organique, d'une forte DCO, dont une bonne partie est biodégradable. Cela nous oriente à estimer qu'un traitement biologique serait nécessaire mais ce traitement est contraint par la présence de composés aromatiques libérés dans ces eaux par les résines échangeuses d'ions lors

de la décoloration du sucre roux. Ces composés sont non biodégradables, ce qui nous met dans l'obligation de penser à un autre procédé de traitement ou à un mode d'amélioration de ce dernier. Il a été proposé par exemple, de traiter les effluents de sucreries par électrocoagulation. Celle-ci a permis l'élimination d'une bonne partie de la DCO mais reste insuffisante dans le cadre de leur réutilisation (seulement 76% de DCO éliminée). Une raison pour laquelle elle a été suivie par la coagulation chimique, permettant de cette manière l'élimination de 98% de DCO et 99,7 de la couleur. Ces chiffres peuvent être satisfaisants mais ils s'accompagnent par d'autres problèmes tels que la salinité enfin de traitement et la nécessité d'éliminer les boues formées car bien-entendu la coagulation n'est pas un procédé d'élimination proprement dit. [21]

Cette initiative n'est pas la seule à avoir eu recours à l'électricité. Il a été sujet d'améliorer les propriétés de plusieurs traitements en l'associant à cette source d'énergie, donnant naissance à divers procédés : l'électro-flottation, électro-adsorption, électro-oxydation. Cette dernière est classée parmi les POA.

Les POA présentent à leur tour des caractéristiques intéressantes que ce soit dans l'abattement de la DCO ou l'oxydation de composés réfractaires ou toxiques. Basés essentiellement sur la production d'entités radicalaires très puissantes OH° , capables de dégrader une large gamme de polluants en sous-produits plus vulnérables aux traitements conventionnels, spécialement les traitements biologiques ou de les minéraliser complètement en CO_2 et en H_2O .

Dans cette catégorie de procédés, il existe une variété de mécanismes pouvant donner naissance aux radicaux hydroxyles ou d'autres espèces radicalaires, certes moins fortes en oxydation et plus sélectives mais portant leur apport dans la dégradation des polluants. Cette multitude est due à l'énergie et aux mécanismes mis au service de la production de ces oxydants, de telle sorte que nous distinguons les procédés ayant recours au couplage chimiques, aux ultraviolets, à l'électricité et aux ondes sonores.

Malgré les innombrables avantages et apports des POA dans le traitement des eaux usées, ils sont contraints par quelques obstacles tels que le manque de performance vis-à-vis d'effluents de charge organique dépassant 5g/l et le coût de traitement spécialement pour les fortes charges et les grands volumes d'eau. [52]

Il nous paraît donc judicieux de coupler un procédé biologique à un procédé d'oxydation avancée. Une démarche paraissant logique et déjà entreprise selon quelques études. On retrouve par exemple, un schéma technologique traduisant cette stratégie de traitement d'effluents

industriels par couplage de l'oxydation anodique et un traitement biologique. Il est à noter que l'électro-oxydation peut à la fois être utilisée comme prétraitement de détoxification en vue de la dégradation des composés toxiques ou comme traitement final.

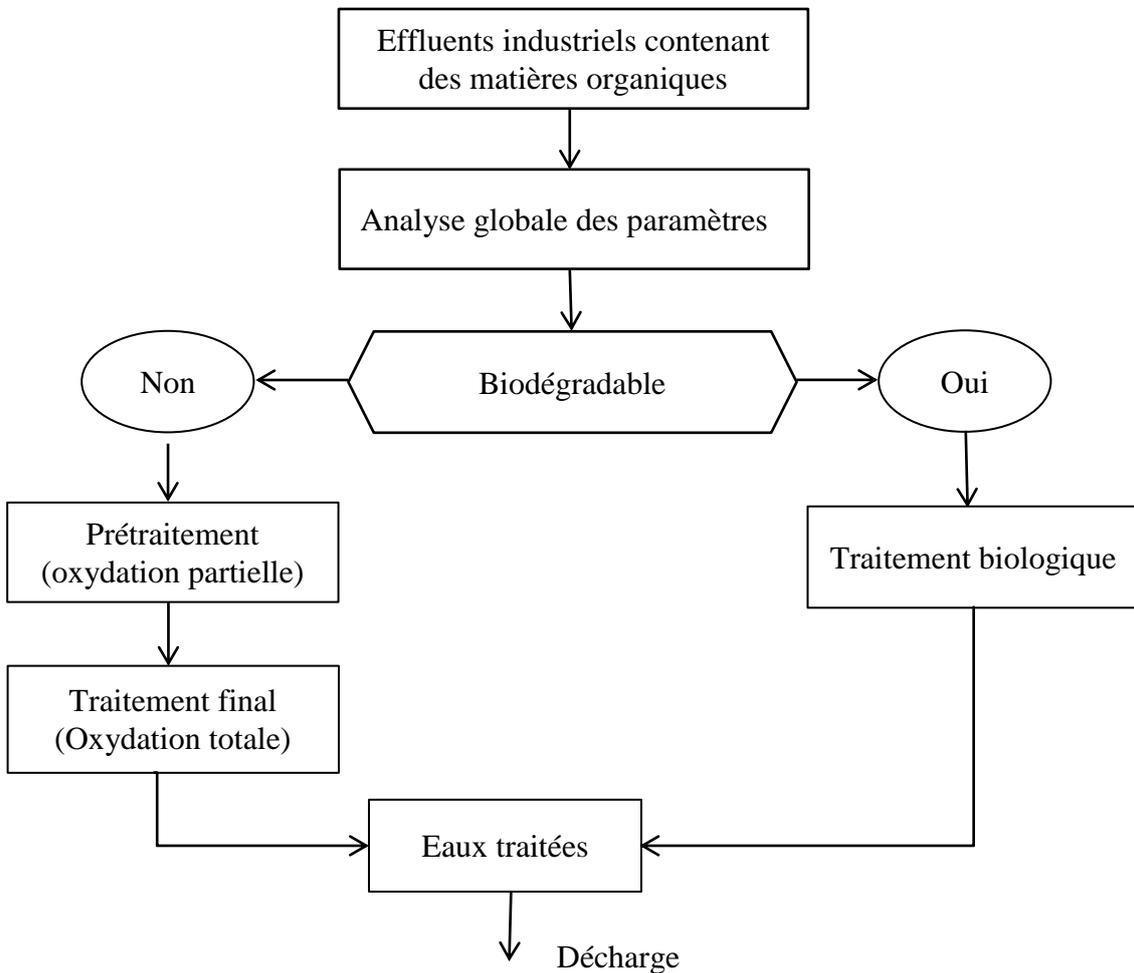


Figure V.1 Stratégie de traitement des effluents industriels. [59]

Ce schéma propose d'effectuer seulement un traitement biologique pour les eaux dont la pollution est biodégradable. Tandis qu'il est proposé, pour les eaux à caractère non biodégradable de commencer par une phase de détoxification ou d'élimination des composés réfractaires par oxydation anodique et le succéder soit par une autre étape d'oxydation total ou d'un traitement biologique.

Il est vrai que l'oxydation anodique a prouvé son efficacité dans la dégradation de polluant réfractaires et dans l'abattement de la DCO mais son utilisation pour le traitement complet d'une eau usée pourrait engendrer des coûts élevés.

Nous jugeons aussi que l'autre chemin pris, consistant à suivre l'étape d'oxydation par un traitement biologique pourrait peut-être passer quand il s'agit de rejets mais la possibilité de réutiliser ces eaux directement en fin de ce traitement paraît irraisonnable en raison de persistance de micro-organismes dans ces eaux.

En raffinage de sucre, comme il a été expliqué auparavant, il n'est pas possible d'effectuer un traitement biologique seul sur ses eaux usées malgré leur biodégradabilité et les abattements importants enregistrés:

L'utilisation d'un ABR (Anaerobic Baffled Reactor) à quatre compartiments dans le traitement des eaux usées de raffineries de sucre a permis un abattement de 94.8% de DCO avec une moyenne de $5.33 \text{ kg/m}^3\text{jour}$ de DCO. [60]

Tandis que l'utilisation d'un SBR (Sequencing Batch Reactor) pour des eaux d'une unité agro-alimentaire enregistre des taux d'abattements moyens mensuels de 98% de DCO et 99% de DBO_5 . Il est remarqué, par contre que ces effluents en fin de traitement sont chargés de matières jaunâtres. [61]

Nous concluons donc qu'il serait convenable de commencer par une phase de traitement biologique dans un réacteur SBR et le succéder par un traitement par oxydation anodique sur des électrodes de Titane.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons procédé à la confrontation des différents procédés existants et utilisés dans le traitement des effluents issus de raffinage de sucre et ceux de l'industrie agro-alimentaire en général. Selon la littérature et les études effectuées sur cette thématique, la nécessité d'effectuer un couplage nous a paru évidente, une pratique déjà entretenue selon les schémas technologiques consultés associant un traitement biologique et un traitement par oxydation avancée mais nous avons procédé à un changement dans le cheminement des deux traitements pour améliorer la qualité d'eau et satisfaire les normes de réutilisation.

En effet, nous proposons d'effectuer un traitement biologique dans un SBR permettant une élimination quasi-totale de la DCO [61] et le faire suivre par une oxydation anodique sur des électrodes de Titane.

Conclusion générale

L'industrie est le deuxième secteur consommateur d'eau après l'agriculture notamment l'industrie agroalimentaire qui s'en sert pour de multiples usages dans le procédé de fabrication dans le refroidissement, dans le nettoyage, dans la fabrication de certains aliments comme matière première. Ces usages satisfaits par d'importants prélèvements des ressources naturelles, engendrent par la suite des pollutions dévastatrices pour l'environnement et les milieux aquatiques.

Dans une démarche de lutte contre ce phénomène, la dépollution et le traitement des rejets industriels ont longtemps été la préoccupation majeure de notre époque mais aujourd'hui qu'on parle de gestion durable d'eau, il s'avère économiquement et écologiquement important de recycler les eaux usées et les réutiliser.

Notre étude s'inscrit dans ce cadre. Après une révision des différentes caractéristiques des eaux de raffineries de sucre et la détermination de leur caractère organique et biodégradable ainsi que leur composition chimique s'avérant comprendre des composés non biocompatibles, nous avons cherché à établir un procédé de traitement permettant l'élimination de la DCO et les composés aromatiques efficacement en vue de satisfaire les normes de recyclage.

La mise au point sur les différents procédés existants et utilisés dans le traitement des eaux de l'industrie agro-alimentaire et spécifiquement en traitement des eaux de raffineries nous a permis de déceler les obstacles rencontrés et les limites d'application de ces derniers. Quoiqu'il existe une multitude de procédés, ils présentent des inconvénients qui empêchent d'atteindre les objectifs techniques et économiques souhaités. En effet, bien que les traitements biologiques soient très performants en matière de dégradation des matières organiques, ils sont impuissants vis-à-vis des composés réfractaires et toxiques. Tandis que les traitements physico-chimiques sont majoritairement conçus pour la séparation des polluants de la phase liquide et sont peu performants en traitement de la matière organique dissoute.

Le recours à l'électricité et autres sources d'énergie a permis l'évolution de nombreux procédés dont les procédés d'oxydation avancée reposant en grande partie sur la génération d'oxydants in-situ, n'impliquant donc pas d'ajouts chimiques. L'oxydation photo-catalytique et l'oxydation anodique ont fait l'objet de différentes recherches sur différents polluants mais vue les coûts pouvant être engendrés, nous avons opté pour un couplage associant un traitement biologique et un POA et l'oxydation anodique directe sur électrodes de Titane.

Le traitement biologique consiste à l'application d'un réacteur SBR pour pallier aux inconvénients liés à l'emprise au sol. Ce dernier permet une parfaite élimination de la DCO mais vu qu'il est incapable de dégrader les colorants qui y persistent, ces derniers seront éliminés à la surface des anodes.

Références bibliographiques.

- [1] **MOULIN, S., ROZEN-RECHELS, D. et STANKOVIC, M.**, cours : traitement des eaux usées, Atelier de l'eau QUANTITE vs QUALITE, Ecole nationale CERES-ERTI, Paris (France), 2012-2013.
- [2] **SAWADOGO, B.**, Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien, cas des eaux usées de brasseries de Burkina Faso, *thèse de doctorat*, Université de Montpellier, France, 160 pages, Décembre 2018.
- [3] **MIZI, A.**, Traitement des eaux de rejet d'une raffinerie-région de Béjaia et valorisation de déchets oléicoles, *thèse de doctorat d'Etat*, Université BADJI Mokhtar, Annaba, 163 pages, 2006.
- [4] **LIBES, Y.**, Les eaux usées et leur épuration, Université Nancy-Metz.
- [5] **CHARTIER, M.**, Les types de pollution de l'eau, *NOROIS*, No. 82-21ème année, pp.185-193, avril-juin 1974.
- [6] **ATTAB, S.**, Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration Haoud Berkaoui par l'utilisation d'un filtre à sable local, *mémoire de Magister*, Université Kasdi Merbah-Ouargla, Année, 2013.
- [7] **GUERGOUR S.**, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-Fenton, *mémoire de Magister*, Université ABBAS-Sétif-1, Décembre 2014.
- [8] <https://www.eaufrance.fr/les-impacts-de-la-pollution-de-leau>
- [9] **DESJARDINS, R.**, Le traitement des eaux, *éd. Presses internationales Polytechnique*, Canada, 304 pages, 1997.
- [10] **NAHLI, A., CHLAIDA, M.**, Contribution à la caractérisation physico-chimique des effluents de Cosumar (Casablanca, Maroc) en vue de leur traitement approprié, *European Scientific Journal*, Vol. 14, No. 9, pp. 212-225, Mars 2018.
- [11] **REGGAM, A.**, Contribution à l'étude de la qualité microbiologique et physico-chimique des eaux d'Oued Seybouse, *thèse de doctorat*, Université 8 Mai de Guelma, 134 pages, 2015.
- [12] <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/agroalimentaire/1785>
- [13] **BENNACER, L.**, les industries agroalimentaires : cas de la wilaya de Guelma dans le nord-est algérien, *thèse de doctorat en sciences*, 2018.
- [14] <http://www.made-in-algeria.com/news/industrie-agroalimentaire-44414.html>
- [15] **OURFELLI, M.**, le sucre : production commercialisation et usages dans la méditerranée médiévale, *éd. Leiden-Boston*, 851 pages, 2008.
- [16] **ARZATE Alfa**, Extraction et raffinage du sucre de canne, *ACER*, Saint-Norbert d'Arthabaska, 25 Novembre 2005.

- [17] <https://www.cirad.fr/nos-recherches/filieres-tropicales/canne-a-sucre/contexte-et-enjeux#:~:text=Les%20chiffres%20de%20la%20canne,%2C%2020%20%25%20de%20la%20b etterave.>
- [18] <https://www.niskae.fr/traitement-des-eaux-de-process.html>
- [19] <https://www.anses.fr/fr/system/files/GBPH2013sa0142.pdf>
- [20] **GUIMARAES, C., PORTO, P. et al.**, Continuous decolourization of a sugar refinery wastewater in a modified rotating biological contactor with *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on polyurethane foam disks, *Process Biochemistry*, No. 40, pp. 535-540, 2005.
- [21] **OMPRAKASH SAHU**, Electro-oxidation and chemical oxidation treatment of sugar industry wastewater with ferrous material: an investigation of physicochemical characteristic of sludge, *South Africa Journal of Chemical Engineering*, No. 28, pp. 26-38.
- [22] Décret n°09-209 exécutif du 17 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.
- [23] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, Article n°10, Journal officiel de la république algérienne n°26.
- [24] **CRINI, G., BADOT, P.M.**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique, éd. *Presses Universitaires de Franche-Comté*, Université de Franche-Comté, 2007.
- [25] **ASSELIN, M.**, Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matières organiques, *mémoire en vue de l'obtention de grade de maitre ès en sciences*, Université de Québec, 249pages, février 2007.
- [26] **WARNIER, L.**, Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques. Prom. : Van Lierde, André <http://hdl.handle.net/2078.1/5188>
- [27] **BOUAZIZ KARIME, I.**, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, *thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 176 pages, septembre 2014.
- [28] **MOLETTA, R.**, Méthanisation II, éd. *Lavoisier*, 547pages, Paris,2011.
- [29] **CHEBLI, D.**, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, *thèse de doctorat en sciences*, université de Ferhat Abbas, 188pages, février 2012.
- [30] **TRABELSI, S.**, Etude de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques : Application aux lixiviats de la décharge tunisienne « Jebel Chakir », *thèse de doctorat en sciences appliquées*, université de Carthage, 190 pages, 2011.

[31] ZAVISKA F. et al., Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 22, No. 4, pp. 535-564.

[32] A. DAODIA, M.M. et al, Elimination de la matière organique par le procédé d'électrocoagulation : comparaison à la coagulation chimique, *Déchets sciences techniques*, No72, pp. 1-7, Novembre 2016.

[33] GRESLEI, A. et al., Intérêts techniques et économiques du traitement membranaire en vue du recyclage, *Technique sciences méthodes*, No. 12, pp. 111-136, décembre 2007.

[34] BOUTIN, C. et al., Technologies d'épuration en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées (REUT). *Irstea*, pp.100, 2009.

[35] CARION, L. et al., Gestion de l'eau dans les industries agroalimentaires , *Office internationale de l'eau*, Strasbourg, Septembre 2011.

[30] TRABELSI, S., Etude de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques : Application aux lixiviats de la décharge tunisienne « Jebel Chakir », *thèse de doctorat en sciences appliquées*, université de Carthage, 190 pages, 2011.

[37] DIRANY, A., Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, *thèse de doctorat en sciences agricoles*, Université Paris-Est, 184 pages, 2010.

[38] NAJI, T., Développement d'un procédé électrolytique de désinfection et de traitement des eaux récréatives de piscines, *mémoire en vue d'obtention de M.Sc*, Université de Québec, 91 pages, 2007.

[39] Ayeche, R. et BALASKA, A., caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, Vol. 20, No. 2, pp. 83-93, 2010.

[40] SLIMATE, G.S., The treatment of brewery wastewater for reuse b integration of coagulation/floculation and sedimentation with the carbon nanotubes "sandwiched" in granular filter bed, *J.ind. Eng. Chem*, N°21, pp.1277-1285, 2015.

[41] DASH, A. K. et al., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewater, *J. Environ. Manage*, No. 93, 154-168.

[42] ZHRIM, A.Y et al., Coagulation with polymers for nanofiltration pretreatment of highly concentrated dyes : A review, *Desalination*, No. 266, 1-16, 2011.

[43] OLAFADEHAN, O.A et al., Treatment of bewery wastewater effluent using activate carbon from coconut shell, *Ing. J. Appl. Sci. Technol*, No. 2, pp. 165-178, 2012.

[44] BRAEKEN, L. et al., Regeneration of bewery wastewater using nanofiltration, *Water Res*, No. 38, pp. 3075-3082, 2004.

- [45] **BLÖCHER, C. et al.**, Biological treatment of wastewater from fruit juice production using a membrane bioreactor: parameters limiting membrane performance, *Water Sci. Technol. Water Supply*, Vol.3, No. 5, pp. 253-259, 2003.
- [46] **BLOOR, J.C et al.**, High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor, *Water Res*, No. 29, pp.1917-1223.
- [47] **AUSTERMANN, U. et al.**, UASB Reactor in the fruit juice industry, *Water Sci. Technol.*, No. 36, pp. 407-414, 1997.
- [48] **CHEN, X et al.**, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol*, N° 19, pp. 65-76, 2000.
- [49] **PARAWIRA, W.**, A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer bewery wastewater in tropiacal climate using a full scale UASB reactor seeded with activated sludge, *Press Biochem*, No. 40, pp. 593-599, 2005.
- [50] **ZONGO, I.**, Etude expérimental et théorique de procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, *thèse de doctorat de l'INPL*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 222 pages, Novembre2009.
- [51] **DEBILLEMON, P.**, Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol.10, pp. 129-136, 1996
- [52] **CHERGUI, S.B. et ALLOUNE, R.**, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD*, pp. 163-170, 2007.
- [53] **BOUAFIA, S.**, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton, *thèse de doctorat*, Université de Paris-Est et Saâd Dahlab, 138 pages, octobre 2010.
- [54] **AMAURY.SILLET, A. et al.**, Utilisation de la photo-oxydation UV/H₂O₂ pour l'élimination du carbone organique dissous (COD) dans les effluents contenant des composés non biodégradables, *Revue francophone d'écologie industrielle*, No. 21, pp.38-42.
- [55] **Saran, S.**, Pilot scale thin film plate reactors for photocatalyse, *Environ Sci Pollut Res*, No. 23, pp.177730-17741, 2016.
- [56] **ISBATH, B.O.S**, Combination des procédés d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées résiduaires issus des opérations de nettoyage de cuves industrielles, *Mémoire M.Sc*, Université de Québec, 88 pages, Août 2018.
- [57] **ZAVISKA, F.**, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, *Thèse de philosophia doctor*, Université de Québec, 347 pages.
- [58] **Aimer, Y.**, Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 105 pages, Octobre 2019.

[59] **BOUAZIZ.K, I.**, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption – oxydation électrochimique, *Thèse doctorat*, 176 pages, septembre 2014.

[60] **JIANZHENG, L.**, Diversity and distribution of Methanogenic Archea in an Anaerobic Baffled Reactor (ABR): Treating sugar refinery wastewater, *Journal of Microbiology and biotechnology*, No. 2, pp. 137-143.

[61] **HEBABAZE, S. et al**, Etude des performances d'un réacteur biologique séquentiel SBR pour le traitement des effluents d'une entreprise agroalimentaire marocaine, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, No. 2, pp. 744-756.

Résumé

Ce travail traite la problématique concernant le recyclage des eaux dans l'industrie de raffinage de sucre freiné par la limitation des performances des procédés de traitement conventionnels de point de vue technique et économique . Dans l'objectif de contribuer au choix judicieux d'un traitement adéquat à l'usage souhaité, nous avons fait le point sur les paramètres de pollution, les caractéristiques des eaux de raffinage, les procédés de traitement utilisés dans ce domaine et enfin les procédés avancés dont : les procédés d'oxydation avancée. La forte charge organique, la coloration due à la présence de composés aromatiques réfractaires ainsi que la biodégradabilité sont les caractéristiques principales des eaux de raffinage. L'élimination des colorants étant impossible par un traitement biologique, nous avons opté pour un traitement d'affinage par oxydation anodique sur des électrodes en Titane, permettant l'élimination des sucres qui persistent ainsi que les composés aromatiques à la suite d'un traitement biologique dans un réacteur SBR qui aurait éliminé la quasi-totalité de la matière organique.

Mots-clés : Raffinage de sucre, procédés de traitement, recyclage, POA.

Abstract

This work talks about the issue of water recycling in sugar refining industry which is constrained by the limitation of conventional treatment processes performance, technically and economically. To contribute in the choice of the best process to treat this wastewater to reuse it, we studied the pollution parameters, refining wastewater characteristics, treatment processes used conventionally and finally the advanced processes: Advanced oxidation processes. The high organic discharge, the coloration caused by the presence of aromatic compounds and the biodegradability are the main characteristics of refining wastewater. Being impossible to eliminate by a biological treatment, persistent aromatic compound are seen to be treated by anodic oxidation on titanium electrodes which eliminate also persistent sugar, after a biological treatment in an SBR. This one eliminates the quasi-totality of the organic discharge.

Keywords: sugar refining, treatment processes, recycling, AOP.

ملخص

يتناول هذا العمل الإشكالية المطروحة حول إعادة تدوير مياه الصرف الخاصة بصناعة تكرير السكر التي تعترضها محدودية أداء عمليات المعالجة التقليدية تقنيا و اقتصاديا، بغرض المساهمة في اختيار أفضل طريقة لمعالجة هذه المياه و إعادة استعمالها، قمنا بدراسة معالم التلوث، خصائص مياه الصرف الخاصة بتكرير السكر، طرق المعالجة التقليدية و أخيرا الطرق المتقدمة: عمليات الأكسدة المتقدمة. الحمولة العضوية القوية، اللون الذي يعود لوجود مركبات عطرية و كذلك قابلية التحلل لبيولوجي هي الخصائص الأساسية لهذه المياه. بسبب استحالة القضاء عليه بعملية معالجة بيولوجية، يتم معالجة المركبات العطرية بطريقة الأكسدة الكهروكيميائية (الأنودية) بالكثودات التيتانيوم التي تقوم كذلك بتحليل السكر المتبقي بعد عملية المعالجة البيولوجية بواسطة المفاعل لبيولوجي التسلسلي الذي يزيل الأغلبية الساحقة للحمولة العضوية.

الكلمات المفتاحية: تكرير السكر، عمليات المعالجة، التدوير، عمليات الأكسدة المتقدمة.