

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et de l'Environnement
Centre de Développement des Énergies Renouvelables

Mémoire de projet de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et de l'Environnement

Faisabilité de production d'hydrogène à partir d'un traitement électrochimique des eaux de rejets de la raffinerie d'Alger

Réalisé par :

BENSLIMANE Ishak et CHEMLAL Camelia

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2023

Composition du jury :

Présidente	N. Djellouli	MCB	ENP
Examinatrice	C. Tchekiken	MCB	ENP
Promoteur	A. M'raoui	MRA	CDER
Co-Promotrice	F. Lassouane	MRA	CDER
Co-Promoteur	N. Mameri	Professeur	ENP

ENP 2023

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et de l'Environnement
Centre de Développement des Énergies Renouvelables

Mémoire de projet de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et de l'Environnement

Faisabilité de production d'hydrogène à partir d'un traitement électrochimique des eaux de rejets de la raffinerie d'Alger

Réalisé par :

BENSLIMANE Ishak et CHEMLAL Camelia

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2023

Composition du jury :

Présidente	N. Djellouli	MCB	ENP
Examinatrice	C. Tchekiken	MCB	ENP
Promoteur	A. M'raoui	MRA	CDER
Co-Promotrice	F. Lassouane	MRA	CDER
Co-Promoteur	N. Mameri	Professeur	ENP

ENP 2023

في هذه الدراسة، تم استخدام تقنية التختثر الكهربائي (EC) لمعالجة مياه الصرف الصناعي الناتجة عن مصفاة النفط المرتبطة بإنتاج الهيدروجين. تم إجراء التجارب في وعاء كيميائي بدفعات متتالية. تم تصميم هذا الوعاء لضمان إستعادة الغاز المنتج تم تقييم وتحسين تأثير الإعدادات الرئيسية، وهي الرقم الهيدروجيني pH الأولي (4-10) ووقت التحليل الكهربائي (15-35 دقيقة) وكثافة التيار (80-200 أمبير/متر مربع) على نسبة انخفاض الطلب الكيميائي على الأكسجين (DCO) باستخدام خطط التجارب. أظهرت النتائج المحصل عليها نسبة انخفاض الـ DCO الأمثل بنسبة 56.18% عند الرقم الهيدروجيني 7.94 وكثافة التيار 85.82 أمبير/متر مربع ووقت التحليل الكهربائي 34.93 دقيقة. زيادة على ذلك، أظهرت دراسة جدوى إنتاج الهيدروجين إنتاجاً للغاز يبلغ 430 مل. من خلال هذه النتائج المشجعة، تظهر إمكانية حقيقية لتطبيق تقنية التختثر الكهربائي لمعالجة مياه الصرف الصناعي وإنتاج الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية: التختثر كهربائي، الطلب الكيميائي على الأكسجين (DCO)، الهيدروجين، التحسين، الخطط التجريبية، مياه الصرف الصحي،

Abstract

In the present study, electrocoagulation (EC) was used to treat wastewater from oil refineries in conjunction with hydrogen production. The experiments were carried out in batch in an electrochemical reactor. This reactor was designed to ensure recovery of the gas produced. The effects of the main parameters, namely initial pH (4-10), electrolysis time (15-35 min) and current density (80-200 A/m²), on the chemical oxygen demand (COD) abatement rate were evaluated and optimised using experimental designs. The results obtained showed an optimum COD abatement rate of 56.18% with a pH of 7.94, a current density of 85.82 A/m² and an electrolysis time of 34.93 min. In addition, the parametric study on the feasibility of hydrogen production showed a gas production of 430 mL. These very encouraging results show that the wastewater electrocoagulation process has real potential for hydrogen production.

Key words: electrocoagulation, COD, hydrogen, optimisation, experimental design, wastewater

Résumé

Dans la présente étude, l'électrocoagulation (EC) a été utilisée pour le traitement des eaux usées issue de raffinerie de pétrole couplée à la production de l'hydrogène. Les expériences ont été réalisées en batch dans un réacteur électrochimique. Ce réacteur a été conçu pour assurer la récupération du gaz produit. Les effets des principaux paramètres, à savoir le pH initial (4–10), le temps d'électrolyse (15–35 min) et la densité de courant (80–200 A/m²), sur le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été évalués et optimisés en utilisant les plans d'expériences. Les résultats obtenus ont montré un taux d'abattement de la DCO optimal de 56,18% avec pour un pH de 7,94, une densité de courant de 85,82 A/m² et un temps d'électrolyse de 34,93 min. En outre, l'étude paramétrique sur la faisabilité de production d'hydrogène a montré une production de gaz de 430 mL. A travers ces résultats qui sont très encourageants, il ressort un réel potentiel pour l'application du procédé d'électrocoagulation des eaux usées pour la production d'hydrogène.

Mot clés : électrocoagulation, DCO, hydrogène, optimisation, plans d'expériences, eaux usées

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'études.

Tout d'abord, nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude envers nos promoteurs, le Dr. Abdelhamid MRAOUI et le Dr. Fatiha LASSOUANE, pour leur présence, leur écoute et leur générosité. Nous sommes témoins de tous les efforts qu'ils ont fournis à nos côtés, ainsi que des journées entières passées au laboratoire à nous épauler.

Nous tenons également à remercier chaleureusement notre co-promoteur, le Pr. Nabil MAMERI, qui a veillé à ce que nous ne manquions de rien pour mener à bien notre projet.

Nous saisissons également cette occasion pour exprimer notre reconnaissance envers les membres du jury :

Madame Naima DJELLOULI, Maître de conférences classe B à l'ENP, d'avoir accepté d'assumer la présidence du jury.

Madame Chahinez TCHEKIKEN, Maître de conférences classe B à l'ENP, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à l'équipe de la division hydrogène du CDER, en particulier Madame Fathia et Monsieur Zouhair.

Nous souhaitons également remercier Monsieur Reda, le technicien de laboratoire du département QHSE-GRI, ainsi que Monsieur LAASALI du département génie des procédés et environnement, pour nous avoir ouvert les portes du laboratoire, pour leur encouragement, leur soutien et leur serviabilité.

Nous tenons à exprimer notre gratitude particulière envers Monsieur Mohamed pour sa disponibilité constante à répondre à nos questions, à discuter de nos idées et à nous fournir des orientations précieuses. Sa générosité et son soutien ont été d'une grande importance pour nous tout au long de notre projet.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance envers nos enseignants au sein du Département Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique, qui ont grandement contribué à notre formation.

À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, nous vous remercions énormément.

Dédicaces

A mes parents, qui m'ont inculqué la valeur du savoir.

A ma sœur, Ferial, ma confidente et éternel soutien

A la mémoire de mes grands-parents,

A toute ma famille,

A mes chères amies Kaouther, Amel, Rym, Lina, Maissa, Celia, Rachel, pour les précieux moments partagés, votre aide, et votre soutien.

Je vous dédie ce modeste travail.

Affectueusement Camelia

Dédicaces « Ishak »

A mes chers parents, dont l'amour inconditionnel, les sacrifices incessants, le soutien indéfectible, les encouragements constants et les prières ferventes ont été mes piliers tout au long de mes études.

A mon frère Kiram et ma petite sœur Douaa, dont le soutien et l'encouragement ont été une source de motivation inépuisable tout au long de mon parcours académique.

A mon oncle Mahmoud, pour son aide, son écoute et ses conseils précieux.

A la mémoire de mes grands-parents.

A toute ma famille.

A mes chers amis du lycée Idir, Abdelilah et Yasmine, qui ont été présents à mes côtés et ont apporté leur soutien tout au long de cette période.

A mes chers amis de l'école Abdelhak, Adel, Mounaim, Oualid, Ahmed, Amine, Mehdi, Zineb et Lyna, avec qui j'ai entamé cette aventure en tant qu'étrangers et avec qui je partage aujourd'hui des souvenirs inoubliables, je vous remercie infiniment pour tout ce que vous avez apporté dans ma vie académique et personnelle.

Je dédie ce modeste travail.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale : 16

1. Généralités sur l'hydrogène 19

1.1 Propriétés de l'hydrogène 19

1.2 L'hydrogène : vecteur énergétique 21

1.3 Utilisations de l'hydrogène 21

1.4 Couleurs de l'hydrogène 23

1.5 Procédés de production de l'hydrogène : 23

1.5.1 Reformage des hydrocarbures fossiles et des liquides bio-dérivés 24

1.5.2 Gazéification et pyrolyse de la biomasse 25

1.5.3 Méthodes de production biologique 26

2 Pollution de l'eau 31

2.1. Sources de pollution de l'eau 31

2.2. Effets de la pollution de l'eau sur l'environnement 31

2.3. Conséquences de la pollution de l'eau sur la santé humaine 32

2.4 L'eau dans la production de carburant 32

2.5 Traitement des eaux de rejet de raffinerie : 33

3. Procédé d'électrocoagulation (EC) 34

3. 1 Historique 34

3.2 Principe de l'électrocoagulation 35

3.3 Les réactions aux électrodes 36

3.4. Les différents matériaux des électrodes 36

3.5 Principales lois d'électrolyse 37

3.5.1 Relation de Nernst 37

3.5.2 L'énergie nécessaire pour effectuer l'électrolyse : 37

3.5.3 La loi de Faraday : 38

3.5.4 Rendement faradique et rendement énergétique : 38

3.5.5 La tension de cellule : 39

3.6 Paramètres clés influençant l'EC 39

3.6.1 Nature des électrodes 39

3.6.2 pH de la solution 40

3.6.3 Densité de courant 40

3.6.4 Concentration initiale des polluants et temps de réaction	40
3.6.5 La distance inter-électrodes.....	41
3.7. Avantages et inconvénients de l'EC.....	41
3.7.1 Les avantages :	41
3.7.2 Les inconvénients :.....	42
Conclusion.....	43
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	45
1. Caractérisation de l'effluent de raffinerie	45
1.1. Potentiel Hydrogène.....	48
1.2. Conductivité électrique	48
1.3. Taux de sel dissous et Salinité :	49
1.4. Turbidité.....	49
1.5. Matières en suspension (MES)	49
1.6. Demande chimique en oxygène (DCO).....	50
1.7. Chlorures.....	51
1.8. Sulfates.....	52
1.9. Huiles et graisses.....	53
1.10. Phénols	54
1.11. Demande biologique en oxygène (DBO5)	54
1.12. Carbone organique total (COT).....	56
2. Mise au point du recteur électrochimique	57
2.1. Description du dispositif expérimental	57
2.2. Réacteur électrochimique.....	57
2.3. Plaques d'électrodes.....	57
3. Démarche expérimentale.....	58
3.1. Optimisation des conditions d'électrocoagulation par les plans d'expériences.....	59
3.2. Construction du plan de Box-Behnken (BBD)	59
3.3. Modélisation mathématique	60
3.4. Analyse statistique et optimisation	60
3.5. Calcul du taux de dissolution de l'anode sacrificielle.....	61
3.6. Etude de la faisabilité de production d'hydrogène	61
Chapitre 3 : Résultats et discussions	64
1. Caractérisation de l'effluent de raffinerie	64
2. Modélisation et optimisation du procédé d'électrocoagulation par le plan Box-Behnken	65
2.1. Optimisation des conditions du procédé d'électrocoagulation	65
2.2. Effets des facteurs principaux sur le taux d'abattement de la DCO	70
2.3. Modèle réduit	75
2.4. Courbes de surface de réponse de l'interaction pH-DC.....	76
2.5. Optimisation de la réponse par la fonction désirabilité	78
2.6. Variation du pH initial au cours du temps	78
2.7. Masse dissoute de l'anode sacrificielle.....	79
3. Etude de la faisabilité de production d'hydrogène.....	81
Etude paramétrique	81

3.1. Effet du pH sur la production du gaz	82
3.2. Effet de la densité du courant sur l'évolution de la production du gaz	83
3.3. Evolution du gaz en fonction du temps.....	84
Conclusion.....	85
Conclusion générale	87
Références bibliographiques	90
Annexes	94
Annexe 1 :	94
Mode opératoire DCO :.....	94
Annexe 2.....	95
Mode opératoire phénols :.....	95
Annexe 3.....	96
Facteurs de conversion de la DBO ₅ en fonction du volume de prise	96

Liste des abréviations

CE : Conductivité électrique
COT : Carbone organique total
CT : Carbone total
CIT : Carbone inorganique total
DBO : Demande biochimique en oxygène
DC : Densité de courant
DCO : Demande chimique en oxygène
DO : Densité optique
EC : Electrocoagulation
IEA : International Energy Agency
KHP : Biphtalate de potassium
MES : Matière en suspension
NTU : Nephelometric Turbidity Units
PEM : Membrane échangeuse de proton
pH : Potentiel hydrogène
RE : Rendement énergétique
SI : Système internationale
SOEC : Cellule d'électrolyse à oxyde solide.
TDS : Taux de sel dissous

Liste des symboles

Symbole	Nom	Unité
A_{ox}	Activité de l'espèce oxydante	-
A_{red}	Activité de l'espèce réductrice	-
A	Espèce oxydante	-
β_0	Coefficient constant du modèle	-
β_i	Coefficient linéaire	-
β_{ii}	Coefficient quadratique	-
β_{ij}	Coefficient d'interaction	-
C.V %	Coefficient de variation	%
ΔX	Pas de variation de la variable réelle	-
E_0	Potentiel d'équilibre de l'électrode	V
E_0^0	Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard	V
E_{App}	Tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur	V
E_{Eq}	Potentiel d'équilibre	V
E_{rev}	Tension réversible	V
F	Constante de Faraday	C.m ⁻¹
I	Intensité de courant imposé	A
J	Densité de courant	A m ⁻²
m	Masse du métal dissous ou de gaz formé	g
M	Masse molaire de l'élément considéré	g/mol
n	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction	-
η_a	Surtension anodique	V
η_c	Surtension cathodique	V
P	Espèce réductrice	-
R_0	Résistance électrique	Ω
R	Constante des gaz parfaits	J/mol·K

Symbole	Nom	Unité
R^2	Coefficient de détermination	-
$R^2_{\text{ajusté}}$	Coefficient de détermination ajusté	-
S	Surface d'électrode	m ²
t	Temps	s
T	Température absolue	k
U_{cell}	Tension de cellule	V
W_{elec}	Énergie	J
X0	Valeur de la variable réelle au centre du domaine	-
x1	pH	-
x2	Densité de courant	A m ⁻²
x3	Temps	min
xi	Valeur de la variable codée indépendante	-
Xi	Valeur de la variable réelle indépendante	-
xi, xj	Variables d'entrée qui influencent la réponse y	-
y	Réponse prédite par le modèle (DCO(%))	-
γ_p	Nombre de moles de P produites	mol
z	Nombre d'électrons mis en jeu	-

Liste des figures

Figure 1 : Principaux secteurs industriels utilisant l'hydrogène (IEA)[10].	22
Figure 2: Cellule PEM.....	28
Figure 3: Electrolyseur alcalin	29
Figure 4: La cellule d'électrolyse à oxyde solide (SOEC)	30
Figure 5: Schéma du principe de l'électrocoagulation [16].	35
Figure 6. Mesure du pH.....	48
Figure 7: Mesure de la conductivité.....	49
Figure 8. Mesure de la turbidité	49
Figure 9. Mesure des MES.....	50
Figure 10. Matériels utilisés pour l'analyse de la DCO.....	51
Figure 11. Couleur rougeâtre de l'eau après dosage.....	52
Figure 12. Matériels utilisés pour la détermination des huiles et graisses	53
Figure 13. Matériels pour l'analyse des phénols	54
Figure 14 : Matériels utilisés pour la mesure de la DBO	55
Figure 15 : Analyseur du COT	56
Figure 16 : Dispositif expérimental.....	58
Figure 17. Représentation des DCO (%) prédits en fonction des DCO (%) expérimentales...	68
Figure 18. Effet des facteurs principaux sur le taux d'abattement de la DCO (a) pH, (b) DC, (c) temps.....	71
Figure 19. Effet des facteurs d'interaction sur le taux d'abattement de la DCO. (a) pH-DC, (b) pH-temps, (c) DC- temps.....	74
Figure 20. Surface de réponse (a) 3D et (b) isoréponse 2D de l'effet du pH et la DC sur le taux d'abattement de la DCO.....	77
Figure 21: Variation du pH initial après électrocoagulation	79
Figure 22. Masse dissoute (a) expérimentale, (b) théorique	80
Figure 23: Volume d'hydrogène produit calculé theoriquement.	82
Figure 24. Effet du pH initial sur la production du gaz.....	83
Figure 25 : Effet de la DC sue la production du gaz	84
Figure 26 : Evolution du gaz en fonction du temps	85
Figure 27. Courbe d'étalonnage de la DCO.....	95
Figure 28. Courbe d'étalonnage des phénols.....	95

Liste des Tableaux

Tableau 1: Propriétés de l'hydrogène atomique[7].....	20
Tableau 2: Propriétés de l'hydrogène moléculaire[7].....	20
Tableau 3 : couleurs d'hydrogène.....	23
Tableau 4 : Principaux polluants présents dans l'eau [12].....	32
Tableau 5 : Conservation des échantillons.....	46
Tableau 6: Matériels et réactifs utilisés.....	47
Tableau 7. Domaine expérimental pour le procédé d'électrocoagulation par le plan BBD.....	60
Tableau 8. Caractéristiques de l'effluent de la raffinerie de Berraki.....	64
Tableau 9. Résultats expérimentaux et prédits de la demande chimique en oxygène (DCO) .	66
Tableau 10. Résumé des statistiques d'ajustement du modèle.....	67
Tableau 11. Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique	69
Tableau 12. Résumé des statistiques d'ajustement du modèle réduit	75
Tableau 13. Résultats d'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique réduit.....	76
Tableau 14. Conditions optimales et la réponse proposées par le logiciel <i>Design-Expert</i>	78
Tableau 15 : masse des floes.....	81
Tableau 16: . Les valeurs des prises et les facteurs de correction correspondant	96

Introduction générale

Introduction générale :

La demande mondiale croissante en énergie, environ 9938 millions de tonnes d'équivalent pétrole (Mtoe) en 2018, dont 80 67% de combustibles fossiles, combinée aux préoccupations environnementales grandissantes, a conduit à une quête mondiale pour des sources d'énergie plus propres et durables. Dans ce contexte, l'hydrogène gazeux émerge comme une alternative prometteuse en tant que vecteur énergétique propre et polyvalent en raison de ses caractéristiques, de son énergie massique élevée (122 kJ g^{-1}), de sa faible empreinte carbone et de sa durabilité [1]. En plus, il peut être produit via des processus propres et de manière durable. Cependant, la production d'hydrogène pose un défi majeur, à savoir son extraction à partir de sources abondantes et accessibles.

Les raffineries de pétrole, en tant que centres de production d'énergie, génèrent des quantités significatives d'effluents contenant de l'hydrogène gazeux. Ces effluents, souvent considérés comme des déchets, représentent une opportunité inexploitée de récupération d'hydrogène. Les technologies conventionnelles de séparation de l'hydrogène à partir des effluents industriels nécessitent des procédés complexes et coûteux, tels que l'adsorption, la cryogénie ou la compression. Cependant, l'électro-coagulation émerge comme une technique alternative prometteuse pour la récupération de l'hydrogène gazeux à partir de ces effluents., [2];[3], [4].

L'électro-coagulation est une méthode électrochimique de traitement des effluents qui utilise la formation de floccs pour éliminer les contaminants présents dans l'eau, en dissolvant du métal de l'anode avec formation simultanée d'ions hydroxyle, et générant de l'hydrogène gazeux à la cathode qui peut être récupéré pour être utilisé comme source d'énergie ou comme réactif pour d'autres applications industrielles[2]. Cette technique présente des avantages significatifs tels que la production de coagulant in situ induite par la dissolution du métal à l'aide d'un courant électrique, la combinaison de trois procédés (coagulation, floculation, décantation) en une seule étape, un temps de réaction/rétention plus court, et l'élimination des petites particules et des composés organiques et inorganique [5]. Cependant, son potentiel pour la récupération de l'hydrogène gazeux à partir des effluents industriels de raffineries de pétrole reste largement inexploré.

Ce travail entre dans le cadre de la préservation de l'environnement grâce à un double objectif : la réduction de la pollution des eaux de rejets de la raffinerie d'Alger par électrolyse

ainsi que sa revalorisation afin de produire du gaz d'hydrogène. L'objectif principal est de concevoir un dispositif électrochimique efficace, capable de maximiser le rendement de récupération d'hydrogène tout en minimisant les coûts énergétiques et opérationnels. À cette fin, des expérimentations en laboratoire seront réalisées pour évaluer les paramètres clés tels que la composition des effluents, le pH, la densité de courant et les conditions de fonctionnement optimales.

Les résultats de cette recherche pourraient contribuer de manière significative à la transition vers une économie basée sur l'hydrogène en exploitant les effluents industriels des raffineries de pétrole comme une source viable d'hydrogène gazeux. En outre, cette étude pourrait également apporter des perspectives nouvelles sur les applications potentielles de l'électro-coagulation en tant que méthode de récupération de l'hydrogène gazeux dans d'autres industries et domaines d'intérêt.

Le présent manuscrit est présenté de la façon suivante :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique qui est réparti en quatre sections. La première partie se repose sur des généralités sur l'hydrogène. Nous présenterons la deuxième partie détaillée sur la pollution des eaux, leurs origines et leur impact sur l'environnement puis une dernière partie introduisant les concepts de base et le mécanisme d'électrocoagulation ainsi que les facteurs influant le processus.

Le deuxième chapitre de ce travail expose les outils qui ont été employés durant la mise en œuvre expérimentale. Cette section englobe les techniques analytiques qui ont été utilisées pour caractériser l'effluent de pétrole ainsi que la démarche expérimentale adoptée.

Dans le chapitre III, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sont exposés et discutés. Ce chapitre se base principalement sur les quatre parties suivantes :

1. Caractérisation de l'effluent de raffinerie de pétrole
2. Optimisation des paramètres influençant le procédé d'électrocoagulation pour un taux d'abattement de la DCO maximal en utilisant les plans d'expériences.
3. Etude de faisabilité de production d'hydrogène par le procédé d'électrocoagulation en étudiant l'effet de quelques paramètres physico-chimiques influençant production d'hydrogène.

Chapitre 1 : Généralités

1. Généralités sur l'hydrogène

Malgré sa prédominance en tant qu'atome le plus abondant dans l'univers, représentant plus de 74% de la masse du Soleil, l'hydrogène se trouve rarement à l'état moléculaire à la surface de la Terre, car il se retrouve généralement combiné à d'autres éléments chimiques. Bien que certains médias mentionnent parfois l'existence de sources naturelles d'hydrogène, qui pourraient éventuellement offrir des alternatives pour accéder à cette ressource, l'extraction de cet hydrogène naturel est encore à un stade préliminaire et les coûts d'exploitation associés restent extrêmement élevés.

Actuellement, la méthode la plus simple et immédiate pour obtenir de l'hydrogène consiste à l'extraire des molécules qui le contiennent naturellement, telles que l'eau et les hydrocarbures. Contrairement au pétrole, au charbon et au gaz naturel, qui sont considérés comme des sources d'énergie primaire, l'hydrogène est essentiellement une forme d'énergie secondaire. Par conséquent, il doit d'abord être produit, puis stocké, transporté et distribué [6].

1.1 Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore et hautement inflammable. Il existe trois types d'hydrogène : l'hydrogène atomique, l'hydrogène moléculaire et l'hydrogène ionisé[7].

Les propriétés de l'hydrogène sont nombreuses. Il est très réactif et peut réagir avec de nombreux autres éléments chimiques pour former des composés. Il est également très léger et peut facilement s'échapper dans l'atmosphère et hautement inflammable. L'hydrogène est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité et possède la conductivité thermique la plus élevée parmi tous les gaz ainsi qu'un pouvoir calorifique élevé, sa combustion libère une énorme quantité d'énergie, Cet élément possède la plus grande quantité d'énergie par unité de masse par rapport à tous les autres combustibles.

Tableau 1: Propriétés de l'hydrogène atomique[7]

Propriété	Valeur	Unité
Nombre atomique	1	-
Configuration électronique	1s1	-
Masse atomique	1.008	-
Affinité électronique	0.7542	électron volts
Electro négativité	2.1	-
Potentiel d'ionisation	13.595	électrons volts
Moment quadripolaire nucléaire	0	-
Spin	$1/2$	-
Rayon ionique	0,208	nm
Rayon de van der Waals	0,12	nm

Tableau 2: Propriétés de l'hydrogène moléculaire[7]

Propriété	Valeur	Unité
Point d'ébullition	-252,77 °C	°C
Point de fusion	-259,20 °C	°C
Distance de liaison	0,7416	Å
Densité critique	0,0310	g/cm ³
Pression critique	13,0	atm
Température critique	-240	°C
Densité du liquide	-252,78 degrés	°C
Densité du solide	0,08671	g/cm ³
Énergie de dissociation	104,19	Kcal/mol
Chaleur de combustion dans l'eau (g)	-57,796	Kcal/mol
Chaleur de fusion	28	cal/mol
Chaleur de vaporisation	216	cal/mol
Potentiel d'ionisation	15,427	électronvolts

1.2 L'hydrogène : vecteur énergétique

Le gaz de dihydrogène, dit hydrogène par abus de langage est souvent qualifiée de « vecteur énergétique », car elle est produite à partir de sources d'énergie, puis utilisée pour stocker ou fournir de l'énergie.

L'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique offre de nombreux avantages, tels que sa densité énergétique élevée, l'absence de sous-produits polluants lors de la combustion[8], en effet sa combustion ne produit que de l'eau et de l'énergie. Ayant la capacité calorifique la plus élevée de tous, 1 g d'hydrogène fournit la même quantité d'énergie que 2,8 g d'essence[9]. De plus, sa liquéfaction le rend relativement facile à stocker et à transporter sur de longues distances[8].

1.3 Utilisations de l'hydrogène

Le projet d'économie de l'hydrogène est basé sur l'utilisation de l'hydrogène comme carburant et vecteur d'énergie, il est cependant très utilisé dans l'industrie, sa demande a d'ailleurs été multipliée par trois entre 1975 et 2018 [9].

- **Utilisation de l'hydrogène dans l'industrie**

L'hydrogène est un produit chimique de base utilisé dans de nombreux processus industriels dans l'industrie chimique et pétrochimique, on peut citer les utilisations suivantes [9]:

- La production d'engrais, la production de verre, le raffinage du pétrole et les processus métallurgiques.
- Un réactif pour la production d'ammoniac, de méthanol, pour le traitement du pétrole ainsi que pour la réduction du tétrachlorure de silicium en silicium, nécessaire au traitement des semi-conducteurs dans l'industrie électronique.
- Un éliminateur d'oxygène dans le recuit, le frittage et le brasage au four dans l'industrie métallurgique
- Un piègeur d'oxygène et une impédance contre la corrosion qu'il peut produire, utilisé dans les réacteurs nucléaires lorsque l'eau se dissocie sous l'effet de la chaleur.

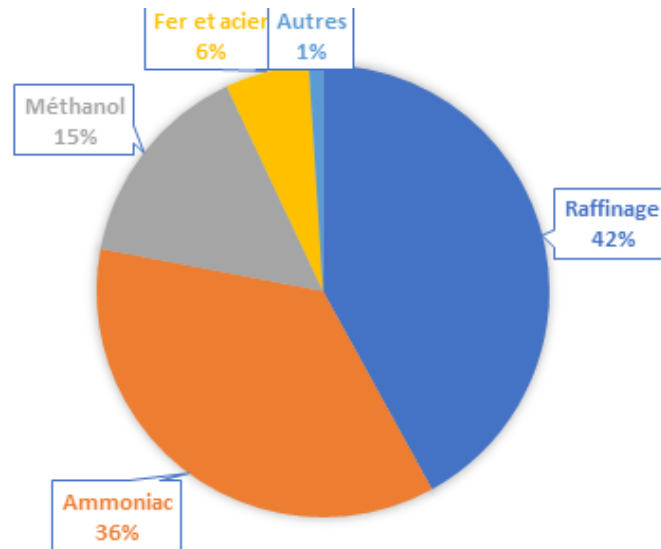


Figure 1 : Principaux secteurs industriels utilisant l'hydrogène (IEA)[10].

- **Stockage et production de l'énergie à partir de l'hydrogène :**

Lors de la production de l'énergie à partir des différentes techniques renouvelables telles que le solaire ou l'éolien ou autres, ce n'est pas toute l'énergie produite qui est consommée, une partie va donc être stockée dans les batteries mais parfois cela ne suffit pas. Cette énergie va donc servir à produire de l'hydrogène grâce au procédé d'électrolyse de l'eau.

- **Production d'énergie à partir de l'hydrogène**

L'hydrogène peut être utilisé comme carburant, cela se fait notamment dans l'industrie aéronautique où l'hydrogène liquide et l'oxygène liquide, leur combustion permet de créer une énergie capable de propulser des fusées.

Pour produire de l'énergie électrique, l'hydrogène va servir de carburant pour pile à combustible qui agit comme étant le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est injecté d'un côté et l'oxygène est injecté de l'autre, la membrane échangeuse de protons laisse passer les ions d'hydrogène chargés positivement pour pouvoir s'attacher à un atome d'oxygène et rejeter de l'eau tandis que les électrons libérés produisent de l'électricité et des molécules d'eau sont rejetées.

1.4 Couleurs de l'hydrogène

L'hydrogène est selon sa méthode de production classé par des couleurs [11]:

Tableau 3 : couleurs d'hydrogène

Couleur	Source	Description
Vert	Energies renouvelables	L'hydrogène vert est produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité renouvelable. Pas d'émission de CO ₂ .
Bleu	Combustibles fossiles	L'hydrogène bleu provient de combustibles fossiles avec capture et stockage du CO ₂ . Peut inclure l'utilisation du carbone capturé.
Gris	Combustibles fossiles	L'hydrogène gris est produit à partir de combustibles fossiles, émettant du CO ₂ dans l'atmosphère.
Noir/Brun	Charbon	L'hydrogène noir/brun est produit à partir du charbon, avec des émissions de CO ₂ et de monoxyde de carbone.
Turquoise	Méthane	L'hydrogène turquoise est extrait par fractionnement thermique du méthane, éliminant le carbone sous forme solide.
Violet	L'énergie nucléaire	L'hydrogène violet est produit par électrolyse chimio-thermique combinée à la séparation de l'eau à partir de l'énergie nucléaire.
Rose	L'énergie nucléaire	L'hydrogène rose est produit par électrolyse de l'eau en utilisant l'électricité d'une centrale nucléaire.
Rouge	L'énergie nucléaire	L'hydrogène rouge est produit par fractionnement catalytique à haute température de l'eau, en utilisant l'énergie nucléaire.
Blanc	Nature	L'hydrogène blanc fait référence à l'hydrogène naturel.

1.5 Procédés de production de l'hydrogène :

L'hydrogène sous forme moléculaire peut être produit à partir de nombreuses sources différentes et de nombreuses manières différentes [8]. Aujourd'hui, l'hydrogène est le plus souvent produit à des fins industrielles par le reformage à la vapeur du gaz naturel (connu sous le nom de "reformage du méthane à la vapeur") et à partir d'autres hydrocarbures dans les raffineries de pétrole, mais il est également produit par l'électrolyse de l'eau et comme sous-

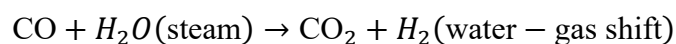
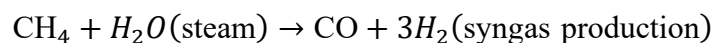
produit de certains procédés industriels tels que la production de chlore et de soude. Bien que les méthodes de production d'hydrogène présentent souvent plusieurs aspects et puissent être regroupées de diverses manières, elles peuvent être organisées comme suit[8], [9] :

- Réformation des hydrocarbures fossiles et des liquides bio-dérivés.
- Gazéification du charbon et d'autres hydrocarbures
- Procédés électrochimiques
- Gazéification et pyrolyse de la biomasse
- Production biologique à partir de la biomasse
- Méthodes photoélectrochimiques
- Méthodes thermochimiques à haute température

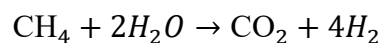
1.5.1 Reformage des hydrocarbures fossiles et des liquides bio-dérivés

Le procédé de reformage des hydrocarbures le plus largement utilisé est le reformage du méthane à la vapeur (SMR). Le SMR est le procédé par lequel le gaz naturel, un autre hydrocarbure ou un autre flux riche en méthane, tel que le biogaz ou le gaz de décharge, est mis en réaction avec de la vapeur en présence d'un catalyseur pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Dans le procédé SMR, le monoxyde de carbone est d'abord produit avec de l'hydrogène (ce mélange est connu sous le nom de "syngaz"), puis une série de réactions de conversion eau-gaz convertit le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène supplémentaire par l'injection de vapeur supplémentaire. Le changement eau-gaz se produit d'abord dans une étape à haute température, à environ 350 °C, puis dans une étape à plus basse température, à environ 190-210 °C. Quatre molécules d'hydrogène sont produites pour chaque molécule de dioxyde de carbone, ce qui fait du SMR un procédé à relativement faible teneur en carbone.

Les réactions globales du SMR sont les suivantes :



Réaction globale



Le procédé SMR produit un gaz riche en hydrogène qui est généralement de l'ordre de 70 à 75 % d'hydrogène sur une base sèche, avec de plus petites quantités de méthane (2 à 6 %),

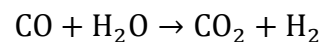
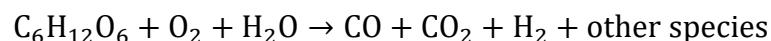
de monoxyde de carbone (7 à 10 %) et de dioxyde de carbone (6 à 14 %). L'efficacité du procédé SMR utilisant le gaz naturel comme charge d'alimentation est généralement d'environ 74 % sur une base LHV[8], [9].

1.5.2 Gazéification et pyrolyse de la biomasse

Les technologies de conversion de la biomasse peuvent être divisées en procédés thermochimiques et biochimiques. Les procédés thermochimiques ont tendance à être moins coûteux car ils peuvent fonctionner à des températures plus élevées et donc obtenir des taux de réaction plus importants. Ils impliquent la gazéification ou la pyrolyse (chauffage de la biomasse en l'absence d'oxygène) pour produire un flux gazeux riche en hydrogène appelé "gaz de synthèse" (un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone). Ils peuvent utiliser un large éventail de types de biomasse. En revanche, les procédés fermentatifs à base d'enzymes sont actuellement limités aux matières premières humides à base de sucre, mais pourraient inclure les matières premières cellulosiques à l'avenir grâce à des améliorations continues des techniques et des systèmes de traitement.

Les matières premières de la biomasse peuvent être gazéifiées de la même manière que les hydrocarbures fossiles et peuvent également être converties par pyrolyse. La gazéification implique un reformage POX et/ou à la vapeur pour produire une combinaison de gaz et de produits carbonisés, où les produits carbonisés peuvent ensuite être réduits pour produire finalement un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane. La réaction de gaz à l'eau peut ensuite être utilisée pour produire de l'hydrogène supplémentaire à partir de monoxyde de carbone et d'eau, et le méthane peut également être reformé en hydrogène supplémentaire en utilisant le SMR. Voici quelques exemples de réactions chimiques, en utilisant le glucose comme exemple d'hydrocarbure :

Réaction gazéification de la biomasse



+ small amount of heat ("water–gas shift")

L'un des principaux problèmes de la gazéification de la biomasse est la formation de goudron au cours du processus, qui est un produit indésirable car il ne peut pas être facilement reformé en hydrogène. Afin de minimiser la formation de goudron, une conception soignée du

gazéificateur, l'incorporation d'additifs ou de catalyseurs, et un contrôle minutieux des variables opérationnelles peuvent être des stratégies efficaces.

La biomasse peut également produire des huiles oxygénées par pyrolyse (sans apport d'oxygène), qui peuvent ensuite être craquées et reformées à la vapeur pour produire du gaz de synthèse d'hydrogène et de dioxyde de carbone. L'un des avantages de cette méthode est que les bio-huiles sont plus faciles à transporter que la biomasse ou l'hydrogène, et que l'hydrogène peut donc être produit dans le cadre d'un processus en deux étapes à différents endroits, en optimisant l'approvisionnement en matières premières et la distribution de l'hydrogène[8], [9].

1.5.3 Méthodes de production biologique

Il existe un large éventail de méthodes de production biologique, outre la gazéification ou la pyrolyse et le reformage de la biomasse et le reformage des biogaz. Il s'agit notamment des méthodes suivantes :

- **La production d'hydrogène par des bactéries photosynthétiques, y compris les méthodes de fermentation à l'obscurité**

Un certain nombre de procédés de fermentation pour la production d'hydrogène à l'aide de souches bactériennes sont à l'étude. On peut généralement les classer en deux catégories : les méthodes "photobiologiques", où l'énergie solaire est captée pour aider à conduire le processus de fermentation, et les méthodes qui utilisent des matières organiques préalablement produites par le processus de photosynthèse, qui contiennent de l'hydrogène associé à la fixation du carbone. Les principaux problèmes liés aux méthodes photobiologiques directes sont les rendements de conversion relativement faibles des systèmes solaires et le fait que de l'oxygène est produit en même temps que l'hydrogène, ce qui crée des risques pour la sécurité et des difficultés à réguler le niveau d'oxygène dans l'environnement de fermentation (un facteur important pour l'efficacité de ces systèmes). Une autre option qui implique la conversion de matières organiques existantes en hydrogène est connue sous le nom de fermentation anaérobie ou "obscur". Ce processus utilise un certain type d'hydrogénase comme enzyme (les deux principaux types étant les hydrogénases NiFe et FeFe), utilise le pyruvate comme intermédiaire clé dans la voie de fermentation, et fonctionne mieux avec les matières premières riches en hydrates de carbone[8], [9].

- **La production d'hydrogène à partir d'algues**

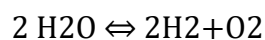
La capacité de diverses souches d'algues à produire de l'hydrogène est étudiée depuis un certain temps, avec une attention particulière pour les algues vertes unicellulaires et la combinaison potentielle de la production d'hydrogène à partir d'algues vertes avec une production supplémentaire d'hydrogène à partir de bactéries dans un concept de coproduction. Ces systèmes utilisent la photosynthèse dans la première étape pour produire de la biomasse d'algues et de l'hydrogène gazeux en utilisant l'enzyme [Fe]-hydrogénase. Dans la deuxième étape, le processus des algues vertes est couplé à la production d'une bactérie anoxygène (telle que *Rhodospirillum rubrum*) pour produire de l'adénosine triphosphate (ATP), qui est nécessaire pour le dégagement d'hydrogène à l'aide de l'enzyme nitrogénase. Enfin, au cours d'une troisième étape, des bactéries fermentaires telles que *Clostridium pasteurianum* catabolisent la biomasse d'algues/bactéries et augmentent encore le rendement en hydrogène[8], [9].

- **Les cellules d'électrolyse microbienne.**

Le concept de production basé sur la MEC nécessite deux étapes clés. Tout d'abord, un groupe de bactéries transforme en électricité le sucre inutilisé et le vinaigre indésirable provenant d'une fermentation inadéquate. Cependant, seule une petite quantité d'électricité est produite, et pas assez pour atteindre les 1,2 V nécessaires à la séparation de l'eau dans une réaction d'électrolyse typique. C'est pourquoi une quantité supplémentaire d'électricité provenant du réseau électrique est également utilisée. Ensuite, un autre groupe de bactéries utilise l'électricité pour séparer les molécules d'eau en oxygène et en hydrogène dans ce que l'on appelle "l'électrolyse microbienne"[8], [9].

1.5.4. Méthodes de production électrochimiques

L'électrolyse est une technique de décomposition des composés ioniques en leurs ions respectifs. L'électrolyse de l'eau se produit lorsqu'un courant continu est utilisé pour entraîner la décomposition de l'eau afin de générer ses éléments constitutifs, l'oxygène et l'hydrogène. Un générateur de courant électrique continu est connecté à deux électrodes, ces électrodes sont généralement constituées de métaux inertes tels que l'acier inoxydable, le platine ou l'iridium. L'eau se divise sous l'effet du courant, ce qui génère de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode est généré à l'anode par la réaction suivante[8] :



Le type d'électrolyseur varie en fonction du type d'électrolyte utilisé. Les technologies de production d'hydrogène les plus développées qui font appel à l'électrolyse sont :

- **Dans la technologie de l'électrolyseur PEM**

est placée dans l'eau, qui se divise ensuite en protons qui sont transportés à travers la membrane et vers la cathode où ils se combinent pour former de l'hydrogène l'oxygène reste dans l'anode[8].

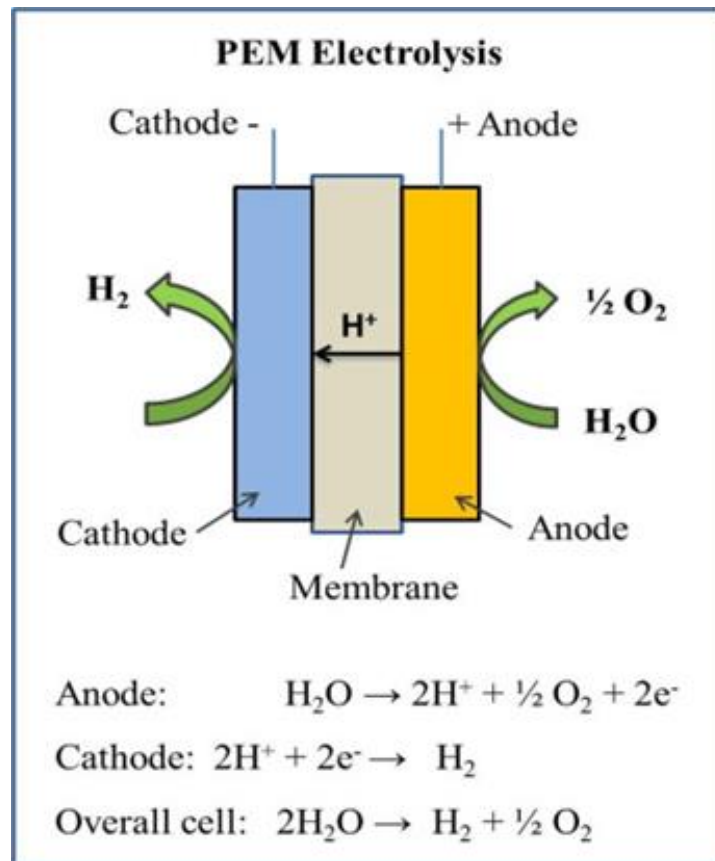


Figure 2: Cellule PEM

- **L'électrolyseur alcalin**

L'électrolyseur alcalin utilise comme électrolyte de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de l'hydroxyde de potassium (KOH) sous forme liquide. Il fonctionne à des températures basses, de l'ordre de 30 à 80 °C.

Le diaphragme est en amiante et les électrodes sont en nickel. Dans la zone de la cathode, l'eau se divise en pour former de l'hydrogène. Ce dernier est séparé de l'eau par une unité externe et les ions hydroxyde sont transportés dans l'électrolyte aqueux dans l'électrolyte aqueux où ils se déplacent vers l'anode pour produire de l'oxygène. La réaction de dissociation

de l'électrolyseur alcalin et un diagramme de l'électrolyse de l'eau alcaline sont présentés dans la figure 5 ci-dessous[8] :

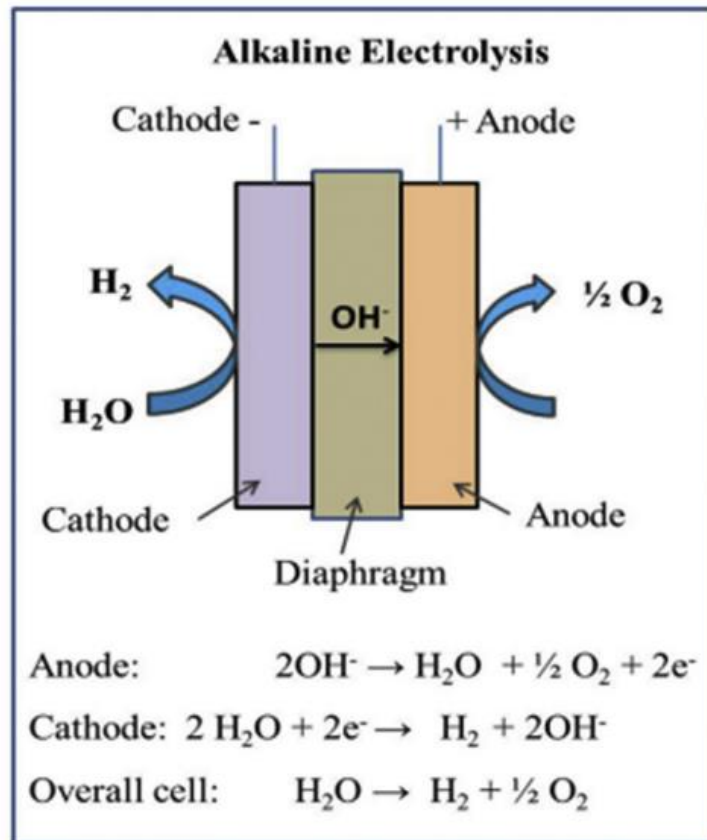


Figure 3: Electrolyseur alcalin

- **La cellule d'électrolyse à oxyde solide (SOEC)**

Cette cellule utilise l'oxygène comme conducteur, principalement du nickel ou de la zirconie stabilisée à l'yttrium. La céramique sous forme solide est également utilisée dans la SOEC en raison de sa conductivité ionique supérieure et de son rendement élevé qui surpasse celui des conducteurs d'oxygène à un taux d'oxygène de 1,5 %.

Cette technique présente un rendement énergétique élevé et une bonne résistance à l'usure et présente un rendement énergétique élevé et, avec l'application de la chaleur, le rendement de plus de 90 %. La figure 8 présente une illustration schématique de la SOEC et des réactions de dissociation dans les électrodes[8].

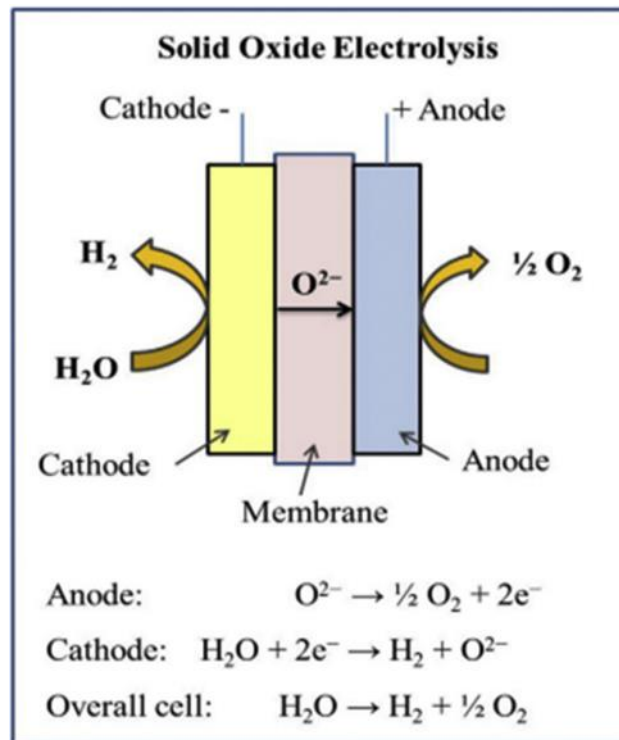


Figure 4: La cellule d'électrolyse à oxyde solide (SOEC)

2 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est un problème mondial qui a des répercussions significatives sur l'environnement, la santé humaine et la biodiversité aquatique. Elle se produit lorsque des substances nocives sont introduites dans les sources d'eau, telles que les rivières, les lacs, les océans et les nappes souterraines, altérant ainsi leur qualité et leur potentiel d'utilisation. La pollution de l'eau peut avoir des origines diverses, allant des rejets industriels et agricoles aux déversements d'eaux usées non traitées, en passant par les déversements accidentels d'hydrocarbures.

2.1. Sources de pollution de l'eau

Les sources de pollution de l'eau sont variées et peuvent être classées en deux catégories principales : les sources ponctuelles et les sources non ponctuelles. Les sources ponctuelles sont des points spécifiques de déversement de substances polluantes, tels que les usines industrielles, les installations de traitement des eaux usées et les sites d'élimination des déchets. Les sources non ponctuelles, en revanche, sont plus diffuses et résultent de l'écoulement des eaux de surface et des infiltrations à travers les sols agricoles, entraînant des rejets de pesticides, de fertilisants et d'autres produits chimiques dans les cours d'eau[12].

2.2. Effets de la pollution de l'eau sur l'environnement

La pollution de l'eau a des conséquences néfastes sur l'environnement aquatique. Elle peut entraîner une diminution de la biodiversité, la destruction des écosystèmes aquatiques, la dégradation des habitats et la perturbation des chaînes alimentaires. Les produits chimiques toxiques présents dans l'eau peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, provoquant des perturbations hormonales, des mutations génétiques et des maladies. De plus, l'eutrophisation, un phénomène causé par un excès de nutriments, peut provoquer une prolifération d'algues, entraînant une diminution de l'oxygène dissous et la création de zones mortes[12].

Tableau 4 : Principaux polluants présents dans l'eau [12]

Polluants	Effets environnementaux	Effets sanitaires
Les matières en suspension	- Eaux plus troubles : perturbe la photosynthèse, la respiration des poissons et colmate les milieux aquatiques	- Transportent des polluants ; ce qui augmente les risques d'absorption de substances toxiques par l'organisme
Pollution organique	- Asphyxie du milieu par consommation de l'oxygène dissous, mort des poissons - Stimulation de la production végétale (eutrophisation) et accumulation de boues - Faiblement biodégradable	- Favorise le développement d'organismes pathogènes pour l'Homme
Azote (nitrates, nitrites), Phosphore	- Eutrophisation des milieux aquatiques par excès de matières nutritives pour les végétaux (algues) et conduisant à l'asphyxie des milieux - Toxicité de l'ammoniaque et des nitrites pour la faune aquatique	- Nitrates : empoisonnement du sang chez les nourrissons par blocage de l'hémoglobine interdisant le transport de l'oxygène (maladie bleue) - Nitrites : cancers à long terme chez les adultes (même à faible concentration) si associés à certains pesticides
Métaux	Non biodégradables, bioaccumulables	- Troubles respiratoires, digestifs, nerveux ou cutanés - Arsenic, Nickel et Chrome sont également considérés comme cancérigènes
Pesticides	- Substances très dangereuses pour les milieux aquatiques - Polluants organiques persistants - S'adsorbent sur les matières en suspension et s'accumulent dans certains compartiments (sédiments, matières organiques, chaîne alimentaire)	- Les plus toxiques : les insecticides - Effets reprotoxiques (malformations, stérilité, troubles de la reproduction), mutagènes et cancérigènes

2.3. Conséquences de la pollution de l'eau sur la santé humaine

La pollution de l'eau a un impact direct sur la santé humaine, principalement par la contamination des sources d'eau potable. Lorsque l'eau potable est contaminée par des agents pathogènes tels que des bactéries ou des parasites, elle peut provoquer des maladies diarrhéiques, des infections gastro-intestinales et même des épidémies. De plus, l'exposition à long terme à des produits chimiques toxiques présents dans l'eau peut entraîner des problèmes de santé graves, tels que des cancers, des troubles endocriniens et des dysfonctionnements du système nerveux.[12]

2.4 L'eau dans la production de carburant

L'eau est largement utilisée dans la production d'hydrocarbure et de carburant, c'est une ressource indispensable dans le secteur du raffinage. La consommation en eau moyenne d'une raffinerie est passée de plusieurs m³ par tonne de brut dans les années 80 à 200 à 800 litres par

tonne actuellement. L'eau utilisée est généralement prélevée dans le milieu naturel : nappe souterraine, canal, étang, voire partiellement la mer et utilisée dans différentes unités dans la raffinerie :

- Alimentation des chaudières
- Les eaux de refroidissement
- Les eaux de process.

Après utilisation ces eaux notamment les eaux de process se retrouvent contaminées et chargées par les polluants suivants :

- Particules en suspension (TSS) :
 - Minérales : argiles, silice, différents précipités minéraux de calcium, de sulfate.
 - Organiques : émulsions résiduelles, bactéries
- Sels dissous (TDS)
- Métaux lourds et radioactifs,
- Produits organiques dissous : Hydrocarbures, BTEX, phénols et naphthalènes
- Des gaz dissous (CO_2 , H_2S)

2.5 Traitement des eaux de rejet de raffinerie :

Il existe différentes techniques de traitement des rejets industriels et des raffineries, telles que la filtration, la distillation, l'osmose inverse, la biodégradation, la méthanisation, etc. Cependant, l'une des techniques les plus prometteuses pour le traitement des effluents organiques est l'électrolyse, qui permet de produire de l'hydrogène tout en éliminant les contaminants organiques. L'utilisation de l'électrolyse pour le traitement des effluents organiques présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de traitement. Tout d'abord, elle est efficace pour éliminer une large gamme de contaminants organiques, y compris les produits chimiques toxiques, les huiles et les graisses. En outre, elle ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques coûteux ou nocifs pour l'environnement. Enfin, elle permet de produire de l'hydrogène propre et renouvelable, qui peut être utilisé comme source d'énergie alternative.

3. Procédé d'électrocoagulation (EC)

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées comprennent des approches physiques/mécaniques, chimiques et biologiques, mais elles présentent des inconvénients tels que la nécessité de vastes superficies. Il est donc nécessaire de développer des technologies avancées plus efficaces et moins coûteuses. Dans ce chapitre, nous aborderons l'électrocoagulation (EC), une technique innovante qui utilise l'électricité pour traiter les eaux usées. Nous explorerons l'historique de l'EC, son principe de fonctionnement, les différents matériaux utilisés pour les électrodes, les paramètres influençant l'EC, ainsi que les avantages et les inconvénients associés à cette technique prometteuse de traitement des eaux polluées.

3. 1 Historique

L'électrocoagulation n'est pas une technique nouvelle. Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. Une demande de licence a été déposée par la suite par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures. Plus tard, en 1909, l'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium et en fer a été brevetée aux États-Unis par Harries. En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina (1947), se base sur les résultats de Stuart et réalise une Comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes : Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. Back et coll. (1974) emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, Strokach en URSS, évoque divers « électrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques.

Malgré les avancées réalisées dans la technologie de l'électrocoagulation, son adoption a été freinée par l'émergence d'autres méthodes de traitement des eaux plus simples et moins coûteuses. Cependant, avec le développement de la législation sur les rejets d'eaux polluées et les progrès dans les procédés électrochimiques, l'électrocoagulation a regagné de l'intérêt après son optimisation pour minimiser la consommation d'énergie et augmenter l'efficacité de traitement et elle a été largement utilisée dans diverses industries telles que le textile et l'agroalimentaire.

Aujourd'hui, l'électrocoagulation est reconnue comme une technologie efficace pour l'élimination de divers polluants et offre des avantages tels qu'un coût d'investissement compétitif et une efficacité élevée dans le traitement des eaux usées industrielles[15], [16].

3.2 Principe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé de traitement des eaux basé sur la dissolution électrochimique des anodes sacrificielles. Il s'agit d'appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans une solution électrolytique contenue dans un réacteur pour générer, in situ, des ions métalliques susceptibles de produire un coagulant en solution et provoquer une coagulation-floculation des polluants. Le champ électrique crée un gradient de vitesse affectant le mouvement d'ions et de particules chargées ce qui facilite d'une part leur agrégation, et d'autre part, en utilisant les anodes sacrificielles, il est possible de faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques nécessaires à la création de flocs de taille suffisante. L'élimination des flocs se fait ensuite par procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [13].

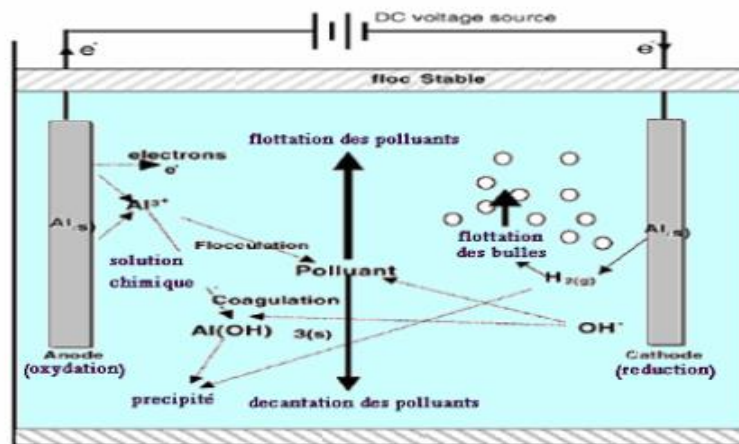


Figure 5: Schéma du principe de l'électrocoagulation [16].

3.3 Les réactions aux électrodes

Les réactions aux électrodes dans le procédé d'électrocoagulation dépendent du type de métal utilisé comme anode sacrificielle.

Si les électrodes sont en Aluminium :

Réaction à l'anode :

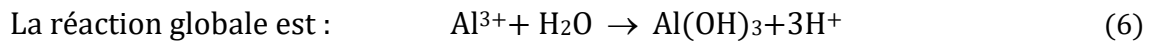
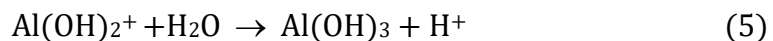
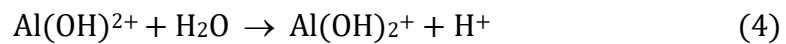


Réaction à la cathode :



Selon le pH du milieu, une multitude de complexes anioniques et cationique peuvent être générés à partir des cations métalliques :

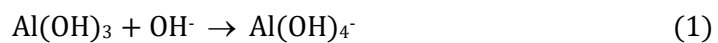
Dans un électrolyte acide :



Dans un électrolyte et faiblement alcalin :



Si le pH de l'électrolyte est supérieur à 9 :



3.4. Les différents matériaux des électrodes

Les deux métaux les plus utilisés pour l'EC sont l'aluminium et le fer. Cependant d'autres métaux ont été testés. Voici quelques couples d'anode/ cathode utilisés en EC : Plomb/acier inoxydable, Titane /Platine, Al/Mn, Fe/Fe, Fe/Al, Al/Fe, Ti/acier, Al/Al, Al/Cu et Fe/Cu, Al/Sn, Zn/Ni[16].

3.5 Principales lois d'électrolyse

3.5.1 Relation de Nernst

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} \quad (9)$$

avec :

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

z : nombre d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday

A_{ox} : activité de l'espèce oxydante

A_{red} : activité de l'espèce réductrice

3.5.2 L'énergie nécessaire pour effectuer l'électrolyse :

L'énergie

$$W_{elec} = \int_0^t U_{cell} I \, dt = \int_0^t U_{cell} j S \, dt \quad (10)$$

W_{elec} : l'énergie en J

I : l'intensité de courant en A

U_{cell} : la tension de cellule en V

J : la densité de courant en A m⁻²

S : la surface d'électrode en m²

t : le temps en s

Dans le but de diminuer la consommation d'énergie du procédé en gardant la même production d'hydrogène, il est possible de diminuer la tension, l'intensité ou le temps. L'influence du paramètre temporel sera explicitée dans une autre section. L'intensité est en relation directe à la quantité d'hydrogène produite par la loi de Faraday. Ce qui fait que la diminution de l'intensité n'est pas possible puisqu'elle peut induire à la diminution de la quantité d'hydrogène produite[17].

3.5.3 La loi de Faraday :

Il est possible de déterminer la quantité du métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I.t.M}{n.F} \quad (2)$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé en (g).

I : intensité de courant imposé (A).

t : temps d'électrolyse (s)

M : masse molaire de l'élément considéré (g/mol).

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

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

3.5.4 Rendement faradique et rendement énergétique :

Soit la réaction suivante :



Avec :

A : espèce oxydante

P : espèce réductrice

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

γ_p : nombre de moles de P produites

La loi de Faraday indique que la production de γ_p moles de P nécessite le passage de γ_p moles d'électrons, c'est-à-dire le passage d'une quantité d'électricité Q_0 telle que :

$$Q_0 = n.Fz \quad (13)$$

Avec :

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

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

Le rendement faradique est défini par

$$\varphi_c = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de } P}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

Soit :

$$\varphi_C = \frac{I_{théorique} \cdot t}{I_{consommée} \cdot t} \quad (14)$$

Le rendement énergétique RE est défini par :

$$RE = \frac{\text{Energie minimale nécessaire pour produire } \gamma \text{ moles de P}}{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

Soit :

$$RE = \frac{I_{théorique} \cdot E_{Eq}}{I_{consommée} \cdot E_{App}} \quad (15)$$

Avec : <

E_{Eq} : potentiel d'équilibre

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

3.5.5 La tension de cellule :

C'est la somme de la tension réversible, la tension anodique, la tension cathodique et la résistance de la cellule. L'équation générale est :

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 j \quad (16)$$

E_{rev} : Tension réversible en V

η_a : surtension anodique en V

η_c : surtension cathodique en V

R_0 : résistance électrique en $\Omega \cdot m^2$

3.6 Paramètres clés influençant l'EC

3.6.1 Nature des électrodes

Le choix de l'électrode appropriée peut être considéré comme l'une des étapes les plus critiques de tout processus d'électrocoagulation, car il peut faire varier l'efficacité du processus dans une large mesure. Plusieurs matériaux tels que Al, le fer (Fe), le chrome (Cr), le magnésium (Mg), le silicium (Si), le zinc (Zn), etc. ont été utilisés. Parmi ceux-ci, l'Al et le Fe sont les plus choisis car ils sont facilement disponibles, bon marché et surtout solubles anodiquement. La sélection

optimale des matériaux dépend des propriétés chimiques de l'électrolyte et des polluants à éliminer. Outre le facteur coût, l'aluminium s'avère supérieur au fer dans la plupart des cas en termes d'efficacité du traitement. Le fer et le mélange d'électrodes en aluminium et en fer ont également montrés une grande efficacité d'élimination de l'arsenic des eaux souterraines. Comme mentionné, le matériau d'électrode approprié est un facteur obligatoire dans le processus d'électrocoagulation. Le matériau de l'anode n'influence pas seulement le cation introduit dans le processus, mais peut également affecter l'efficacité du courant. Les matériaux dont l'efficacité du courant est plus faible ont une efficacité de traitement plus faible et ne sont pas préférés comme électrodes, comme le graphite, l'oxyde de plomb, etc. Le nettoyage et le remplacement des électrodes sont tout aussi importants. La surface de l'électrode doit être nettoyée régulièrement après chaque processus, car la présence de boues inhibe la libération des cations dans la solution[18].

3.6.2 pH de la solution

Le pH est un paramètre clé dans le processus de traitement. Il influence la conductivité de la solution, la dissolution de l'électrode, la formation d'hydroxydes et le potentiel zêta des particules colloïdales formées. Comme vu précédemment, les cations de fer et d'aluminium et les hydroxydes provoquent la déstabilisation des colloïdes. Des espèces coagulantes efficaces sont formées à des pH neutres, acides et légèrement alcalins. À un pH très alcalin, les ions Al(OH)^{4-} et Fe(OH)^{4-} , qui ont une mauvaise performance de coagulation, sont formés, mais il faut noter que si l'espèce à éliminer est cationique, c'est favorable. le Fe (III) est efficace dans une gamme de pH plus large que l'Al (III) et également dans un pH légèrement alcalin. Quelques contaminations ont également des pH de traitement idéaux particuliers[18].

3.6.3 Densité de courant

La densité de courant représente le courant par unité de surface. La quantité de métal dissous dépend de la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte. Lorsque la densité de courant augmente, la quantité de métal dissous augmente également. En plus de l'augmentation de la quantité de métal dissous, le taux d'élimination augmente aussi avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à atteindre un optimal où le taux d'élimination est stabilisé au-delà duquel une élimination supplémentaire n'est pas réalisable[18].

3.6.4 Concentration initiale des polluants et temps de réaction

La variation de la concentration initiale affecte le processus d'élimination qui dépend principalement du type d'eau usée considéré. Si la conductivité de la solution d'eau usée augmente avec la concentration, une élimination meilleure et plus efficace est obtenue à une concentration plus élevée. Tandis que si la conductivité ne varie pas avec la concentration, l'élimination est meilleure à une concentration plus faible. Une augmentation du temps de réaction améliore l'élimination ou le traitement en générant plus de floccs qui aident à l'adsorption. Pour chaque processus d'électrocoagulation, il est important de maintenir un temps optimal au-delà duquel l'élimination ne se poursuit pas[18].

3.6.5 La distance inter-électrodes

Une distance optimale entre les électrodes permet de réaliser des économies d'énergie. Cela peut affecter la taille du réacteur ainsi que le coût global du traitement. Cela peut affecter la taille du réacteur ainsi que le coût global du traitement. La chute de potentiel ohmique diminue lorsque la distance inter-électrodes diminue. Un espacement étroit, inférieur à 10 mm, s'accompagne d'une faible consommation d'énergie. Lorsque l'espacement entre les électrodes est plus important, la tension de la cellule augmente, ce qui accroît la consommation d'énergie. Une distance minimale de 3 à 8 mm peut être maintenue lors du traitement des eaux usées. Dans les situations où l'on rencontre des floccs il est préférable de maintenir une distance d'au moins 10 mm, car cela peut nécessiter une inversion de polarité en raison des dépôts fréquents de floccs en raison d'une turbulence plus faible entre les électrodes[18].

3.7. Avantages et inconvénients de l'EC

Plusieurs études ont été menées pour comparer le procédé d'EC avec la coagulation chimique classique qui nécessite l'ajout de coagulants chimiques[16].

3.7.1 Les avantages :

L'électrocoagulation présente plusieurs avantages, à savoir ou tels que :

- Aucun ajout de produits chimiques : bien qu'il puisse être nécessaire d'augmenter la salinité de l'effluent à traiter afin d'augmenter la conductivité électrique, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de la conductivité

initiale de l'effluent à traiter les recherches menées par Essadki et coll (2007) et Damien (1992) ont confirmé cet avantage.

- Les travaux de Kannan et coll. (2006) et Persin et Rumeau (1989) ont montré l'efficacité de l'EC dans le traitement des polluants colloïdaux extrêmement fins. Comparativement à d'autres procédés comme la coagulation chimique.
- Les recherches menées par Larue et Vorobiev (2003) ont abouti à la formation de boues plus denses et moins hydrophiles. Cela facilite la décantation et la flottation, réduisant ainsi le volume des boues. Ces travaux ont démontré une diminution du temps et des coûts associés au traitement des boues.
- Persin et Rumeau (1989) soulignent l'importance du champ électrique créé entre les électrodes, qui favorise la destruction de certaines souches de bactéries. Des études ultérieures menées par Paternarakis et coll. (1990), en utilisant des électrodes en titane, ont confirmé cet effet bactéricide sans entraîner la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- L'EC permet le traitement des effluents par oxydation et réduction de divers composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- L'EC améliore la biodégradabilité des effluents traités, comme l'ont montré Persin et Rumeau (1989). Cette amélioration est dû à la forme non toxique de l'aluminium et la faible salinité du milieu.
- L'EC permet de réduire le temps de traitement ce qui permet un important gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation. Les recherches menées par Cenkin et Belevtsev (1985) ont prouvé cet avantage.

3.7.2 Les inconvénients :

L'électrocoagulation présente des inconvénients liés principalement à la faible conductivité de l'eau polluée et à la formation de dépôts sur les électrodes. En effet, pour assurer le passage du courant sans une consommation excessive d'électricité, il est nécessaire que la conductivité du rejet soit suffisamment élevée (Yousuf et coll., 2001, Mollah et coll., 2004, Kim et coll., 2002, Malack et coll., 2004, Yang et Dluhy, 2002). Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, l'ajout de chlorure de sodium est généralement requis. La présence d'ions chlorures, par exemple, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes en aluminium (Donini et coll., 1994, Yang et Dluhy, 2002, Hu et coll., 2003, Sheng et coll., 2003). [16].

Par ailleurs, une concentration élevée d'ions calcium et d'hydrogénocarbonate conduit à la formation de dépôts de tartre sur la cathode, augmentant la résistance de la cellule. Pour remédier à ce problème, une solution courante consiste à inverser périodiquement la polarité (Persin et Rumeau, 1989, Mollah et coll., 2004, Donini et coll., 1994). Il est également important de nettoyer mécaniquement les électrodes régulièrement en utilisant des solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part significative de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique spécifique visant à détartrer l'eau potable en déposant le tartre sur la cathode[16].

Conclusion

En conclusion, le présent chapitre met en évidence l'efficacité de l'EC dans le traitement des eaux usées et des liquides contaminés. Les différentes études et recherches citées démontrent les avantages de l'EC par rapport à d'autres méthodes de traitement, notamment en ce qui concerne le traitement des polluants colloïdaux, la réduction du temps et des coûts de traitement des boues, l'élimination des bactéries, et l'oxydation/réduction de divers composés dissous.

L'utilisation d'électrodes en différents matériaux, tels que l'aluminium, le fer, le titane, offre des options flexibles pour adapter le procédé aux besoins spécifiques. Cependant, des défis subsistent, tels que la faible conductivité de l'eau polluée et la formation de dépôts sur les électrodes. Des solutions telles que l'ajout de chlorure de sodium pour augmenter la conductivité et l'inversion périodique de la polarité pour éviter l'accumulation de dépôts sont couramment utilisées.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce travail a été réalisé dans la division hydrogène du centre de développement des énergies renouvelables (CDER), où une approche expérimentale a été adoptée pour mener cette étude :

- La caractérisation d'un effluent issue de raffinerie de pétrole d'Alger
- La mise au point d'un réacteur électrochimique garantissant, simultanément, le traitement de l'effluent et la production d'hydrogène
- L'Optimisation des principaux paramètres physico-chimiques du procédé d'électrocoagulation pour un maximum de traitement en termes d'abattement chimique (DCO) et la faisabilité de production d'hydrogène.
- Etude de la faisabilité de production d'hydrogène.

1. Caractérisation de l'effluent de raffinerie

L'effluent utilisé dans cette étude a été fournie par la raffinerie d'Alger. Il a été récupéré la sortie du bassin de décantation après l'écumeur. Les échantillons d'eau ont été collectés dans des récipients en polyéthylène. Ils ont été conservés afin d'effectuer des mesures correctes des paramètres de pollution lors de la caractérisation de l'eau. Le tableau 5 résume les conditions de conservation de chaque paramètre.

Tableau 5 : Conservation des échantillons

Caractéristique	Technique de conservation	Température de conservation	A analyser avant
pH	Obscurité	4°C	24 h
Conductivité	-	4°C	24 h
Turbidité	-	4°C	24 h
MES	-	4°C	48 h
DCO	Ajout d'acide sulfurique pH < 2	4°C	1 mois
DBO	Obscurité- Congélation	-20 °C	1 mois
COT	Congélation		1 mois
Sulfates		4°C	1 mois
Chlorures			1 mois
Huile et graisse	Ajout d'acide chlorhydrique ou sulfurique, pH < 2	4°C	1 mois
Phénols	Ajout d'acide sulfurique pH < 4	4°C	Semaines

Matériels et réactifs utilisés :

L'ensemble du matériel et réactifs utilisées est résumé dans le tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6: Matériels et réactifs utilisés

Caractéristique	Matériels	Réactifs
pH	- pH-mètre (OHAUS.)	-
Conductivité	- Conductimètre (OHAUS)	-
Turbidité	- Turbidimètre	-
MES	- Etuve - Dessiccateur - Filtre en fibre de verre - Pompe sous-vide - Dispositif de filtration - Balance de précision	-
DCO	- Spectromètre - Bloc chauffant à une température de 150 °C - Étuve - Agitateur à vortex - Micropipette 5000µl - Dessiccateur - Dessiccateur - Balance de précision	- Acide sulfurique, H_2SO_4 - Bichromate de potassium, $K_2Cr_2O_2$ - Sulfate mercurique, $HgSO_4$ - Sulfate d'argent, Ag_2SO_4 - Biphtalate de potassium (KHP), $KHC_8H_4O_4$
DBO	- Bouteilles d'incubation fermées munies de bouchons équipés de capteurs de pression	- L'allyle thio-urée ($C_4H_8N_2S$) - Pastilles d'hydroxyde de potassium
Sulfate	- Etuve - Dessiccateur - Balance de précision - Dispositif de filtration - Filtre à pore fin < 5 µm	- Acide chloridrique HCl 6M Chlorure de baryum $BaCl_2$
Huile et graisse	- Bain marie - Ampoule à décanter - Balance de précision - Dessiccateur	- Hexane - Acide chloridrique - Sulfate de sodium
Phénols	- Dispositif de distillation - Spectromètre	- Phénol - Hexacyanoferrate (III) de potassium - Solution d'ammoniaque 0.5N - Amino-4 antipyrine $C_{11}H_{13}N_3O$
COT	- Analyseur COT	-

Caractéristique	Matériels	Réactifs
Chlorure	- Dispositif de titrage	- Acide nitrique pur. - Solution de nitrate d'argent 0,1 N. - Solution de thiocyanate de potassium ou d'ammonium 0,1 N. - Alun ferrique ammoniacal

1.1. Potentiel Hydrogène

Le pH est une caractéristique essentielle de l'eau qui représente la concentration d'ions H^+ (ions hydrogène) dans celle-ci. La mesure du pH de l'eau a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre de marque OHAUS.



Figure 6. Mesure du pH

1.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise la capacité d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. L'unité de la conductivité est exprimée en $\mu S/cm$. La mesure de la conductivité électrique de l'eau a été réalisée à l'aide d'un conductimètre de marque OHAUS.



Figure 7: Mesure de la conductivité

1.3. Taux de sel dissous et Salinité :

La valeur de ses deux paramètres été mesuré conductimètre cité précédemment ayant une sonde capable de détecter ces deux paramètres,

1.4. Turbidité

La turbidité est la mesure du degré de clarté ou d'opacité de l'eau. La matière particulaire et les autres composés colorés sont considérés comme les principaux facteurs contribuant à la turbidité de l'eau. L'unité de la turbidité est le NTU (Nephelometric Turbidity Units). La mesure de la turbidité de l'eau a été réalisée à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW.



Figure 8. Mesure de la turbidité

1.5. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée.

Les MES sont déterminées par séchage de l'échantillon à 105°C et sont exprimées en mg/L (méthode par filtration sur fibre de verre) [19]. En effet, le filtre à fibre de verre a été

préalablement rincé à l'eau distillée, séché à 105 °C et pesé (M_0). Environ 25 ml de l'échantillon a été filtré sur le dispositif de filtration à vide (Figure 9), rincé à l'eau distillée et séché à 105 °C jusqu'à masse constante (M_1). La teneur de l'eau en matières en suspension, exprimée en mg/L, est donnée par l'expression suivante :

$$[MES] = \frac{M_1 - M_0}{V} \times 1000 \quad (17)$$

M_0 : masse du filtre vide (mg)

M_1 : masse du filtre plus la retenue (mg)

V : volume de l'eau utilisé (ml)

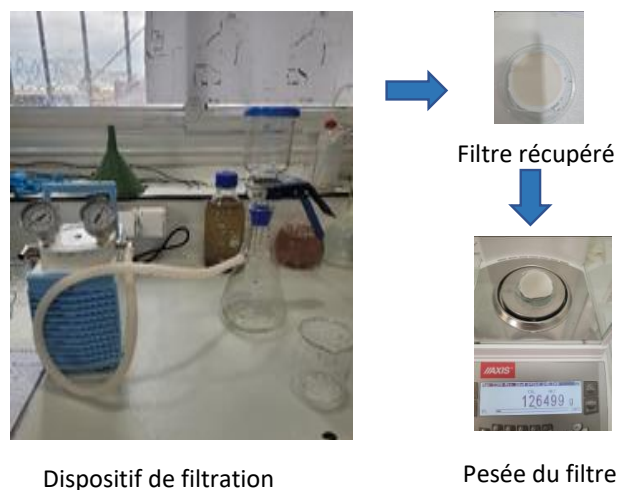


Figure 9. Mesure des MES.

1.6. Demande chimique en oxygène (DCO)

Principe :

La demande chimique en oxygène (DCO) représente la quantité d'oxygène consommée par les matières organiques ou minérales présentes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. Ce paramètre nous donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent. La détermination de la DCO a été effectuée par la méthode à reflux en système fermé à haut niveau (0-1500 mg/L) suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide (H_2SO_4) et en présence de catalyseur (Ag_2SO_4) [20].

La DCO de l'effluent liquide a été déterminé à l'aide d'un digesteur « Modèle WTW termoréacteur CR 3200 » et un spectrophotomètre de marque Shimadzu (Figure 10).



Figure 10. Matériels utilisés pour l'analyse de la DCO

Expression des résultats :

La DCO est donnée par l'équation du graphique suivante :

$$DCO \left(mg_{O_2}/L \right) = \frac{ABS_{600}}{0,0004} \quad (18)$$

1.7. Chlorures

Principe :

La détermination des chlorures présents dans l'eau a été effectuée par la méthode argentimétrique de Charpentier-Volhard[19]. Les chlorures d'un volume connu d'eau sont précipités en présence d'acide nitrique par un excès de nitrate d'argent ($AgNO_3$) titré. L'excès de sel argentique est déterminé par une solution titrée de thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) en présence d'alun de fer.

Mode opératoire

Un volume de 100 ml d'eau filtrée a été introduit dans un erlenmeyer de 250 ml et additionné d'un volume connu de nitrate d'argent (0,1 N) en excès. L'acide nitrique (5 mL) concentré et l'alun ferrique (2 ml) ont été ajoutés. L'excès de nitrate d'argent par le thiocyanate de potassium KSCN (0,1 N) a été titré jusqu'à coloration rougeâtre persistante (figure 13), en agitant après chaque addition de réactif

Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 100 ml la teneur en chlorures présents dans l'eau, exprimée en milligrammes de Cl^- par litre est donnés par la relation (II.3) :

$$[Cl^-] = (V_1 - V_2) \times 10 \times 3.55 \quad (19)$$

Avec

V_1 : volume de nitrate d'argent utilisés (ml)

V_2 : volume thiocyanate versé (ml)



Figure 11. Couleur rougeâtre de l'eau après dosage

1.8. Sulfates

Principe :

La détermination des sulfates présents dans l'eau a été effectuée par la méthode gravimétrique avec séchage du résidu [21]. Les sulfates sont précipités dans un acide chlorhydrique (HCl) sous forme de sulfate de baryum (BaSO_4) et pesés après filtration sur filtre sans cendre et calcination au four à moufle.

Mode opératoire

L'échantillon d'eau a été préalablement filtré et ajusté à pH 4,5 à 5 avec l'acide chlorhydrique. Après l'ajout de 1 à 2 ml de l'acide chlorhydrique, l'eau a été portée à ébullition tout en agitant. La solution de sulfate de baryum a été ajoutée lentement jusqu'à précipitation. Si la quantité de précipité est faible, un volume de 2 à 5 ml en excès est rajouté. La solution contenant le précipité a été incubée dans l'étuve à 90°C pendant 2h. Après filtration sur un filtre en microfibrilles de verre, rinçage à l'eau distillée chaude et séchage à 105°C , le filtre a été pesé.

Expression des résultats

La teneur de l'eau en sulfates exprimée en $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ est donnée par l'expression suivante :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \times 411,6}{V} \quad (20)$$

Avec

m_{BaSO_4} : masse du précipité BaSO_4 en mg

V : volume de l'échantillon (mL)

1.9. Huiles et graisses

Principe

L'analyse des huiles et graisses a été réalisée par la méthode gravimétrique [21]. Les huiles et les graisses totales contenues dans l'échantillon sont d'abord extraites à l'aide d'un solvant qui est l'hexane. Cet extrait est par la suite asséché avec du sulfate de sodium (Na_2SO_4) et les huiles et les graisses totales sont déterminées par gravimétrie.

Mode opératoire

L'échantillon d'eau, acidifié à pH 2 avec l'acide chlorhydrique, a été versé dans une ampoule à décanter et un volume de 30 mL d'hexane a été ajouté. Après l'opération d'agitation de l'échantillon avec le solvant et le dégazage, les deux phases ont été séparées. La phase aqueuse a été récupérée et la phase huileuse a été filtrée sur un filtre contenant 10 g de Na_2SO_4 dans un erlenmeyer préalablement pesé. L'erlenmeyer contenant l'échantillon d'eau préalablement pesé a été placé dans un bain-marie à 85°C afin d'éliminer les restes de solvant dans l'eau. Lorsque le solvant est complètement éliminé, l'échantillon a été refroidi et pesé.



Figure 12. Matériels utilisés pour la détermination des huiles et graisses

Expression des résultats

La teneur de l'eau en huiles et graisses exprimée en mg /L est donnée par l'expression suivante :

$$[\text{Huiles et graisses}] = \frac{(m_0 - m_1) \times 1000}{V} \quad (21)$$

Avec

m_0 : Masse initiale de l'échantillon (mg)

m_1 : Masse de l'échantillon après extraction (mg)

V : Volume initial d'échantillon (mL)

1.10. Phénols

Principe :

La concentration des phénols dans l'eau a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, en utilisant la méthode à l'amino-4-antipyrine[21]. Il s'agit de la condensation, en milieu basique ($\text{pH} = 7,9 \pm 0,1$), de l'ion phénate sur le 4-amino-antipyrine en présence d'un oxydant, le ferricyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). La coloration rouge se développe en 15 min.

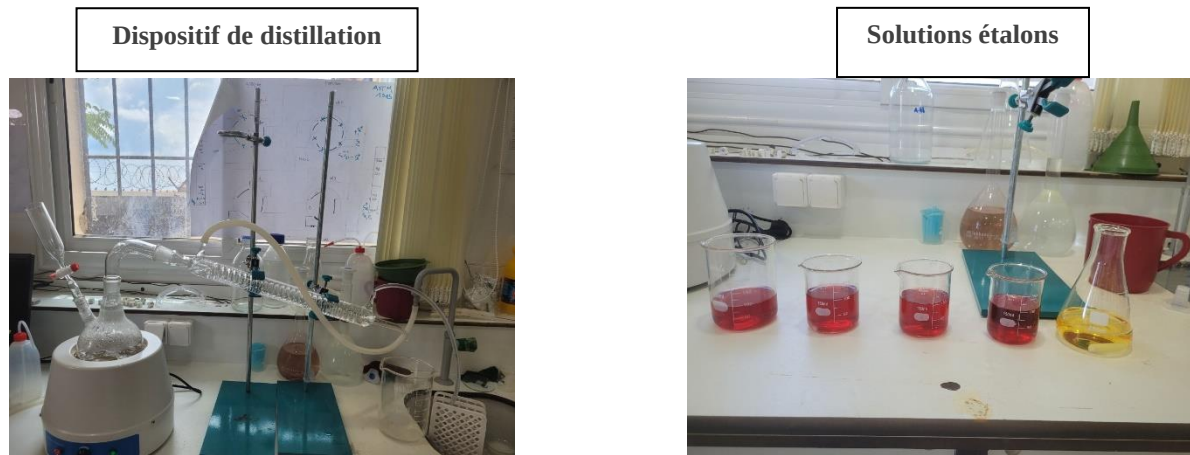


Figure 13. Matériels pour l'analyse des phénols

Expression des résultats :

La concentration en phénols est donnée par l'équation du graphique suivante :

$$[\text{phenols}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{ABS}_{500}}{0,1673} \quad (22)$$

1.11. Demande biologique en oxygène (DBO₅)

Principe

La demande biochimique en oxygène représente la quantité d'oxygène requise pour l'oxydation des matières organiques contenues dans l'échantillon par voie biochimique. La mesure de la DBO_5 est faite selon la méthode manométrique basée sur le principe du respiromètre qui mesure directement l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un

environnement enrichi en air ou en oxygène dans un récipient fermé à température et agitation constantes pendant 5 jours d'incubation [19].

Mode opératoire :

Pour mesurer la DBO_5 de l'échantillon, des bouteilles d'incubation fermées munies de bouchons équipés de capteurs de pression sont utilisées. Le volume est choisi en fonction des résultats attendus. Le tableau regroupant les facteurs de conversion de la DBO_5 en fonction du volume de prise est présenté en Annexe 3. Dans notre cas, un volume de 164 mL a été versé dans une bouteille à laquelle une pincée de l'allyle thio-urée ($C_4H_8N_2S$) a été ajoutée pour inhiber la nitrification. De plus, deux pastilles d'hydroxyde de potassium ont été placées dans le bouchon interne de la bouteille. L'échantillon a ensuite été incubé à $20^\circ C$ et la valeur de la DBO_5 a été enregistrée après 5 jours.

Expression des résultats :

La valeur de la DBO_5 en mg_{O_2}/L est donnée a par l'équation suivante :

$$DBO_5 = \text{Valeur lue} \times 10 \quad (23)$$

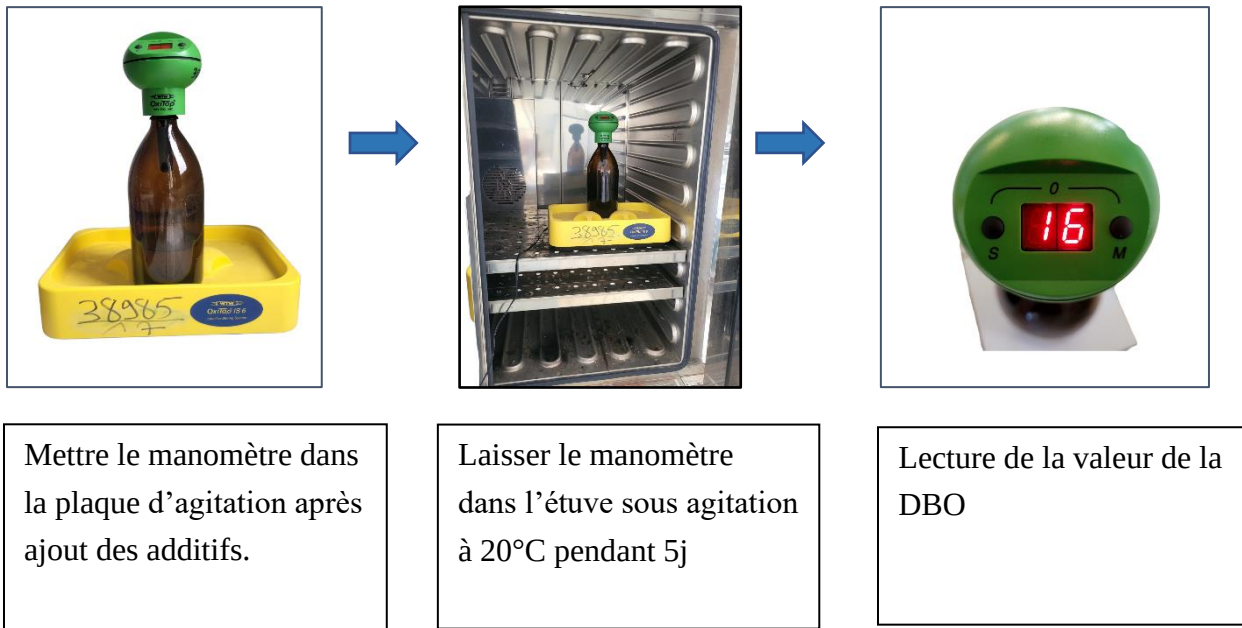


Figure 14 : Matériels utilisés pour la mesure de la DBO

1.12. Carbone organique total (COT)

Principe :

Le carbone organique total (COT) représente la matière organique carbonée totale existante dans une solution. Le principe de la mesure repose sur l'oxydation de ces composés en les transformant en dioxyde de carbone (CO_2) qui est ensuite dosé à l'aide d'un analyseur de COT. Le carbone d'origine inorganique étant éliminé préalablement par dégazage en milieu acide, la détermination conduit directement à la teneur en carbone organique de l'échantillon.

Mode opératoire :

Les tubes ont été remplis avec les échantillons d'eau et placés dans l'appareil. La lecture du carbone total (CT) a été effectuée sur le logiciel. Par la suite, un volume de l'hydroxyde de potassium (KOH) a été prélevé à l'aide d'une seringue et injecté dans l'appareil. Enfin, un volume précis de l'échantillon a été prélevé et injecté pour analyser le carbone total inorganique (CIT).

Expression des résultats

Le calcul du COT se fait à partir de la relation suivante :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (24)$$

Appareil d'analyse



Interface du logiciel

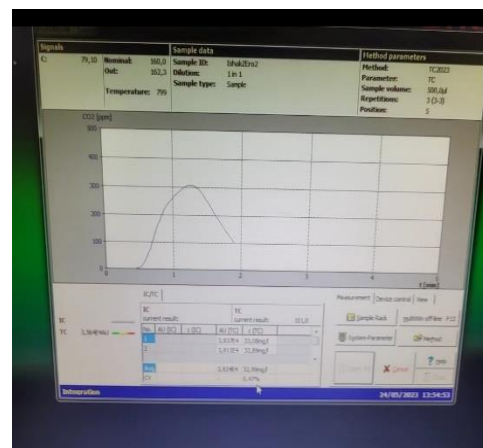


Figure 15 : Analyseur du COT

2. Mise au point du recteur électrochimique

2.1. Description du dispositif expérimental

Nous avons réalisé plusieurs conceptions préliminaires visant à garantir l'étanchéité d'un réacteur d'électrocoagulation adéquat, permettant à la fois le traitement des eaux usées et la production d'hydrogène. La légèreté de l'hydrogène en fait un gaz qui peut s'échapper facilement du réacteur, d'où l'importance de garantir une étanchéité efficace. Le dispositif expérimental est représenté par la Figure 16. Les différentes composantes du dispositif sont décrites comme suit :

2.2. Réacteur électrochimique

Le réacteur électrochimique conçu (Figure 16) est constitué d'une cellule en verre (1), de forme cylindrique, avec un diamètre intérieur de 30 mm et une hauteur de 120 mm. Ce réacteur est muni d'un couvercle à 4 ports (2) (réalisé par impression 3D) pour assurer respectivement : l'introduction des deux électrodes de dimensions égales (3), le prélèvement de la solution d'électrolyte pour analyse (4) et la collecte du gaz produit grâce à un tuyau rigide (5) connecté au système de déplacement de gaz ou à une poche de gaz (6). Afin de respecter une distance inter-électrodes de 15 mm, les électrodes sont solidement fixées sur un support approprié (7), assurant ainsi une configuration adéquate et stable. Les électrodes sont reliées par des fils conducteurs (8) à un générateur de courant continu (9). L'étanchéité du réacteur est assurée au moyen d'un joint torique dans la partie supérieure intérieure du couvercle ainsi que l'utilisation de colle spéciale sur le couvercle. Le réacteur est posé sur un agitateur magnétique (10) afin d'assurer l'homogénéisation du milieu.

2.3. Plaques d'électrodes

Deux plaques de dimension identique (50 mm×50mm×2 mm) ont été utilisées, dont l'anode est en aluminium et la cathode en acier inoxydable.

- Générateur de courant continu avec une intensité et une tension de capacités maximales de 10 A et de 32 V respectivement.
- Système de récupération de gaz par "déplacement" d'eau

Ce système est constitué d'un récipient rempli d'eau et d'une éprouvette remplie d'eau renversée. Le volume du gaz produit, acheminé par un tuyau provenant du réacteur, est ainsi mesuré.

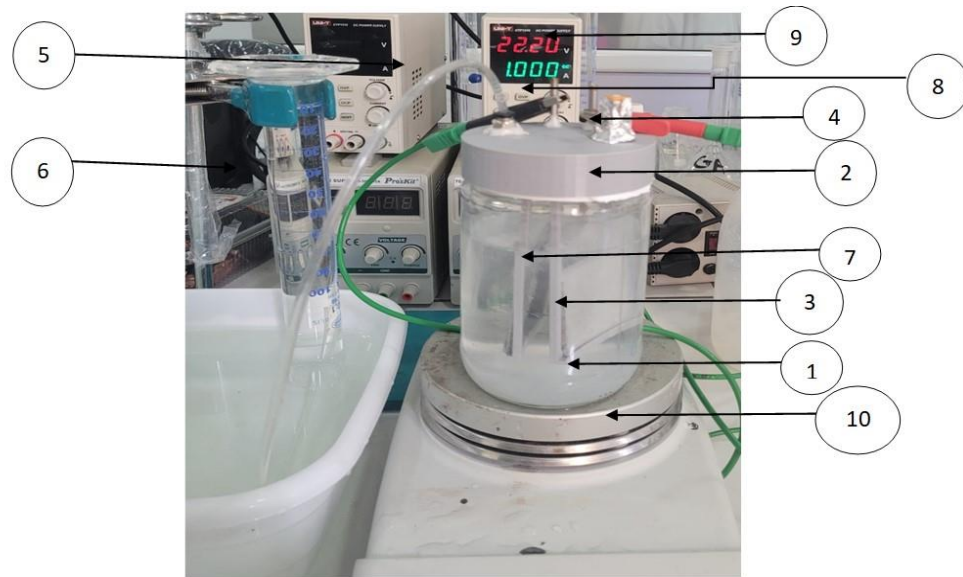


Figure 16 : Dispositif expérimental

3. Démarche expérimentale

Les expérimentations ont été réalisées en mode discontinu (en batch) avec un volume réactionnel de 400 mL sous agitation à 150 rpm et à température ambiante. Les électrodes ont été immergées complètement dans le milieu et connectées à l'alimentation du courant, à savoir : l'électrode en aluminium comme anode et l'électrode en acier inoxydable comme cathode. Elles ont été préalablement traitées, et à chaque opération d'électrocoagulation, avec un papier abrasif au niveau de leurs surfaces dans le but d'éliminer les impuretés et les dépôts éventuellement formés. Ensuite, les électrodes ont été lavées avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 N, permettant ainsi d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface et enfin rincées à l'eau distillée et séchées[22]. Des échantillons de 2,5 mL ont été prélevés et filtrés à la fin de la réaction pour déterminer le taux d'abattement DCO (%) donné par l'équation (25).

$$COD (\%) = \left(\frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \right) \times 100 \quad (25)$$

Avec

COD_0 : Demande chimique en oxygène au temps 0 (mg/L)

COD_t : Demande chimique en oxygène au temps t (mg/L)

Le volume du gaz cumulatif produit en mL a été également enregistré pour la période étudiée. Une expérience contenant de l'eau de robinet a été utilisée comme témoin pour la

production du gaz. La consommation du matériau d'anode a été calculée à partir de la différence de poids sec des électrodes avant et après EC.

La première partie de cette étude consiste à l'optimisation de l'efficacité de traitement traduit par le taux d'abattement en variant certains paramètres, à savoir : pH initial, densité du courant et le temps d'électrolyse. Dans la deuxième partie, la production d'hydrogène a été étudiée en variant le pH et la densité du courant.

3.1. Optimisation des conditions d'électrocoagulation par les plans d'expériences

Une approche, basée sur l'utilisation de la méthodologie de surface de réponse (RSM), a été proposée pour minimiser le nombre d'expériences, déterminer l'influence de nombreux paramètres, d'étudier leurs interactions et, par la même, d'optimiser la réponse expérimentale.

Dans cette étude, le plan Box Behnken (BBD) avec trois facteurs à trois niveaux a été utilisée pour optimiser et étudier l'influence des variables du procédé telles que le pH, la densité du courant (A/m^2), le temps d'électrolyse (min) sur l'efficacité du traitement de l'effluent.

Le pH du milieu a été ajusté au pH désiré à l'aide d'une solution de NaOH (1N) et HCl (1N).

3.2. Construction du plan de Box-Behnken (BBD)

Le plan de surface de réponse choisi dans ce travail est le plan Box-Behnken. Ce plan est basé sur un modèle de régression polynomiale du second ordre. Il est conçu pour minimiser le nombre d'expériences nécessaires tout en fournissant une estimation précise des effets principaux et des interactions. Chaque facteur du plan BBD a été étudié à 3 différents niveaux (-1, 0, +1). Le niveau bas de la variable réelle sera associé au niveau -1 de la variable codée et de même le niveau haut de la variable réelle sera associé au niveau +1 de la variable codée. L'intervalle de chaque variable a été choisi en se basant sur des essais préliminaires.

Le nombre d'expériences réalisées est calculé selon l'équation suivante :

$$N = .2k(k - 1) + C_0 \quad (26)$$

Avec : N, le nombre d'expériences, k, le nombre de facteurs (= 3) et C_0 , le nombre de points au centre du domaine (= 5) [23]. Par conséquent, le nombre d'expériences à réaliser est de 17. L'intervalle et les niveaux des variables expérimentales étudiées sont présentés au tableau 4.

En outre, la relation entre les valeurs codées et les valeurs réelles est décrite par les équations :

$$xi = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (27)$$

où

$$X_0 = \frac{x_{+1} + x_{-1}}{2}, \quad \Delta X_i = \frac{x_{+1} - x_{-1}}{2} \quad (28)$$

Avec :

x_i : valeur de la variable codée indépendante ;

X_i : valeur de la variable réelle indépendante ;

X_0 : valeur de la variable réelle au centre du domaine ;

ΔX : pas de variation de la variable réelle (moitié de l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale de la variable).

Tableau 7. Domaine expérimental pour le procédé d'électrocoagulation par le plan BBD

Facteurs	variables	Unité	Niveaux		
			-1	0	+1
X_1	pH	-	4	7	10
X_2	DC	A/m ²	80	140	200
X_3	temps	min	15	25	35

3.3. Modélisation mathématique

Les résultats obtenus sont ajustés en utilisant un modèle polynomial quadratique du second degré avec des interactions d'ordre 2 [23].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (29)$$

Le modèle développé est donné par l'équation suivante :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_{11}^2 + \beta_{22} x_{22}^2 + \beta_{33} x_{33}^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (30)$$

y est la réponse prédite par le modèle (DCO(%)) ; x_i , x_j sont les variables d'entrée qui influencent la réponse y ; β_0 est le coefficient constant du modèle ; β_i est le $i^{\text{ème}}$ coefficient linéaire ; β_{ii} est le $i^{\text{ème}}$ coefficient quadratique, β_{ij} est le $ij^{\text{ème}}$ coefficient d'interaction.

3.4. Analyse statistique et optimisation

Le traitement statistique de la matrice a été réalisé par le logiciel Design Expert pour le calcul des coefficients du modèle, l'analyse de la variance (ANOVA), l'ajustement du modèle quadratique, exprimé par R^2 , la détermination des valeurs de la probabilité de significativité (p) et le test de Fisher (F).

3.5. Calcul du taux de dissolution de l'anode sacrificielle

La quantité d'aluminium dissoute pendant le procédé de l'électrocoagulation est calculé par l'expression :

$$\text{masse du metal dissoute (g)} = \frac{M \times I \times t}{n \times F \times V} \times 10^{-3} \quad (31)$$

Avec :

M : masse molaire du métal (g/mol), dans le cas de l'aluminium M=26,98 g/mol.

I : L'intensité du courant (A).

t : Temps de réaction (s)

n : Nombre d'ion échangé, dans notre cas n=3.

V : le volume d'eau traitée (m³)

F : Nombre de Faraday qui est égal à 96485 C/mol

3.6. Etude de la faisabilité de production d'hydrogène

3.6.1. Etude des effets du pH et de la densité du courant sur la production d'hydrogène par électrocoagulation

En se basant sur l'étude de l'optimisation de l'abattement (DCO) dans la précédente partie, l'effet du pH et l'effet de la densité du courant sur la production du gaz ont été étudiés.

3.6.2. Calcul de la quantité d'hydrogène théorique produite

La détermination de quantité d'hydrogène produite lors du procédé d'électrocoagulation est basée sur la loi suivante :

$$n_{H_2} = \frac{J A t H}{F} \quad (32)$$

Avec :

n_{H_2} : Nombre de mol de gaz d'hydrogène produit

J : Densité de courant en A/m²

A : aire totale de l'électrode (m²)

t : temps (s)

H : nombre d'hydrogène produit par électron lors d'une réaction redox, H = 1/2

F : le nombre de Faraday (C/mol)

Le volume d'hydrogène produit est donné par la loi des gaz parfait :

$$PV = nRT \quad (3)$$

Avec :

P : pression (Pa)

V : Volume (m³)

n : Quantité de matière (mol)

R : constante des gaz parfait (8,2057 m³·Pa/(mol·K))

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Ce chapitre rassemble les principaux résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

1. Caractérisation de l'effluent de raffinerie

Les effluents pétroliers contiennent de nombreuses substances dangereuses, y compris des polluants organiques et inorganiques tels que les hydrocarbures pétroliers et les métaux lourds. Les propriétés des eaux usées pétrolières dépendent de divers facteurs tels que le type d'huile raffinée, les conditions de fonctionnement et les sources de pollution associées aux eaux usées pétrolières [24]

Nous avons procédé à la caractérisation de l'effluent de pétrole en déterminant les paramètres spécifiques ainsi que les paramètres globaux de la pollution. Les résultats de la caractérisation physico-chimiques de l'eau de rejet fournie par la raffinerie de Berraki sont présentés dans le tableau 8 :

Tableau 8. Caractéristiques de l'effluent de la raffinerie de Berraki

Paramètre	Unité	Valeur
pH		7,32
Conductivité	μS/cm	1440
Turbidité	NTU	95,9
TSD	mg/L	700
Salinité	psu	0,7
MES	mg/L	206
DCO	mgO ₂ /L	501,25
DBO	mgO ₂ /L	160
Sulfates	mg/L	81,92
Huiles et graisses	mg/L	13,46
Phénols	mg/L	4,3
COT	mg/L	20,52
Chlorures	mg/L	319,5

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que l'effluent a présenté un pH neutre (7,32), qui tend légèrement vers l'alcalinité. La valeur de la conductivité obtenue est assez élevée, ce qui facilitera le passage des charges électriques dans le procédé étudié. La conductivité est directement proportionnelle à la quantité des solides dissous totaux (SDT) dans l'eau, et les deux paramètres sont des indicateurs du niveau de salinité dans l'eau.

La concentration des huiles et graisses est faible, ce qui est évident car l'effluent a été récupéré après l'étape de déshuilage. En outre, la valeur de la DCO obtenue a été de 501,25 mg/L. Selon [25], les raffineries génèrent des eaux usées polluées, contenant des concentrations en DCO d'environ 300 à 600 mg/L. Dans une autre source, il a été reporté que la gamme de DCO dans les eaux usées de raffinerie de pétrole est de 750 à 1600 mg/L [24]. Cette variation de la DCO dans les effluents d'une raffinerie à une autre dépend essentiellement de sa complexité et le nombre de procédés existants.

La composition chimique des effluents des raffineries est très complexe et contient plusieurs substances inorganiques, telles que Mg^{2+} , Ca^{2+} , S^{2-} , Cl^{-} et SO_4^{2-} qui améliorent la minéralisation [26]. Nous avons constaté que la concentration des ions de chlorures et de sulfates est assez élevée dans l'effluent,

De même, la concentration en MES est également élevée, l'effluent chargé en MES était de couleur gris foncé allant vers le noir. La plage des concentrations en matières en suspension totales dans les effluents pétroliers peut varier considérablement en fonction des polluants présents dans les eaux usées des raffineries. En général, des concentrations en MES allant de 5 mg/L à 5800 mg/L ont été observées dans ces effluents [24]. Pour les phénols, des études ont indiqué que leurs concentrations peuvent atteindre 200 mg/L dans les effluents de raffinerie [27]. Dans notre cas, la concentration des phénols analysée a été de 4,3 mg/L.

2. Modélisation et optimisation du procédé d'électrocoagulation par le plan Box-Behnken

2.1. Optimisation des conditions du procédé d'électrocoagulation

Le plan de Box-Behnken (BBD) a été appliqué pour optimiser les pH, la densité du courant ainsi que le temps d'électrolyse. Les gammes choisies pour chaque paramètre dans cette étude ont été basées sur des essais préliminaires. L'objectif principal de cette optimisation est d'atteindre un taux abattement maximal de la DCO.

2.1.1. Construction du modèle et analyse statistique

Après avoir effectué les expériences de traitement de l'effluent par électrocoagulations, les résultats du taux d'abattement de la DCO obtenus expérimentalement, ainsi que ceux prédits par le modèle, sont enregistrés dans le tableau 8. Les différences entre les valeurs expérimentales prédites et les valeurs prédites présentent les valeurs résiduelles.

L'élimination de la DCO la plus faible enregistrée est de 13.21 % et l'élimination de la DCO la plus élevée est de 56.11 % ont été obtenues dans la gamme de variables étudiées.

Tableau 9. Résultats expérimentaux et prédits de la demande chimique en oxygène (DCO)

N° d'essai	x ₁ (pH)	x ₂ (DC)	x ₃ (temps)	Y (%) (DCO)		Résidus
				Valeurs expérimentales	Valeurs prédites	
1	+1	-1	0	40.15	40.30	-0.15
2	-1	-1	0	13.21	11.32	1.89
3	0	-1	+1	52.62	53.83	-1.21
4	0	0	0	45.13	45.09	0.04
5	+1	0	-1	34.90	34.22	0.68
6	+1	+1	0	36.16	38.05	-1.89
7	-1	0	-1	16.21	17.57	-1.36
8	0	0	0	45.13	45.09	0.04
9	0	+1	-1	53.12	51.91	1.21
10	-1	+1	0	29.18	29.03	0.15
11	0	+1	+1	56.11	55.58	0.53
12	-1	0	+1	24.19	24.87	-0.68
13	0	0	0	44.60	45.09	-0.49
14	0	0	0	44.90	45.09	-0.19
15	0	0	0	45.70	45.09	0.60
16	+1	0	+1	47.60	46.24	1.36
17	0	-1	-1	37.66	38.19	-0.53

L'équation de régression du modèle, en termes de variables codées, est donnée par :

$$y = 45,09 + 9,5 x_1 + 3,87 x_2 + 4,83 x_3 - 4,99 x_1 x_2 + 1,18 x_1 x_3 - 2,99 x_2 x_3 - 17,28 x_1^2 + 1,87 x_2^2 + 2,92 x_3^2 \quad (34)$$

2.1.2. Adéquation du modèle

Les résultats des statistiques d'ajustement du modèle, obtenus à l'aide du logiciel *Design Expert*, sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 10. Résumé des statistiques d'ajustement du modèle

Paramètre	Valeur
R^2	0,9935
$R^2_{\text{ajusé}}$	0,9851
Ecart type résiduel	1,51
Coefficient de variation (C.V %)	3,86

- Coefficient de détermination R^2

Afin de déterminer la capacité du modèle à expliquer l'ensemble des résultats, le coefficient de détermination a été calculé. Un coefficient de détermination élevé (qui se rapproche de 1) indique un meilleur ajustement du modèle, ce qui signifie que les valeurs prédites sont fortement corrélées avec les valeurs expérimentales.

Le modèle développé présente une valeur de coefficient de détermination R^2 de 0,9935. Cela signifie que 99,35 % de la variation de DCO (%) peut être expliquée par les trois facteurs étudiés, tandis que seulement 0,65 % de la variation reste inexpliquée par le modèle. De plus, la valeur ajustée $R^2_{\text{ajusté}}$ (0,9851) pour la DCO (%) est statistiquement significative, ce qui confirme l'importance du modèle. Le coefficient de variation (CV).

- Ecart type résiduel

L'écart type résiduel ou PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) est une mesure de l'adaptation du modèle à chaque point du plan. Le PRESS est calculé en prédisant d'abord où chaque point doit se trouver à partir d'un modèle contenant tous les autres points, à l'exception du point en question. Les résidus au carré (différence entre les valeurs réelles et prédites) sont ensuite additionnés [28].

- Le coefficient de variation (CV)

Le coefficient de variation (CV) est défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne. Il mesure la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Une valeur élevée du coefficient de variation indique une dispersion importante par rapport à la moyenne. Tandis

qu'une faible valeur du CV indique une estimation plus précise [6]. Le faible coefficient de variation ($C.V = 3,86 \%$) obtenu a démontré la précision et la fiabilité des expériences réalisées.

La Figure 19 visualise la relation entre le taux d'abattement mesuré expérimentalement et le taux d'abattement prédit.

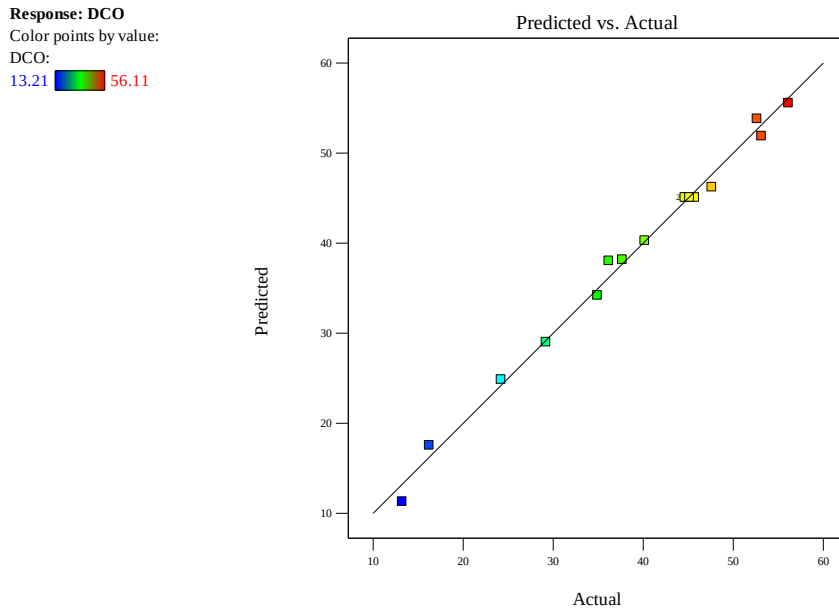


Figure 17. Représentation des DCO (%) prédits en fonction des DCO (%) expérimentales

Nous avons constaté que les points dans la figure sont très proches de la diagonale, ce qui suggère que le modèle d'ajustement a été bien choisi pour représenter au mieux les données expérimentales. Les valeurs du taux d'abattement prédites par le modèle sont en concordance avec les valeurs expérimentales du taux d'abattement expérimentales observé.

2.1.2. Analyse de la variance du modèle (ANOVA) et Significativité des coefficients du modèle

Le modèle mathématique du plan Box-Behnken a été soumis à une analyse de la variance pour évaluer sa validité. Les données correspondantes sont présentées dans le Tableau 10. Les résultats de l'analyse de variance indiquent que la valeur de Fisher de 118,92 est hautement significative avec une probabilité correspondante $< 0,0001$.

Tableau 11. Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique

Source	F-value	p-value	Significativité
Modèle	118.92	< 0.0001	significatif
x_1 -pH	315.65	< 0.0001	significatif
x_2 -DC	52.25	0.0002	significatif
x_3 -temps	81.51	< 0.0001	significatif
x_1x_2	43.52	0.0003	significatif
x_1x_3	2.43	0.1627	Non-significatif
x_2x_3	15.65	0.0055	significatif
x_1^2	549.67	< 0.0001	significatif
x_2^2	6.42	0.0390	significatif
x_3^2	15.66	0.0055	significatif

Pour examiner les interactions entre les variables d'essai, F_{cal} est comparée à F_{crit} . F_{crit} est obtenue de la table de Fisher pour les paramètres $\alpha=0,05$, $dl_1=p-1$ et $dl_2=n-p$ $F_{crit}(0,05, 10, 7)= 3,64$. Les F_{cal} des coefficients du modèle, supérieurs à 3,64, indiquent que les facteurs du modèle ont un effet significatif sur le taux d'abattement.

la p-value est un outil statistique important pour évaluer la significativité de chaque coefficient. Les p-values des coefficients du modèle, inférieures à 0,05, indiquent que les facteurs du modèle ont un effet significatif sur le taux d'abattement. Nous constatons que le facteur les plus significatifs sont le pH (x_1) le temps (x_3) et avec p-value < 0,0001, suivie par la densité du courant DC (x_2) avec p-value = 0,0002. L'interaction entre les pH et densité du courant (x_1x_2) ainsi que l'interaction entre la densité du courant et le temps (x_2x_3) sont significatives, leurs p-value est inférieures à 0,05. Cependant, l'interaction entre le pH et le temps (x_1x_3) n'est pas significative, sa p-value est supérieure à 0,05. De même, les coefficients quadratiques du pH et du temps x_1^2 , x_2^2 et x_3^2 sont significatifs (p-value < 0,05).

En outre, plus le coefficient associé à la variable est grand, plus son effet sur la réponse est significatif. De plus, le signe du coefficient indique si l'impact de la variable sur la fonction de réponse est positif ou négatif. Un signe positif pour chaque variable représente un effet synergique des variables sur la réponse, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste des variables.

2.2. Effets des facteurs principaux sur le taux d'abattement de la DCO

La figure 20 illustre l'effet des variables x_1 , x_2 et x_3 sur le taux d'abattement DCO au centre du domaine.

2.2.1. Effet du pH initial sur le taux d'abattement en DCO

Pour étudier l'effet du pH initial sur le taux d'abattement en DCO la DC et le temps ont été fixé aux valeurs centrales, 140 A/m² et 25 min respectivement.

D'après la Figure 18a, nous remarquons que l'augmentation du pH entraîne une augmentation du taux d'abattement jusqu'à atteindre une valeur optimale de 46,39 % qui se situe entre un pH=7,81 et un pH= 7,88. Cependant, lorsque le pH du milieu est supérieur à l'optimum, nous observons une diminution du taux d'abattement.

La diminution du taux d'abattement de la DCO à un pH inférieur à l'optimum est due à la réduction des protons en H₂ à la cathode, sans production proportionnelle d'ions hydroxyde. Cela entraîne la formation d'aluminium hydroxyde (Al(OH)²⁺) et de dihydroxyde d'aluminium Al(OH)₂⁺, qui conduit à une réduction du taux d'abattement[29].

Lorsque le pH augmente dans la plage étudiée, la concentration en ions hydroxyde (OH⁻) s'élève dans le milieu. Ces ions hydroxyde peuvent réagir avec les ions Al³⁺ pour donner le complexe Al(OH)₃ qui va réagir à son tour avec les espèces polluantes présentes dans la solution, favorisant ainsi leur précipitation ou leur coagulation. Cette réaction chimique peut contribuer à une plus grande efficacité d'abattement de la DCO, conduisant ainsi à une augmentation du taux d'abattement. Cependant, au-delà de la valeur optimale et à des valeurs élevées du pH, il est possible que d'autres réactions se produisent. A des pH élevés, il peut y avoir d'autres réactions et le complexe Al(OH)₃ peut réagir à nouveau avec les ions hydroxyde ce qui conduit à la formation d'un autre complexe qui le Al(OH)₄⁻ qui a une mauvaise performance de coagulation par rapport au premier complexe ce qui peut entraîner une diminution de l'efficacité de l'électrocoagulation et une réduction du taux d'abattement de la DCO[30].

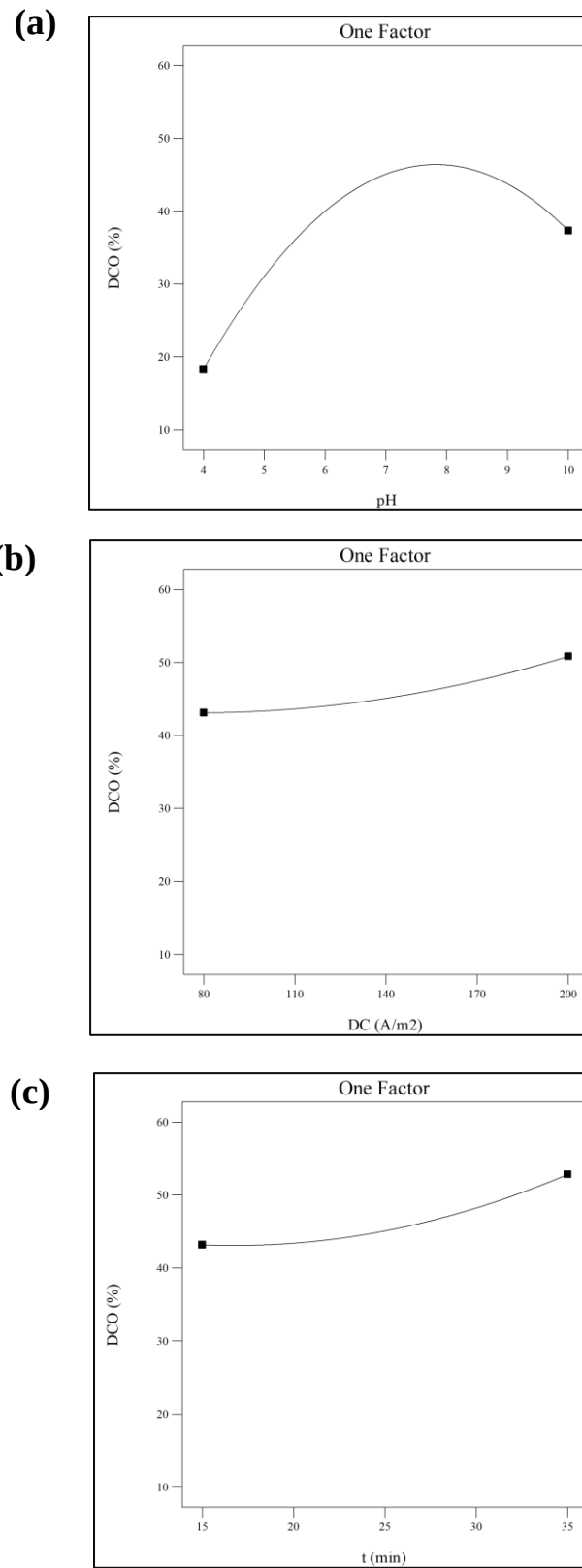


Figure 18. Effet des facteurs principaux sur le taux d'abattement de la DCO

(a) pH, (b) DC, (c) temps

2.2.2. Effet de la DC sur le taux d'abattement de la DCO

Pour étudier l'effet du DC initial sur le taux d'abattement en DCO le pH et le temps ont été fixé aux valeurs centrales, 7 et 25 min respectivement.

D'après les résultats de la Figure 18, nous constatons que l'augmentation de la densité du courant de 80 à 200 A/m² améliore l'efficacité d'élimination de la DCO. En effet, en augmentant la densité du courant, on fournit davantage d'énergie électrique au système. Cette augmentation d'énergie électrique a deux effets : d'une part, elle entraîne une augmentation de la quantité de métal dissous, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration des ions Al³⁺ dans le milieu. D'autre part, cette augmentation de la densité du courant favorise la formation d'ions hydroxydes (OH⁻) au niveau de la cathode. Ces deux effets combinés conduisent à une augmentation de la présence d'agents coagulants dans le milieu (Al(OH)₃) ainsi que l'augmentation de la production des bulles de gaz au niveau de la cathode, ce qui améliore l'efficacité de l'électrocoagulation (EC) et, par conséquent, le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) [31]

2.2.3. Effet du temps sur le taux d'abattement de la DCO

Pour étudier l'effet du temps initial sur le taux d'abattement en DCO le pH la DC ont été fixé aux valeurs centrales, 7 et 140 A/m² respectivement.

Le temps d'électrolyse est un facteur crucial pour le processus d'électrocoagulation, il a un effet direct sur les performances de l'EC. De la figure 20C, il apparaît que le taux d'abattement augmente avec le temps d'électrolyse. Cette observation indique que plus le temps d'électrolyse est prolongé, plus il y a une réduction importante de la quantité des polluants présents dans le milieu. Cela peut être expliqué par la génération d'un nombre suffisant d'électrocoagulants, Al(OH)₃. Cependant, nous avons remarqué dans des expériences antérieures qu'au-delà de ce temps d'électrolyse, le taux d'abattement varie très légèrement, voire presque constant.

2.3. Effets des facteurs d'interaction sur le taux d'abattement de la DCO

Le diagramme des interactions dans la Figure 21 met en évidence les effets d'un facteur à des niveaux bas et élevés d'un autre facteur. Il présente l'interaction entre les différents facteurs sur le taux d'abattement en DCO, en montrant les effets relatifs de chacun des deux facteurs étudiés lorsque le troisième facteur est maintenu à son niveau moyen. Les courbes rouges et noires représentent respectivement les niveaux élevés et bas des facteurs.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'interaction entre le pH initial et la DC est hautement significative. Cela se traduit par les deux courbes qui se croisent. Idem pour l'interaction entre la DC et le temps dont les courbes tendent à se croiser. Par ailleurs, il apparaît clairement que l'interaction entre le pH et le temps n'est pas significative car les courbes sont presque parallèles. Ceci confirme bien les résultats obtenus dans le Tableau 11.

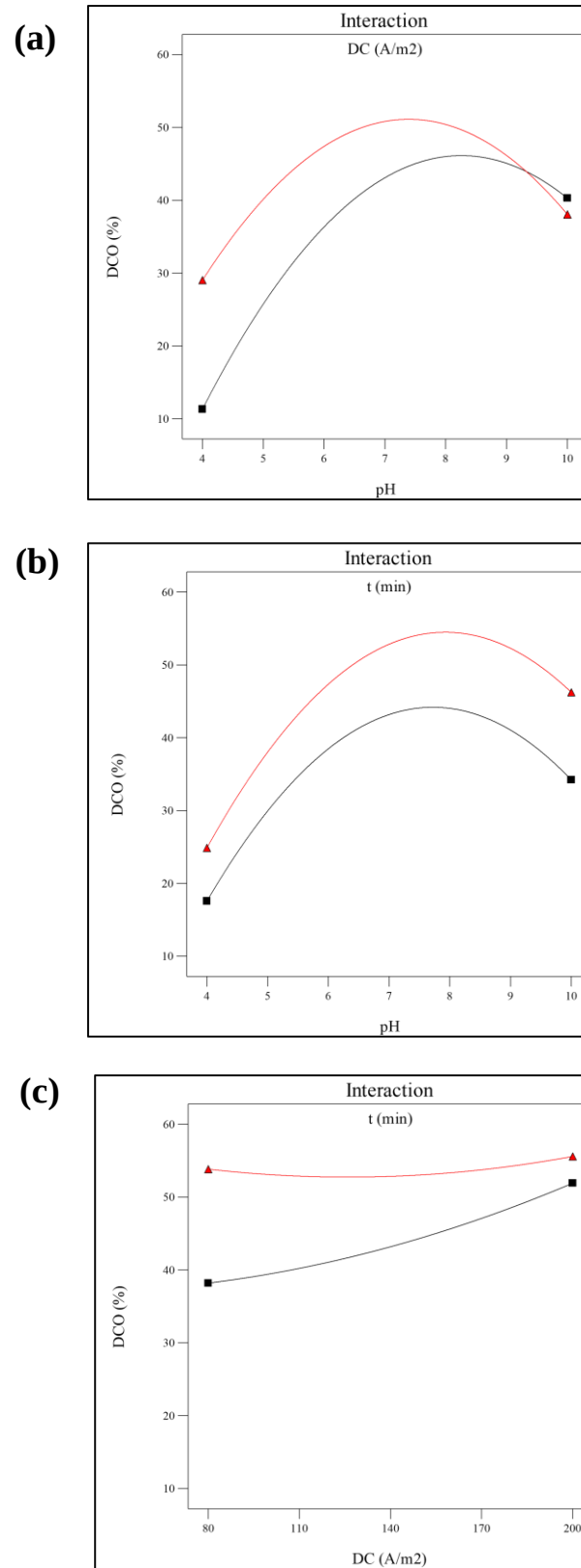


Figure 19. Effet des facteurs d'interaction sur le taux d'abattement de la DCO.

(a) pH-DC, (b) pH-temps, (c) DC- temps

2.3. Modèle réduit

En tenant compte des résultats antérieurs sur la significativité des coefficients, seuls les coefficients du modèle qui se révèlent significatifs ont été retenus. Par conséquent, l'équation du modèle réduit est établie comme suit :

$$y = 45,09 + 9,5 x_1 + 3,87 x_2 + 4,83x_3 - 4,99x_1x_2 - 2,99x_2x_3 - 17,28x_1^2 + 1,87x_2^2 + 2,92 x_3^2 \quad (35)$$

L'équation de régression du modèle, en termes de variables réelles, est donnée par :

$$\text{DCO (\%)} = -108,49 + 33,93 \text{ pH} + 0,24 \text{ DC} - 0,28 t - 0,028 \text{ pH} \times \text{DC} - 0,004 \text{ DC} \times t - 1,92 \text{ pH}^2 + 0,00051 \text{ DC}^2 + 0,029 t^2 \quad (36)$$

Vérification de l'adéquation du modèle réduit et analyse de la variance

Après l'analyse du 11, nous constatons que les valeurs des paramètres d'ajustement du modèle avant et après simplification, sont similaires les unes aux autres. Les coefficients de corrélation conservent des valeurs élevées, ce qui confirme la validité de l'équation de prédiction fournie par le modèle réduit.

Tableau 12. Résumé des statistiques d'ajustement du modèle réduit

Paramètre	Valeur
R^2	0,9912
$R^2_{\text{ajusré}}$	0,9825
Ecart type résiduel	1,64
Coefficient de variation (C.V %)	4,19

Nous avons procédé à une nouvelle analyse de variance des données expérimentales en ne tenant compte que des variables et des interactions jugées significatives. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le 12.

Tableau 13. Résultats d'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique réduit

Source	F-value	p-value
Modèle	113.19	< 0.0001
x_1 -pH	267.68	< 0.0001
x_2 -DC	44.31	0.0002
x_3 -temps	69.12	< 0.0001
x_1x_2	36.91	0.0003
x_2x_3	13.27	0.0066
x_1^2	466.14	< 0.0001
x_2^2	5.44	0.0479
x_3^2	13.28	0.0065

D'après l'analyse de variance du modèle réduit, la valeur de Fisher reste hautement significative ($F_{cal} > F_{crit}$, F_{crit} est obtenue de la table de Fisher pour les paramètres $\alpha=0,05$, $dl_1=p-1$ et $dl_2=n-p$ $F_{crit}(0,05, 9, 8)= 3,64$) . avec une probabilité correspondante inférieure à 0,0001. Ces paramètres confirment de manière concluante que le modèle réduit est significatif.

2.4. Courbes de surface de réponse de l'interaction pH-DC

En se basant sur les résultats expérimentaux du plan d'expérience et l'équation du modèle obtenue, nous avons généré les courbes de surface de réponse 3D et 2D (courbes d'iso-réponse) (Figure 20) afin d'évaluer l'influence des facteurs et visualiser graphiquement le domaine optimal. Nous avons choisi de présenter la courbe correspondant à l'interaction la plus significative, à savoir x_1x_2 , en fixant le temps à son niveau élevé (35 min).

Les lignes de contour qui se resserrent et se rapprochent dans la zone de couleur la plus foncée indiquent une interaction significative entre le pH et la DC, où la combinaison de ces deux facteurs conduit au meilleur abattement de la DCO. Cela signifie qu'il existe une plage spécifique de valeurs de pH et de DC qui optimise l'efficacité de l'élimination de la DCO.

Factor Coding: Actual

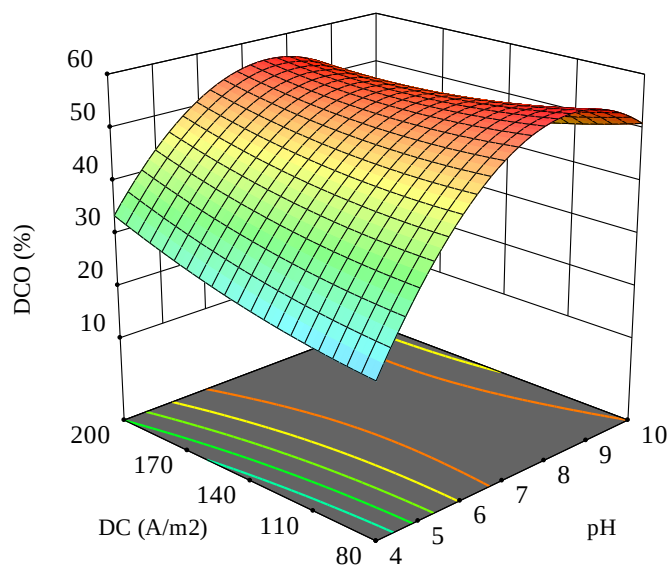
Response: DCO (%)

13.21 56.11

Actual Factor:

C = 35

3D Surface



Factor Coding: Actual

Response: DCO (%)

13.21 56.11

Actual Factor:

C = 35

DCO (%)

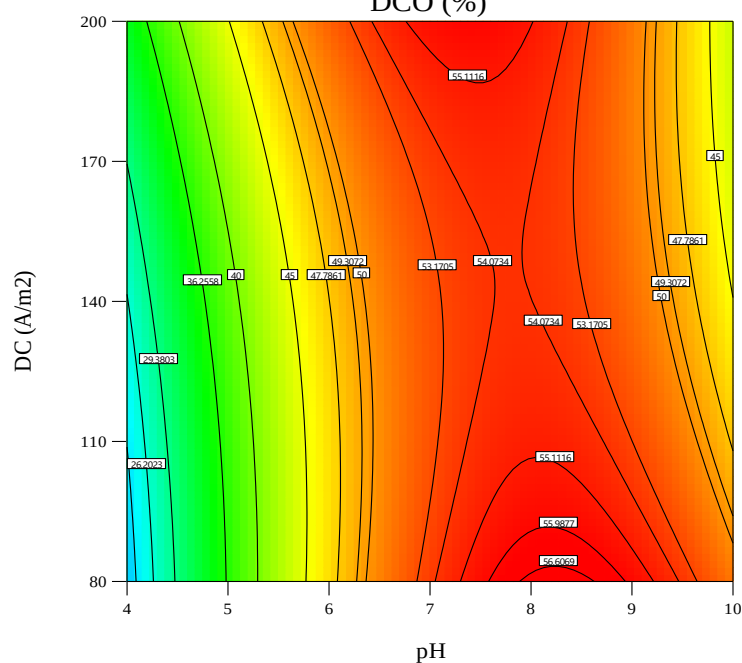


Figure 20. Surface de réponse (a) 3D et (b) isoréponse 2D de l'effet du pH et la DC sur le taux d'abattement de la DCO

2.5. Optimisation de la réponse par la fonction désirabilité

En utilisant l'optimisation numérique réalisée à l'aide du logiciel Design Expert, nous avons pu rechercher une combinaison optimale des niveaux des facteurs qui permettent de répondre aux exigences spécifiques pour chaque réponse et chaque facteur. L'optimisation de la réponse nous permet de déterminer la position de l'optimum à l'intérieur de la plage étudiée. Dans notre cas, nous avons utilisé la fonction de "désirabilité". Cette fonction a été proposée par Derringer et Suich et elle figure dans de nombreux logiciels de plans d'expériences. Cette fonction varie de 0 à 1. La valeur 1 correspond à une satisfaction maximale, la valeur 0 à un refus complet[32]. Notre objectif principal était de maximiser la réponse, c'est-à-dire le taux d'abattement de la DCO. Le 3 présente les conditions optimales qui maximisent le taux d'abattement de la DCO.

Tableau 14. Conditions optimales et la réponse proposées par le logiciel *Design-Expert*.

	Les facteurs			La réponse
	pH	DC	temps	DCO
Unité	-	A/m ²	min	%
Niveau optimal	7,94	85,82	34,93	56,18

Selon les résultats obtenus, la valeur du taux d'abattement maximal est de **56,18%** et une désirabilité de 1.

2.6. Variation du pH initial au cours du temps

Les variations des valeurs des pH 4, 7 et 10 au cours du traitement à une densité du courant de 200A/m² et pendant un temps de réaction de 35 min sont présentées dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

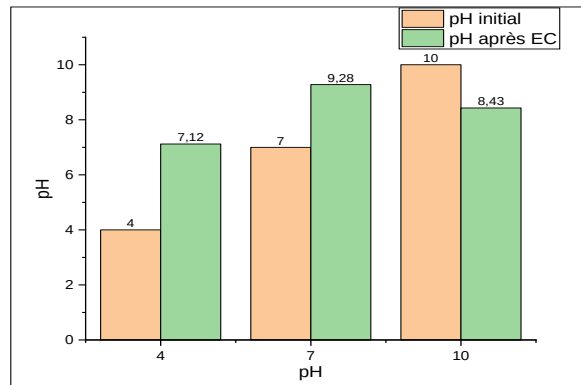


Figure 21: Variation du pH initial après électrocoagulation

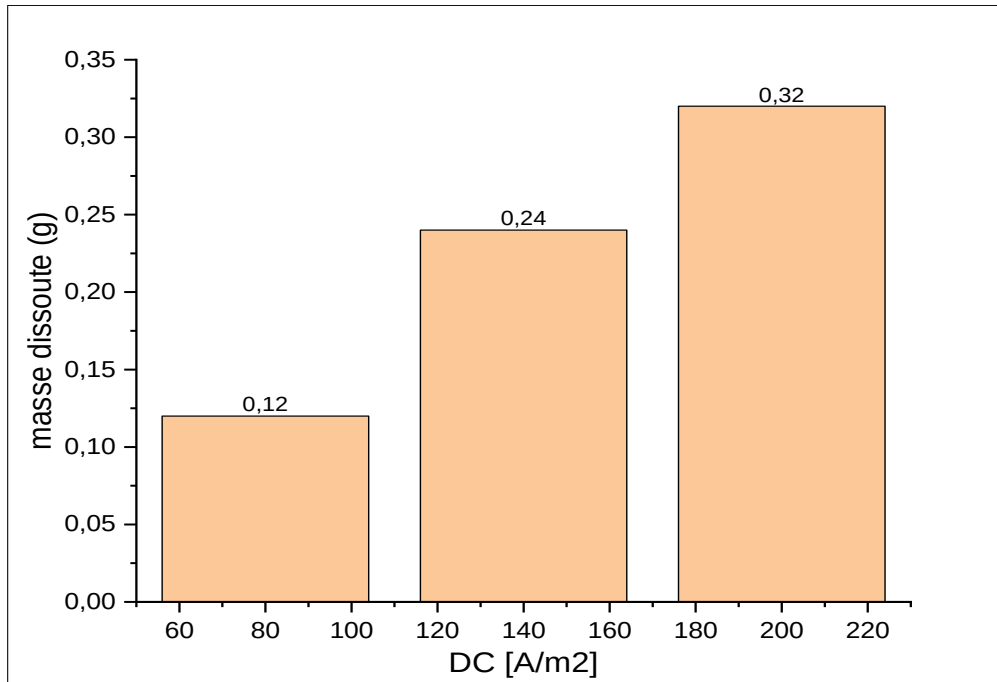
Nous avons observé une augmentation du pH à la fin du traitement. Cette augmentation du pH initial est due à la production dans le milieu des ions OH^- libérés lors de l'électrolyse de l'eau au niveau de la cathode. Pour un pH initial de 10 le pH diminue, cela est dû à la formation des hydroxydes monomères dans l'eau.

2.7. Masse dissoute de l'anode sacrificielle

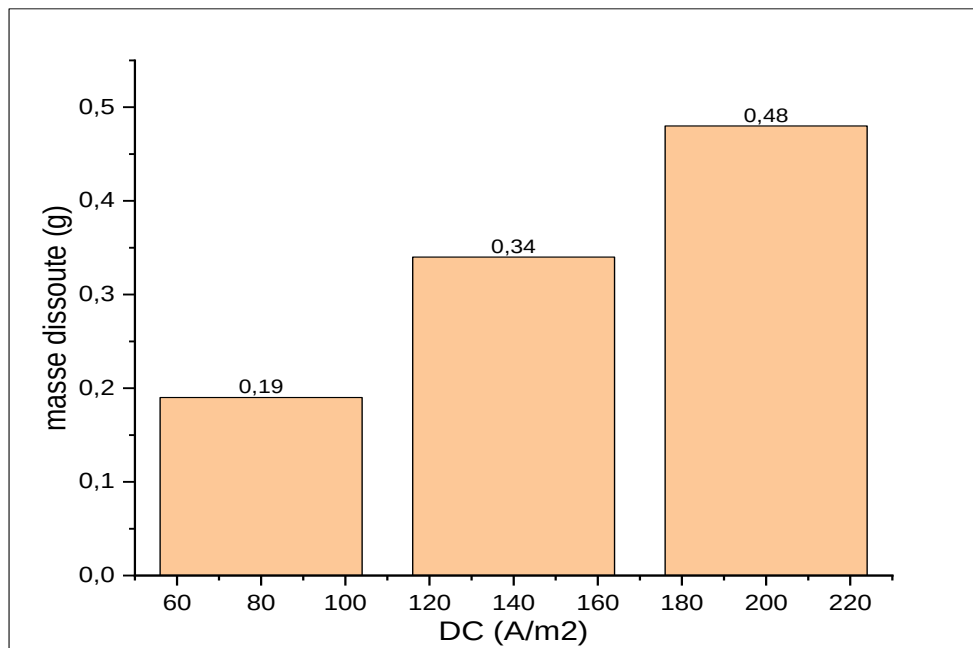
L'efficacité d'élimination des polluants des eaux usées est directement liée à la quantité d'ions produits à l'électrode sacrificielle de surface. Plus la densité de courant est élevée, plus la performance de l'électrocoagulation sera améliorée.

L'évolution de la quantité de l'aluminium réellement dissoute et celle déterminée théoriquement (équation 31) lors de l'imposition de 80, 140 et 200 A/m^2 pendant 35 min est présentée dans la figure 16. La masse de dissolution réelle de l'anode a été calculée en pesant les électrodes avant et après traitement.

L'analyse des histogrammes a indiqué que la dissolution de l'anode augmente avec l'augmentation de la densité du courant.



(a)



(b)

Figure 22. Masse dissoute (a) expérimentale, (b) théorique

Les valeurs de la masse dissoute expérimentales varient de la même manière que les valeurs de la masse dissoute théoriques. En effet une dissolution élevée de l'anode entraîne une augmentation de l'espèce coagulante dans l'eau, ainsi qu'une augmentation de la production de

bulles de gaz au niveau de la cathode. Cela favorise la formation de floccs et accélère le processus, ce qui se traduit par une meilleure élimination de polluant et donc une meilleure efficacité de traitement[26], [33].

Nous avons également confirmé cela en pesant la masse des floccs humide après filtration. Le tableau 14 présente les masses des floccs obtenue après le procédé de l'électrocoagulation pour chaque densité de courant imposée.

Tableau 15 : masse des floccs

pH/ DC	200 A/m ²	140 A/m ²	80 A/m ²
4	35,0473	21,0288	8,26
7	26,3481	22,3466	7,6818
10	22,3702	12,7695	10,832

3. Etude de la faisabilité de production d'hydrogène

Etude paramétrique

L'étude paramétrique nous permettra de fixer les conditions opératoires favorables à une production de gaz par un effluent de raffinerie de pétrole, à savoir l'influence du pH du milieu ainsi que la densité du courant imposée. Le temps a été fixé à 35 min, correspondant au temps nécessaire au procédé d'électrocoagulation pour l'élimination de la DCO.

Avant cela nous avons calculer théoriquement à l'aide de la loi (32) le volume d'hydrogène qui peut être produit :

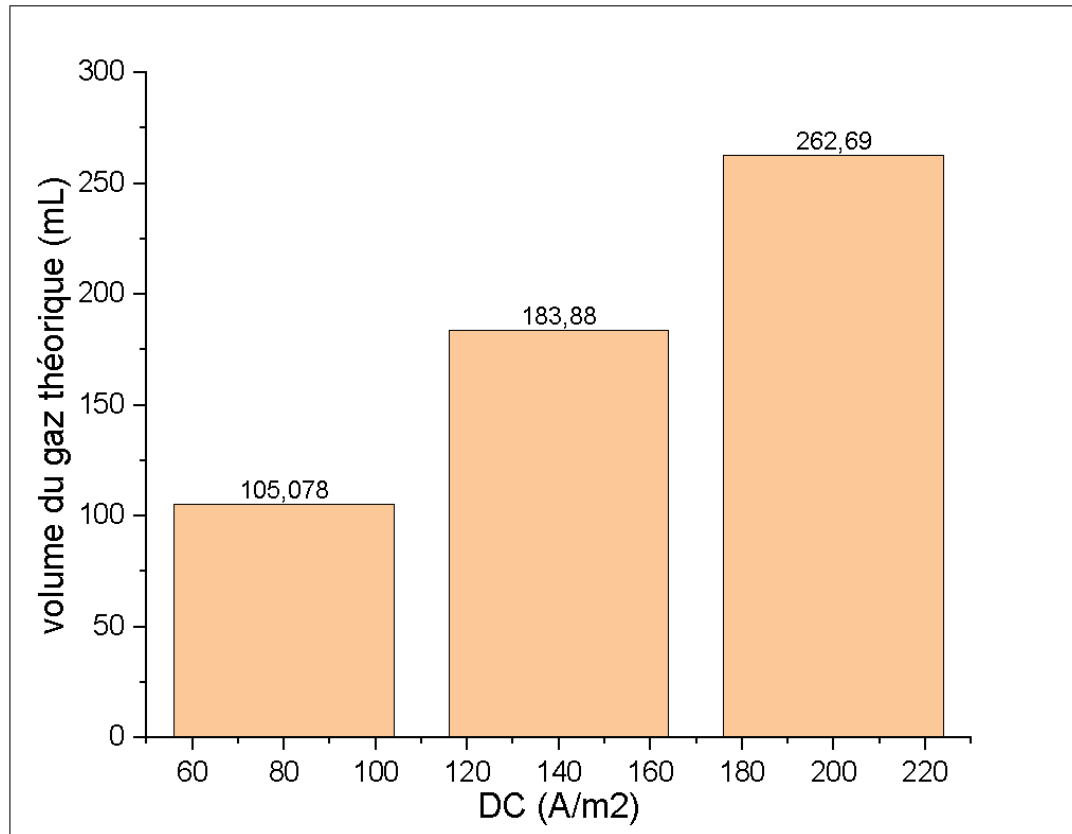


Figure 23: Volume d'hydrogène produit calculé theoriquement.

La figure démontre que plus la DC augmente plus le volume de gaz produit augmente.

3.1. Effet du pH sur la production du gaz

Dans cette partie nous avons étudié l'effet des pH 4, 7 et 10 sur la production du gaz à une densité de courant de 200 A/m². Comme indiqué dans la figure 25, le volume de gaz le plus élevé (430 mL) a été produit à un pH neutre.

mo

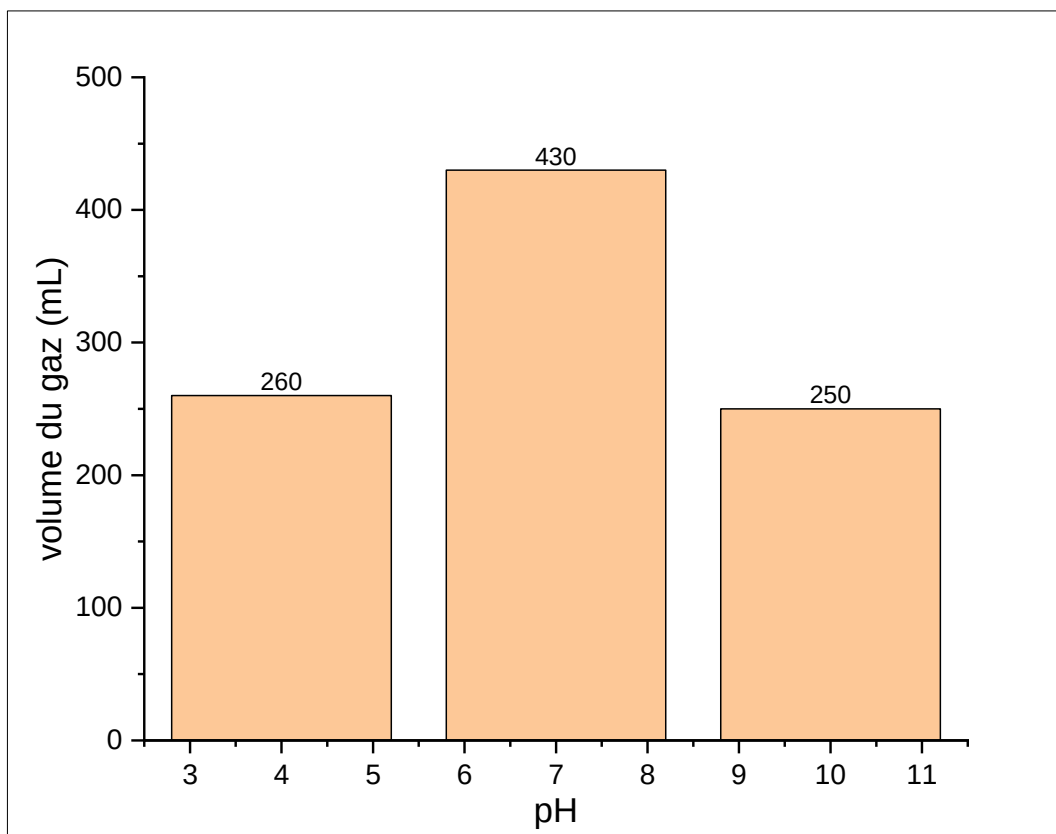


Figure 24. Effet du pH initial sur la production du gaz

La réaction à la cathode dans un milieu neutre et alcalin est donnée par l'équation [37]:



La réaction à la cathode dans un milieu acide est donnée par l'équation [38]:



Le volume de gaz dans un milieu acide et un milieu alcalin se rapproche de la valeur de gaz calculé de manière théorique (Figure 24) tandis que le volume de gaz produit dans le milieu neutre est assez élevé. Cela est peut-être dû à la production de gaz par la décomposition des matières organique qui relâche des protons dans l'eau lors de l'électrolyse. En effet le pH neutre est plus favorable à la dépollution [35].

3.2. Effet de la densité du courant sur l'évolution de la production du gaz

Dans ces expériences, le volume de gaz produit a été mesuré pour des densités de courant de 80, 140 et 200 A/m². D'après les résultats obtenus dans la Figure 25, le volume de

gaz produit augmente avec l'augmentation de la DC. Le plus grand volume a été obtenu en appliquant 200 A/m^2 après 35 min. Cela est dû au taux élevé d'électrons libérés dans le milieu à partir de l'électrode de l'aluminium avec une DC élevée. Un faible volume de 5 mL a été produit avec une densité de courant de 80 A/m^2 . Cette densité de courant n'a pas été suffisante pour produire une quantité élevée de gaz. La même observation a été rapporté par certains auteurs [36] [37].

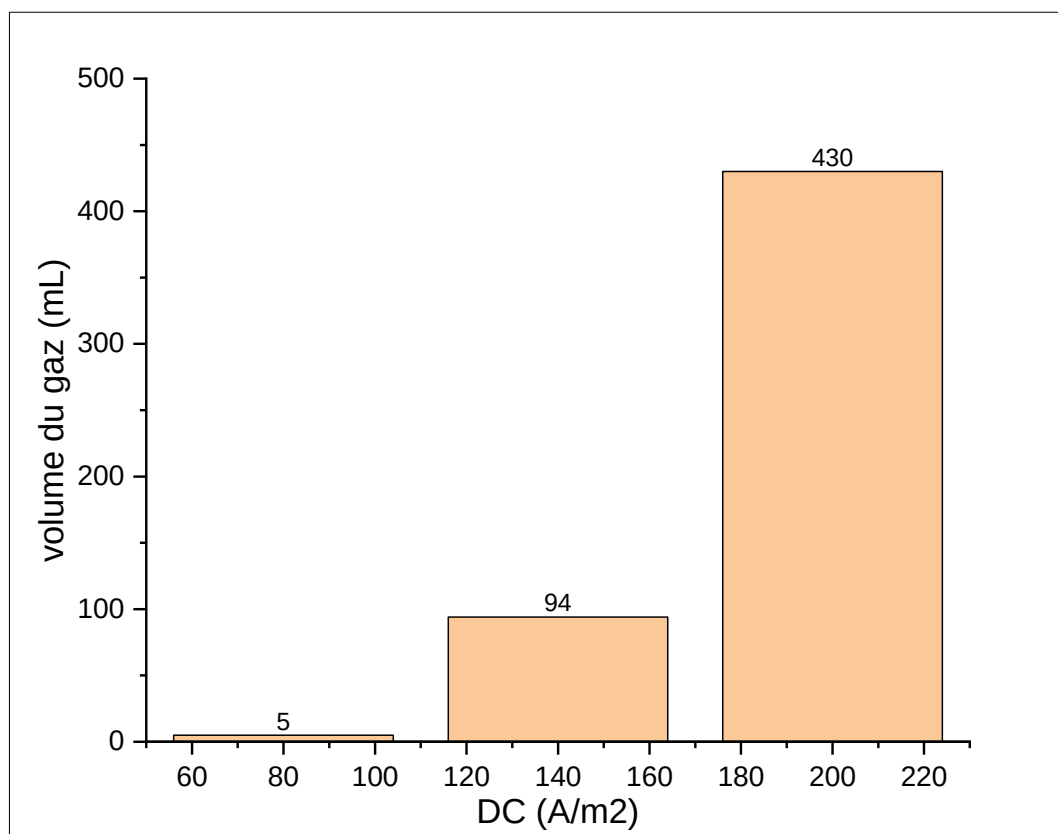


Figure 25 : Effet de la DC sue la production du gaz

Nous avons également remarqué que les valeurs des volumes de gaz en appliquant la densité de courant de 140 et 80 A/m^2 sont inférieures aux valeurs théoriques. Cette constatation est probablement causée par une faible étanchéité du système, ce qui entraine des fuites de gaz.

3.3. Evolution du gaz en fonction du temps

Nous avons suivi l'évolution du gaz aux conditions qui nous ont donné une meilleure production de gaz (pH 7 et une DC de 200 A/m^2). L'évolution du gaz produit en fonction du temps est présenté dans la Figure 26.

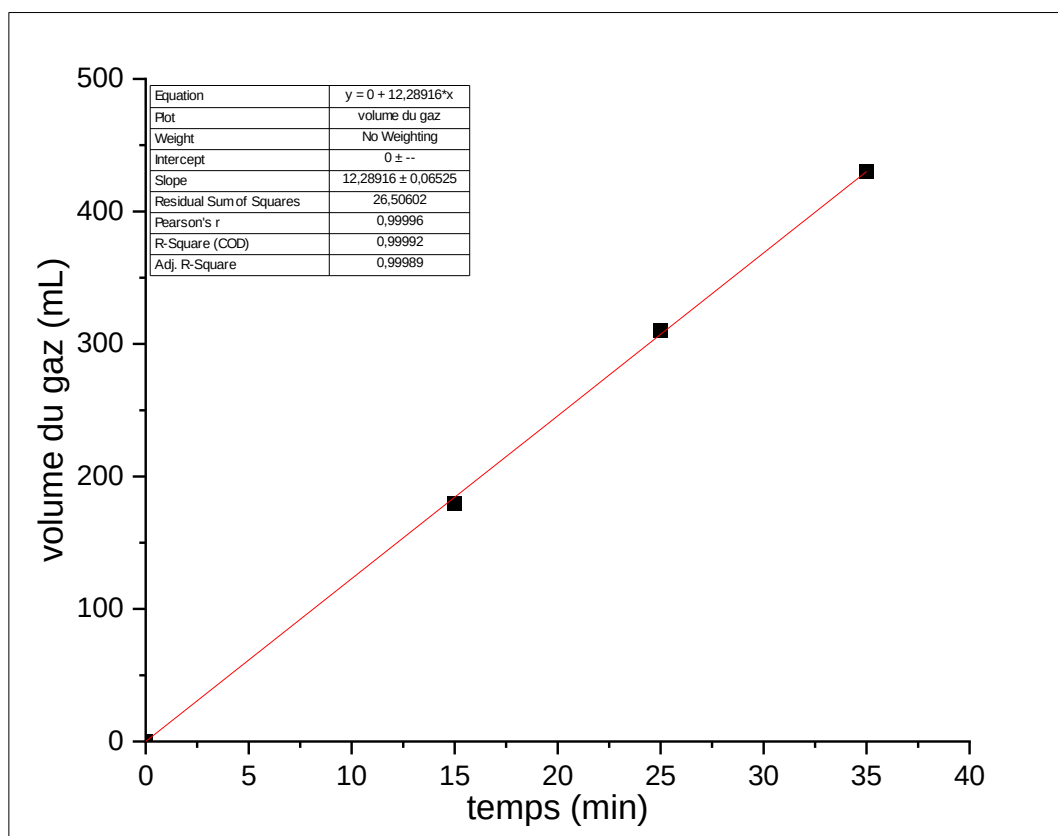


Figure 26 : Evolution du gaz en fonction du temps

On remarque que plus le temps augmente plus le volume de gaz produit augmente de manière linéaire. Ceci indique que la cinétique de la réaction est constante, jusqu'à épuisement de l'électrode en Aluminium.

Conclusion

Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité de l'électrocoagulation pour réduire la demande chimique en oxygène (DCO) des eaux usées de la raffinerie d'Alger. Les paramètres du procédé, tels que le pH, la densité de courant et le temps de réaction, ont été optimisés pour atteindre un abattement maximal de 56,11% de la DCO. De plus, la production d'hydrogène à partir de l'électrocoagulation a été réalisée avec succès, générant une quantité de 430 mL de gaz

Pour étude plus minutieuse et déterminer le volume exacte d'hydrogène il aurait fallu effectuer une analyse à de la chromatographie en phase gazeuse. Cet appareil étant hors service nous n'avons pas pu effectuer cette analyse.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but principal de notre étude est de réduire les rejets de pollution en hydrocarbures de la raffinerie d'Alger tout en produisant de l'hydrogène. Nous avons choisi de mener l'étude en utilisant le procédé d'électrocoagulation qui a donné des résultats prometteurs lors de différentes études. L'aspect spécifique des eaux de rejet des raffineries font que le procédé est difficile à mettre en œuvre et nécessite une bonne maîtrise technique.

La première étape de notre travail a été de caractériser les eaux prélevées au niveau de la raffinerie. Nous avons ainsi mesuré les principales propriétés physico-chimiques telles que le potentiel d'Hydrogène (pH), la conductivité électrique, la turbidité, la demande chimique en oxygène (DCO), les chlorures, les sulfates, les huiles et graisses, les phénols, la demande biologique en oxygène (DBO5), et le carbone organique total (COT). Ce qui nous a permis d'évaluer la nature et le niveau de pollution de l'effluent.

Nous avons mis au point un réacteur électrochimique batch afin de mener à bien nos expérimentations. Les différents problèmes liés aux conditions d'expérimentation ont été résolus progressivement. Par la suite, nous avons élaboré un plan d'expérimentation à l'aide de la méthode Box-Behnken en déterminant les paramètres influençant le processus et d'optimiser les conditions pour maximiser l'abattement de la DCO.

Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité de l'électrocoagulation dans le traitement de l'effluent de la raffinerie. La modélisation et l'optimisation du procédé ont permis de déterminer les paramètres clés, tels que le pH de l'effluent, la densité de courant et le temps de réaction, qui influencent significativement l'abattement de la DCO. Les conditions optimales de pH, densité de courant et temps de réaction ont été identifiées, conduisant à un abattement de la DCO de 56,18%. Ces résultats sont prometteurs pour la réduction de la pollution de l'eau et l'amélioration de sa qualité.

Nous avons aussi identifié les conditions permettant de maximiser la production de gaz. Les résultats ont montré qu'une production d'hydrogène de 430 mL peut être obtenue en utilisant la combinaison spécifique de paramètres.

Cependant, il convient de souligner que ces résultats sont spécifiques à l'effluent traité, et que les autres rejets pourraient avoir des conditions optimales différentes. La nature et la charge polluante varie en fonction des saisons, la température et le type d'hydrocarbures traités ainsi que les opérations effectuées. Il sera essentiel de réaliser des tests et des études spécifiques

pour identifier les paramètres de traitement et de production d'hydrogène en fonction des caractéristiques des eaux de rejets.

Aussi, une évaluation précise de la production d'hydrogène devra être réalisée en utilisant des techniques de mesure plus avancées, telles que la chromatographie gazeuse. Cela permettra de quantifier précisément l'hydrogène généré et d'affiner les paramètres opératoires.

Les résultats que nous avons obtenus sont très prometteurs. C'est un premier pas vers la production d'hydrogène en utilisant des eaux chargées en hydrocarbures. L'étude que nous avons menée démontre la faisabilité technique du procédé. L'utilité d'un tel procédé combiné à des ressources renouvelables et une chimie verte permettra de réduire l'impact néfaste issu de l'utilisation des ressources fossile actuellement incontournables.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] F. Kargi et S. Uzunçar, « Simultaneous hydrogen gas formation and COD removal from cheese whey wastewater by electrohydrolysis », *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, n° 16, p. 11656-11665, 2012.
- [2] A. Deghles et U. Kurt, « Hydrogen gas production from tannery wastewater by electrocoagulation of a continuous mode with simultaneous pollutants removal », *J Appl Chem*, vol. 10, n° 3, p. 40-50, 2017.
- [3] H. Argun et G. Onaran, « Hydrogen gas production from waste paper by sequential dark fermentation and electrohydrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 19, p. 8057-8066, 2016.
- [4] C. Phalakornkule, P. Sukkasem, et C. Mutchimsattha, « Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 20, Art. n° 20, oct. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.100.
- [5] S. Uludag-Demirer *et al.*, « Techno-economic analysis of electrocoagulation on water reclamation and bacterial/viral indicator reductions of a high-strength organic wastewater—anaerobic digestion effluent », *Sustainability*, vol. 12, n° 7, p. 2697, 2020.
- [6] P. Mateo et P.-É. Franc, *Hydrogène: la transition énergétique en marche!* Alternatives éditions, 2015.
- [7] « Hydrogen Basics », *H2 Bulletin*. <https://www.h2bulletin.com/knowledge/hydrogen-basics/> (consulté le 20 mai 2023).
- [8] S. F. Ahmed *et al.*, « Sustainable hydrogen production: Technological advancements and economic analysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 88, p. 37227-37255, 2022.
- [9] I. Dincer et C. Zamfirescu, « Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 21, p. 16266-16286, 2012.
- [10] « IEA – International Energy Agency ». <https://www.iea.org/> (consulté le 4 juillet 2023).
- [11] « Hydrogen colours codes », *H2 Bulletin*. <https://www.h2bulletin.com/knowledge/hydrogen-colours-codes/> (consulté le 20 mai 2023).
- [12] « Pollution de l'eau : Origines et impacts - Recherche Google ». <https://www.google.com/search?q=Pollution+de+l%E2%80%99eau+%3A+Origines+et+impacts&oq=Pollution+de+l%E2%80%99eau+%3A+Origines+et+impacts&aqs=chrome..69i57j69i60l2.538j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8> (consulté le 4 juillet 2023).

- [13] « Pollution industrielle de l'eau », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/eaux-industrielles-42438210/pollution-industrielle-de-l-eau-g1210/> (consulté le 4 juillet 2023).
- [14] « Emiliano Kollar. Traitement des pollutions industrielles:... - Google Scholar ». https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Emiliano+Kollar.+Traitement+des+pollutions+industrielles%3A+Eau%2C+Air%2C+D%C3%A9chets%2C+Sols%2C+Boues.+DUNOD.+PARIS.+Avril+2004.&btnG= (consulté le 4 juillet 2023).
- [15] I. Mickova, « Advanced electrochemical technologies in wastewater treatment part I: electrocoagulation », *Am. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci*, vol. 14, p. 233-257, 2015.
- [16] M. Bennajah, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift », PhD Thesis, 2007.
- [17] D. Le Bideau, « Étude de l'amélioration de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline: simulation avec mécanique des fluides numérique et optimisation génétique », PhD Thesis, Lorient, 2021.
- [18] M. P. Shah, « Emerging Technologies in Wastewater Treatment », 2023.
- [19] J. Rodier, B. Legube, et N. Merlet, « L'Analyse de l'eau 9e édition », *Entièrement Mise À Jour Dunod Paris*, 2009.
- [20] « Demande chimique en oxygene », *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec*. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315DCO11.pdf> (consulté le 18 mai 2023).
- [21] « AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition ».
- [22] S. M. Mirsoleimani-azizi, A. A. Amooey, S. Ghasemi, et S. Salkhordeh-panbechouleh, « Modeling the removal of endosulfan from aqueous solution by electrocoagulation process using artificial neural network (ANN) », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, n° 40, p. 9844-9849, 2015.
- [23] K. Thirugnanasambandham, V. Sivakumar, et J. P. Maran, « Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction », *Renewable Energy*, vol. 80, p. 101-108, 2015.
- [24] H. I. Eldos, M. Khan, N. Zouari, S. Saeed, et M. A. Al-Ghouti, « Characterization and assessment of process water from oil and gas production: A case study of process wastewater in Qatar », *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 6, p. 100210, 2022.
- [25] Y. Yavuz, A. S. Koparal, et Ü. B. Ögütveren, « Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods », *Desalination*, vol. 258, n° 1-3, p. 201-205, 2010.

- [26] D. Bhagawan, S. Poodari, S. Golla, V. Himabindu, et S. Vidyavathi, « Treatment of the petroleum refinery wastewater using combined electrochemical methods », *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n° 8, p. 3387-3394, 2016.
- [27] M. Abdulredha, A. H. Khalil, S. A. Ali, I. Idowu, et J. Amoako-Attah, « Elimination of phenol from refineries effluents using electrocoagulation method », in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2021, p. 012053.
- [28] M. S. DAAS, « Plans d'expériences ».
- [29] M. Zaied et N. Bellakhal, « Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry », *Journal of hazardous materials*, vol. 163, n° 2-3, p. 995-1000, 2009.
- [30] A. G. Merma, B. F. Santos, A. S. Rego, R. R. Hacha, et M. L. Torem, « Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: fundamentals and process optimization », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 6, p. 15164-15176, 2020.
- [31] P. P. Das, M. Sharma, et M. K. Purkait, « Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review », *Separation and Purification Technology*, vol. 292, p. 121058, 2022.
- [32] J. VAILLÉ et J. GOUPY, « Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet », *Revue MODULAD*, vol. 1, n° 35, 2006.
- [33] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, et A. Al-Lobaney, « Treatment of petroleum refinery wastewater by continuous electrocoagulation », *Int. J. Eng. Res. Technol*, vol. 2, n° 10, p. 2144, 2013.
- [34] N. Gousmi et K. Bensadok, « ETUDE DE L'APPLIQUABILITÉ DU PROCÉDÉ D'ÉLECTROCOAGULATION POUR LE TRAITEMENT DE REJETS PÉTROLIERS », 2016.
- [35] S. Eker et F. Kargi, « Hydrogen gas production from electrohydrolysis of industrial wastewater organics by using photovoltaic cells (PVC) », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 23, p. 12761-12766, 2010.
- [36] E. Tuna, F. Kargi, et H. Argun, « Hydrogen gas production by electrohydrolysis of volatile fatty acid (VFA) containing dark fermentation effluent », *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, n° 1, p. 262-269, 2009.
- [37] F. Kargi et E. C. Catalkaya, « Electrohydrolysis of landfill leachate organics for hydrogen gas production and COD removal », *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, n° 14, p. 8252-8260, 2011.

Annexes

Annexes

Annexe 1 :

Mode opératoire DCO :

L'analyse de la DCO nécessite la préparation de la solution de digestion et le réactif acide. En effet, la solution de digestion a été préparée en ajoutant 10,20 g de $K_2Cr_2O_2$ préalablement séché, 167 ml de H_2SO_4 et 33,30 g de $HgSO_4$ à 1 L d'eau distillée. La solution a été agitée jusqu'à dissolution complète. Le réactif acide est composé de 5,50 g d' Ag_2SO_4 par kg d'acide sulfurique.

Une courbe d'étalonnage (Annexe 1) a été établie en utilisant une solution de biphtalate de potassium (KHP) pour laquelle on connaît sa DCO. Une lecture de la densité optique à 600 nm permet de déterminer la DCO en se référant à une courbe étalon dressée à partir d'une série de solutions standard de biphtalate de potassium (KHP) ayant des concentrations comprise entre 100 et 1000 mgO_2/l . Un volume de 0,5 ml d'acide sulfurique 9 N a été ajouté dans chaque fiole. La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure 5.

Un prélèvement de 2,5 mL a été réalisé à partir de l'échantillon étalon ou de l'échantillon inconnu. Ce volume a été transféré dans un tube, auquel ont été ajoutés 1,5 mL de solution de digestion et 3,5 mL de réactif acide. Le mélange a été porté à reflux dans un bloc chauffant à une température de $150\text{ }^{\circ}C \pm 2\text{ }^{\circ}C$ pendant 2 heures.

Courbe d'étalonnage de la DCO

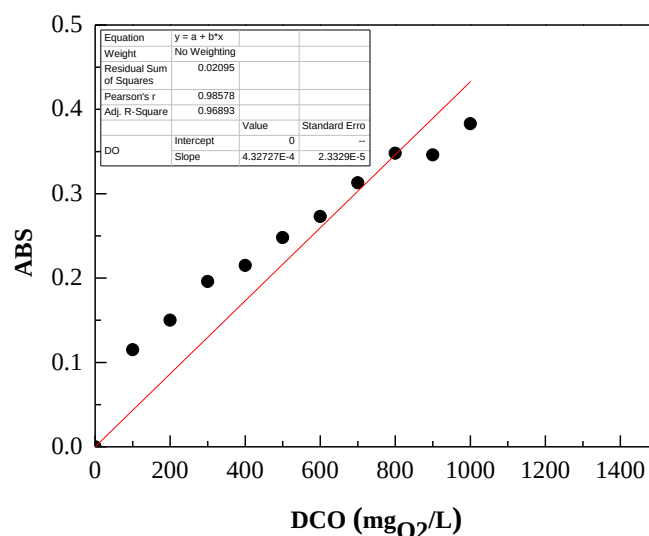


Figure 27. Courbe d'étalonnage de la DCO

Annexe 2

Mode opératoire phénols :

Afin d'éviter les interférences d'autres composées lors de la détermination de la concentration des phénols dans l'eau, une distillation préalable de l'eau usée acidifiée à un pH 4 avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) a été effectuée. Un volume de 500 mL d'eau a été distillé à travers le dispositif de distillation (Figure 13).

Avant de procéder au dosage des phénols dans l'échantillon, la courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions étalons de phénol ayant une concentration allant de 0 à 5 mg/L (Annexe 2). Sur des aliquotes de cette gamme de concentrations (100 mL), le dosage du phénol a été réalisé en ajoutant 2,5 ml de solution de NH_4OH 0,5N et en ajustant immédiatement le pH à $7,9 \pm 0,1$ avec la solution tampon phosphate. La solution de 4-aminoantipyrine (1 mL) a été additionnée, bien mélangée et enfin 1 ml de solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a été également ajouté et bien mélangé. La solution a été analysée par spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible (Shimadzu) à 500 nm.

Courbe d'étalonnage des phénols

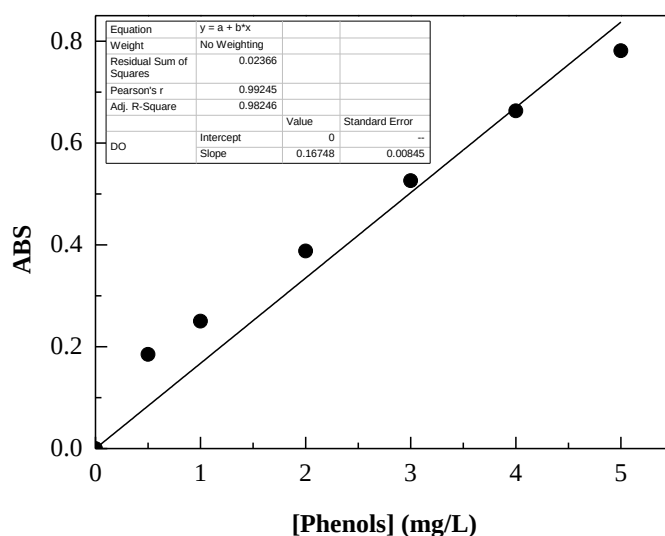


Figure 28. Courbe d'étalonnage des phénols

Annexe 3

Facteurs de conversion de la DBO₅ en fonction du volume de prise

Tableau 16: . Les valeurs des prises et les facteurs de correction correspondant

Portée de mesure	Quantité	Facteur
0 – 40	432 ml	1
0 – 80	365 ml	2
0 – 200	250 ml	5
0 – 400	164 ml	10
0 – 800	97 ml	20
0 – 2000	43.5 ml	50
0 – 4000	22.7 ml	100