

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

THÈSE

Présentée par

M. BOUDRAA Issam

Pour obtenir le diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie Analytique et physique

Intitulée

« ETUDE ET CARACTERISATION DES BOUES DE QUELQUES STATIONS D'EPURATION DE L'EST ALGERIEN »

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Pr. MERAZIG Hocine	Université frères Mentouri Constantine1	Président
Pr. KEBABI Brahim	Université frères Mentouri Constantine1	Rapporteur
Pr. BOUACIDA Sofiane	Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi	Examineur
Pr. CHIKHI Mustapha	Université Salah Boubnider Constantine 3	Examineur
Pr. HALLADJA Sabrina	Université 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice

Remerciement

*Je tiens à remercier vivement le professeur **Kebabi Brahim**, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction de ma thèse de doctorat. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais.*

*Je voudrais exprimer une grande gratitude et un respect particulier à Monsieur le professeur **Merazig Hocine** directeur de l'unité de recherche de chimie de l'enivrement et moléculaire structurale, non seulement d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse de doctorat, mais aussi pour son aide et ces conseils scientifiques.*

*Je remercie vivement, tous les membres de mon jury : Le professeur **Sofiane Bouacida**, Le professeur **Sabrina Halladja**, Le professeur **Moustapha Chikhi**, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques Judicieuses qu'ils m'ont apportées.*

Ma plus profonde gratitude s'adresse à tous mes amis, Abdellatif, Abdelghani, Ali, Billel, Doreir, Hassan, Hamza, Hichem, Mehdi, Med. Amine, Rochdi, Sami, Sofiane, et tous les membres de l'unité de recherche chimie de l'enivrement et moléculaire structurale.

Dédicace

À mes parents,

À ma femme et mon adorable fille,

À mes frères et sœurs,

À tous mes amis.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	2
------------------------------------	---

I. Synthèse bibliographique

I.1. Introduction	5
I.2. Fonctionnement d'une station d'épuration	5
I.2.1. Traitement préliminaire	6
I.2.2. Sédimentation	6
I.2.3. Traitement secondaire	7
I.2.3.1. Le traitement biologique	7
I.2.3.2. Le traitement physico-chimique	8
I.2.4. Clarification	8
I.2.5. Traitement des boues.....	9
I.3. La composition des boues	9
I.3.1. La fraction organique dans les boues	9
I.3.2. La fraction minérale dans les boues	10
I.3.2.1. Les métaux et les oxydes métalliques	10
I.3.2.2. Les éléments traces métalliques (ETM)	10
I.3.2.2.1. Origine des ETM dans les boues	10
I.3.2.2.2. Les seuils des ETM dans les boues	11
I.4. Gestion et valorisation des boues	13
I.4.1. Utilisation agricole ou l'épandage	13
I.4.1.1. Les éléments caractéristiques pour l'épandage.....	14
I.4.1.2. Précautions d'usage des boues dans l'épandage.....	14
I.4.1.3. Risque d'accumulation et toxicité des ETM	15
I.4.2. Incinération.	17
I.4.2.1. L'incinération spécifique.....	18
I.4.2.2. La Co-incinération	18
I.4.2.3. Stockage et mis en décharge.....	18
I.5. Conclusion	18

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction.....	21
II.2. Echantillonnage.....	21
II.3. La spectrométrie de fluorescence X (FX).....	21
II.3.1. Principe de la fluorescence de rayons X	22
II.3.2. Conditions d'analyse des échantillons	24
II.4. La diffractions des rayons X par poudre (DRX).....	24
II.4.1. Principe	24
II.4.2. Conditions d'analyse des échantillons	25
II.5. Dosage chimique (DCO, nitrates et pH).....	26
II.5.1. Définition	26
II.5.2. Analyse des échantillons	26
II.6. La concentration des nitrates	26

II.6.1. Définitions	26
II.6.2. Analyse des échantillons	27
II.7. Dosage des carbonates.....	27
II.8. Analyses thermiques TG/ATD/DSC.....	28
II.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	28
II.8.2. Analyse thermo différentielle (ATD).....	29
II.9. L'étude cinétique non-isotherme	30
II.9.1. Les paramètres cinétiques non-isothermes.....	30
II.10. Le pH.....	33
II.10.1. Mode opératoire.....	33
II.11. L'humidité résiduelle	33
II.12. La matière organique totale	34

III. Caractérisation des boues

III.1. Introduction	36
III.2. Caractérisation des boues de la station d'épuration de Batna	37
III.2.1. Analyse par fluorescence X (FX)	37
III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.2.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	42
III.2.4. Concentration des nitrates.....	42
III.2.5. pH	42
III.2.6. Humidité résiduelle (Hr)	42
III.2.7. Matière organique totale (MO)	42
III.2.8. Teneur en carbonates	42
III.3. Etude et caractérisation de la boue de la station d'épuration d'El Eulma.....	43
III.3.1. Analyse par fluorescence X (FX)	43
III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	46
III.3.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	47
III.3.4. Concentration des nitrates.....	47
III.3.5. pH	47
III.3.6. Humidité résiduelle (Hr)	47
III.3.7. Matière organique totale (MO)	48
III.3.8. Teneur en carbonates	48
III.4. Etude et caractérisation de la boue de la station d'épuration de Jijel	49
III.4.1. Analyse par fluorescence X (FX)	49
III.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	53
III.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	54
III.4.4. Concentration des nitrates.....	54
III.4.5. pH	54
III.4.6. Humidité résiduelle (Hr)	54
III.4.7. Matière organique totale (MO)	54
III.4.8. Teneur en carbonates	54
III.5. Discussion des résultats.....	55
III.5.1. Fluorescence des rayons X (FX)	55

III.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)	56
III.5.3. Mesures du dosage chimique	56
III.6. Conclusion	57

IV. Etude en fonction de température

IV.1. Introduction	60
IV.2. Caractérisation et étude thermique de la boue de la station d'épuration de Bazer Sakhera-EL-Eulma, Sétif.....	62
IV.2.1. La perte de masse	62
IV.2.2. Dosage des carbonates.....	62
IV.2.3. Analyse par fluorescence X (FX).....	64
IV.2.3.1. Les principaux éléments présents	64
IV.2.3.2. Les éléments traces métalliques (ETM)	65
IV.2.3.3. Les éléments nutritifs (phosphore et potassium)	68
IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	69
IV.2.5. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC).....	74
IV.2.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	74
IV.2.5.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	75
IV.2.5.3. Analyse thermique différentielle (ATD)	76
IV.2.6. Les paramètres cinétiques.....	78
IV.2.7. pH.....	80
IV.3. Caractérisation et étude thermique de la boue de la station d'épuration d'El Rabta-Jijel	82
IV.3.1. La perte de masse	82
IV.3.2. Dosage des carbonates.....	82
IV.3.3. Analyse par fluorescence X (FX).....	84
IV.3.3.1. Les principaux éléments présents	85
IV.3.3.2. Les éléments traces métalliques (ETM)	86
IV.3.3.3. Les éléments nutritifs (phosphore et potassium)	90
IV.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	90
IV.3.5. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC).....	95
IV.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	95
IV.3.5.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	96
IV.3.5.3. Analyse thermique différentielle (ATD)	97
IV.3.6. Les paramètres cinétiques.....	99
IV.3.7. pH.....	102
IV.4. Comparaison et discussion des analyses des deux boues	103
IV.4.1. Analyses de Fluorescence X (FX).....	103
IV.4.2. Analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	104
IV.4.3. La perte de masse	104
IV.4.4. Les mesures pH.....	105
IV.4.5. Le taux des carbonates.....	105
IV.4.6. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC).....	105
IV.4.7. Les paramètres cinétiques de l'étude non-isothermes	106

IV.5. Conclusion.....	107
Références	109
Conclusion générale	118

Introduction générale

Introduction générale

Le climat du nord Algérien est semi-aride. Il est caractérisé par une forte irrégularité pluviométrique. Les ressources en eau sont insuffisantes et le développement du pays a intensifié leur exploitation. [1 - 3]. La demande agricole ne peut être satisfaite seulement en utilisant les stocks en eau conventionnelle [4] surtout pour l'ouest de l'Algérie [5]. La recherche d'autres sources d'eau comme la réutilisation des eaux usées traitées comme appoint en irrigation s'impose comme solution [6].

Le volume total des eaux usées collecté en Algérie est de l'ordre de 1,2 milliards m³/an [7]. Plus de 200 stations d'épurations (dont la majorité est mécanisée) sont utilisées pour le traitement de 35% de ce volume [8]. Les eaux usées traitées représentent environ la moitié des besoins des agriculteurs en eau dans L'Algérie. Le traitement des eaux usées produit des boues riches en composés azoté et phosphoré et en matière organique. Cette richesse en matière organique permet une valorisation énergétique des boues par combustion ou pyrolyse [9 - 12]. En Algérie, les boues des stations d'épuration sont essentiellement utilisées comme engrais. Ces boues peuvent contenir des agents pathogènes [13 - 17] et des contaminants chimiques potentiellement dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement. Les éléments traces métalliques (ETM) représentent la plus grande partie de ces composés [18]. Au-delà d'une certaine concentration de ces éléments, les boues des stations d'épuration ne sont plus valorisable en agriculture. La matière organique contenue dans les boues enfouie dans le sol peut être dégradée progressivement [19]. L'utilisation des boues contaminées par des ETM entrave la biodégradation de certains composés organiques [20]. Ces ETM sont soit retenus dans la boue, soit entraînés par lixiviation [21] ou adsorbés par les plantes [22]. Cette adsorption contamine les sols et par conséquents contamine la chaîne alimentaire. Une très forte concentration en ETM comme le Pb, le Zn et le Cd entrave la revégétalisation [23]. La production continue des boues des stations d'épuration contaminées aura comme destination dans ce cas la mise en décharge, l'incinération ou le compostage. Le coût de l'élimination des boues d'une station d'épuration peut atteindre jusqu'à 60% du coût d'exploitation [24, 25].

La valorisation des boues des stations d'épuration nécessite leur caractérisation et c'est l'objectif de thèse.

Nous avons commencé notre caractérisation des boues des stations d'épuration par l'utilisation de la fluorescence X. Cette technique nous a permis d'évaluer la plupart des éléments présents

dans nos échantillons. La nature des phases cristallines d'une partie de ces éléments a été déterminée par DRX.

L'évolution de la composition des boues en fonction de la température a été étudiée par ATG/DSC/ATD.

La quantification des carbonates ainsi que les nitrates et la matière organique solubles ont été réalisées.

Cette thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre expose une étude bibliographique sur le fonctionnement des stations d'épurations des eaux usées, la composition des boues, les différents domaines d'utilisation de ces boues et les normes à respecter avant leurs réutilisations.

Le deuxième chapitre présente les techniques physico-chimiques que nous avons utilisées pour la caractérisation des boues.

Le troisième chapitre porte sur l'analyse des trois boues issues des trois stations d'épuration des villes de Batna, Jijel et Sétif.

Le quatrième chapitre étudie l'effet de la température sur la composition des deux boues issues des stations d'épuration des villes de Jijel et Sétif.

Chapitre I

Synthèse

bibliographique

I. Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le traitement et l'amélioration de la qualité des eaux devient une nécessité. Pour cela, l'Office National de l'Assainissement en Algérie a mis en place plus de 200 stations d'épuration des eaux usées de type boues activées et naturels [26]. Ceci a permis d'améliorer la qualité des eaux usées avant réutilisation. Cependant ce traitement produit des résidus semi-solide appelés boues. Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur la composition des boues résiduaires et les différentes voies de gestion. Ainsi que des généralités sur le principe de fonctionnement d'une station d'épuration.

I.2. Fonctionnement d'une station d'épuration

Une station d'épuration est une installation constituée d'une succession de dispositifs destinés à épurer les eaux usées domestiques et industrielles (figure I.1). Ceci est dans le but de recycler les eaux usées en éliminant les polluants avant leur rejet dans leur milieu naturel. Ce traitement rend les eaux naturelles propres et sans danger pour l'environnement.



Figure I.1. Photo d'une station d'épuration (STEP Constantine).

I.2.1. Traitement préliminaire

Les eaux usées sont évacuées vers la station d'épuration par gravité dans le réseau d'égout principal de diamètre qui permet aux grands objets d'atteindre les stations d'épuration. La première étape est appelée traitement préliminaire ou plutôt prétraitement. En premier lieu l'eau atteint des écrans à barres (figure I.2) utilisés pour retirer les gros objets des eaux usées (bouteilles, bois...). Ensuite, l'eau passe par des écrans à barres plus fin pour éliminer les objets de petite taille tels que les mégots de cigarettes et les aliments non digérés. En deuxième lieu, les eaux qui viennent des écrans à barres, passent par des pièges à sédiments pour éliminer les graviers, sables ou particules minérales. La dernière étape est le déshuilage qui consiste à récupérer les huiles flottantes à la surface des eaux grâce à des racleurs.



Figure I.2. Exemple des écrans à barres.

I.2.2. Sédimentation

La sédimentation appelée aussi traitement primaire est un processus durant lequel les eaux usées s'écoulent dans un bassin en forme entonnoir (figure I.3) pour se débarrasser de la matière en suspension et autres substances plus lourdes par gravité. Ils seront coulés au fond du bassin. Ces boues primaires sont aspirées par des pompes qui les refoulent vers les installations de traitement des boues.



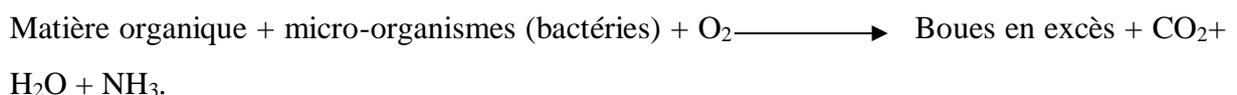
Figure I.3. Exemple des bassins de décantation.

I.2.3. Traitement secondaire

La vitesse de décantation dépend de la taille des particules, par exemple les particules fines de nécessitent long temps pour décanté dans 1 mètre d'eau. Pour cela, l'élimination des particules fines ne peut pas se faire directement par décantation, donc leurs traitements se fait par un traitement secondaire.

I.2.3.1. Le traitement biologique

Également appelé stade biologique qui est basé sur des processus naturels. Les stations d'épuration utilisent des bactéries qui consomment les contaminants. En particulier les matières organiques biodégradables dans des bassins d'aérations (figure I.4), selon le mécanisme simplifié suivant:



Les bactéries mortes et les résidus organiques se transforment ensuite en boues, les boues en excès (c'est-à-dire les bactéries en excès) sont évacuées et transportées vers des réservoirs de digestion pour un traitement supplémentaire.



Figure I.4. Bassin d'aération.

I.2.3.2. Le traitement physico-chimique

Le traitement physico-chimique se fait par adjonction d'agent flocculant (chlorure de fer ou poly-alumino-chlorure.....etc). Ce qui va permettre d'agglomérer les particules et donc, l'augmentation de la taille des particules ce qui facilite leurs décantations.

I.2.4. Clarification

Lorsque la digestion des boues atteint le niveau optimal, la deuxième étape de digestion a lieu dans des réservoirs de stockage (figure I.5). Ici, l'eau est séparée des boues semi-solides et renvoyée pour un traitement supplémentaire, tandis que les résidus semi-solides subissent une déshydratation mécanique.



Figure I.5. Clarificateur.

I.2.5. Traitement des boues

Les boues digérées et déshydratées au maximum sont stockées. Elles seront sèches et murs après un mois.

I.3. La composition des boues

La composition des boues n'est pas stable, elle varie d'une station à une autre et elle dépend de la nature des eaux traitées et du type de traitement appliqué. Elles se constituent principalement par deux fraction, une fraction organique et une fraction minérale. Ce travail porte essentiellement sur la caractérisation de la fraction minérale des boues des stations d'épuration.

I.3.1. La fraction organique dans les boues

Les boues sont riches en matière organique. Différentes sources peuvent être responsable a la présence de la matière organique dans les boues tels que les gaz d'échappement automobiles qui génèrent des hydrocarbures polycycliques aromatiques, les fumées des unités thermiques industrielles, les déjections humaines, les déchets des rejets industriels [27 - 28], l'industrie des huiles transformées [29] et les produits de la vie quotidienne, comme le papier ou

l'alimentation [30]. Les boues peuvent contenir aussi plusieurs autres types des produits organiques de différentes sources.

I.3.2. La fraction minérale dans les boues

Les boues des stations d'épuration contiennent un pourcentage important des métaux, une partie de ces métaux sont classés comme substances polluantes, et la majorité d'entre eux sont des éléments essentiels pour la croissance biologique et l'absence de quantités suffisantes peut limiter la croissance de certains organismes. Les éléments trace métalliques (ETM) font partie de ces métaux. Les boues renferment aussi une fraction importante des éléments nutritifs (N, P et K). Ces éléments sont utiles au bon développement des cultures.

I.3.2.1. Les métaux et les oxydes métalliques

Généralement on trouve trois principaux oxydes dans les boues :

- L'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3).
- Le quartz (SiO_2).
- La calcite ($CaCO_3$).

On peut trouver aussi dans les extraits magnétiques des boues, de la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S_x$) et de la magnétite (Fe_3O_4), et à très faible concentration la goéthite ($\alpha-Fe^{+3}O(OH)$) et l'hématite (Fe_2O_3) [30].

I.3.2.2. Les éléments traces métalliques (ETM)

Certains éléments traces sont des métaux appelés des éléments traces métalliques (**ETM**). Ils sont potentiellement polluants et dangereux. Cela dépendra de leurs concentrations dans le milieu considéré (sols, air, eau, sédiments).

I.3.2.2.1. Origine des ETM dans les boues

Les eaux usées (eaux d'égout) renferment une quantité importante des ETM par rapport aux eaux potables, eaux de rivières et aux eaux de la mer (tableaux I.1) [31].

Tableau I.1. Les teneurs en micropolluants métalliques dans les eaux.

Nature d'eau	Plomb ($\mu\text{g/L}$)	Cadmium ($\mu\text{g/L}$)	Mercure ($\mu\text{g/L}$)	Fer ($\mu\text{g/L}$)
Eaux potables	≤ 50	≤ 5	≤ 1	≤ 200
Eaux de rivières	0,3-100	0,03-10	0,01-1	3-300
Eaux des mers	0-0,003	0-0,1	0-0,002	0-0,1
Eau des goutts	51-630	6-85	1-7	60-999000

Les boues générées par ces eaux après leurs traitements dans les stations d'épuration contiennent une charge importante de ces ETM, qui proviennent à la fois d'une utilisation domestique et d'un apport dû au lessivage de surfaces imperméabilisées, exposées à la pollution atmosphérique, par les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux de lavage). Ces ETM ne sont pas totalement retenus par les boues, l'efficacité de cette rétention dépend de la nature des métaux (tableau I.2) [32].

Tableau I.2. Le taux de rétention des différents métaux par les boues.

métal	Zn	Cu	Mn	Pb	Cr	Ni	Co	Cd	Hg	Fe
Pourcentage de rétention (%)	74	85	40	85	77	32	65	75	92	77

Les principales sources des ETM sont généralement industrielles. Le tannage, les produits d'hygiène, les canalisations, les pompes, les réservoirs, les pneus et les effluents industriels peuvent être responsable à la présence du fer, du cuivre, du nickel, du chrome, du plomb et du cadmium dans les eaux usées avec des concentrations élevées (tableau I.3) [33].

Tableau I.3. Exemples d'ETM et leurs concentrations dans les eaux résiduaires urbaines de sources connues.

Élément	Fe	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
Concentration ($\mu\text{g/L}$)	107-1000	5,5-155,9	2,5-29,5	1,2-137,6	6-29,1	0,5-1

I.3.2.2.2. Les seuils des ETM dans les boues

Le pourcentage élevé des ETM retenus par les boues impose des contraintes liées à leurs utilisations agricoles à cause de la réglementation qui fixe des seuils d'épandage des boues sur les sols. Le tableau I.4 montre les normes Algérienne **NA 17671** pour le rejet des boues des stations d'épuration qui sont semblables aux normes française **U44-041 1985** [34].

Tableau I.4. Valeurs seuils des ETM pour l'épandage selon les normes Algériennes.

Elément	Limites (mg/Kg)
Cd	20
Cr	1000
Cu	1000
Hg	10
Ni	200
Pb	800
Se	200
Zn	3000
Cr+Cu+Ni+Zn	4000

Les normes françaises NF U44-041 fixées en ont évoluées depuis 1985. Elles ont adopté maintenant des nouvelles valeurs limites auxquelles doivent satisfaire les opérations d'épandage sur sols agricoles de boues issues du traitement des eaux usées (tableau I.5). Dans notre travail nous allons se baser sur ces derniers pour l'étude de la pollution des ETM dans les boues.

Tableau I.5. Teneurs limites en éléments-traces dans les boues.

Éléments-traces	Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m²)
Cd	20 ¹	0,03 ²
Cr	1 000	1,5
Cu	1 000	1,5
Hg	10	0,015
Ni	200	0,3
Pb	800	1,5
Zn	3 000	4,5
Cr + Cu + Ni + Zn	4 000	6

¹15 mg/kg MS à compter du 1er janvier 2001 et 10 mg/kg MS à compter du 1er janvier 2004,

²0,015 g/m² à compter du 1er janvier 2001,

I.4. Gestion et valorisation des boues

La gestion et la valorisation des boues issues des stations d'épuration se fait actuellement selon trois différentes filières classiques :

I.4.1. Utilisation agricole ou l'épandage

L'utilisation agricole des boues issues des stations d'épuration est l'une des techniques de valorisation des boues la plus utilisée dans le monde entier. Une attention particulière doit être apportée à la qualité des boues qui peuvent être contaminée par plusieurs type de résidus ou de déchets chimiques ou biologiques toxiques (virus, produits chimiques, métaux lourds,...) qui peuvent être remontés dans la chaîne alimentaire [35].

Rappelons que la réglementation Algérienne est analogue à celle de la France, plusieurs autres pays européens adoptent des normes bien étudiées qui prennent en considération la taille des particules et la composition des sols tels que la législation des Pays-Bas [36] (tableau I.6). Et celle de l'Espagne qui prend en considération le pH [37] (tableau I.7).

Tableau I.6. Valeurs limites des ETM dans les Pays-Bas.

Élément	Limites en mg/kg de matières sèches	Nature des sols		
		Sol standard A =25 ; H = 10	Sol sableux A =2 ; H = 2	Sol argileux A =30 ; H = 5
As	15+0,4 (A + H)	29	17	29
Cd	0,4 + 0,007 (A + 3H)	0,8	0,46	0,71
Cr	50 + 2A	100	56	110
Cu	15 + 0,6 (A + H)	36	17	36
Hg	0,2 + 0,0017 (2A + H)	0,3	0,21	0,31
Ni	10 + A	35	13	40
Pb	50 + (A + H)	85	55	85
Zn	50 + 105 (2A + H)	140	62	147,5

A = pourcentage de particules inférieures à 2 µm

H = pourcentage de matières organique

Tableau I.7. Valeurs limites des ETM dans l'Espagne.

Élément	Limites (mg/Kg)	
	pH ≤ 7	pH ≥ 7
Cd	20	40
Cr	1000	1500
Cu	1000	1750
Hg	16	25
Ni	300	400
Pb	750	1200
Zn	2500	4000

Donc l'utilisation des boues pour l'épandage des terrains agricoles doit être bien surveillée et bien étudiée pour éviter le transfert des polluants dans la chaîne alimentaire, ce qui peut poser un risque grave pour la santé humaine.

I.4.1.1. Les éléments caractéristiques pour l'épandage

Il existe plusieurs paramètres à respecter avant d'entamer la valorisation des boues en agriculture. Ces paramètres sont important pour la caractérisation de la valeur agronomique des boues :

- Le pourcentage de la matière sèche.
- Le pourcentage de la matière organique.
- La valeur du pH.
- Le taux de phosphore total.
- Le taux de potassium total.
- Le taux de calcium total.
- Le taux de magnésium total.
- Le taux de des oligo-éléments (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn).
- La granulométrie.

I.4.1.2. Précautions d'usage des boues dans l'épandage

Avant d'entamer la procédure d'épandage et pour la sécurité environnementale et humaine, il faut bien prendre en considération les précautions suivantes :

- La composition des boues doit respecter les normes ETM citées auparavant.
- Le calcul de la quantité épandue sur les sols se fait par rapport aux besoins nutritionnels des plantes en éléments fertilisants en tenant compte des autres substances épandues avant.
- La quantité épandue sur les sols ne doit pas dépasser 3 Kg de matière sèche par mètre carré sur 10 ans.
- Les boues doivent être épandues de façon homogène sur les sols.
- Si le pH des boues est inférieur à 6,
 - Le pH doit être entre 5 et 6.
 - Les boues doivent recevoir un traitement à la chaux.
 - Le flux cumulé des ETM doit être inférieur aux normes limites.

I.4.1.3. Risque d'accumulation et toxicité des ETM

L'épandage des boues dans l'agriculture est une pratique recommandée si la composition de ces boues respecte les exigences et les normes. Il doit être bien contrôlé en vérifiant tous les paramètres physico-chimiques et spécialement le taux des métaux lourds présent en faible concentration (ETM). Certains ETM à des concentrations acceptables sont des oligo-aliments nécessaires à la croissance des êtres vivants, tels le cuivre, le Nickel et le zinc, d'autres, comme le cadmium, le mercure et le plomb, sont des contaminants stricts, puisqu'ils n'ont pas d'utilité connue pour les êtres vivants [38]. En Algérie, l'épandage agricole est la principale voie de valorisation des boues, il présente de nombreux avantages pour la productivité des plantes (légumes et fruits). L'ajout des boues rend les sols riches en matières organiques et en nutriments nécessaires au développement des végétaux. Mais l'épandage présente aussi de nombreux inconvénients tel que l'accumulation des ETM (Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, et Zn). Des études ont montré que les végétaux peuvent retenir des quantités élevées des ETM à travers des sols épandus par des boues en pourcentage non étudiés ou par des boues contaminées dès le départ [39]. La plus grande partie des métaux lourds est toujours retenue par les racines, les tiges et les feuilles, et s'ils sont présents en pourcentage élevé dans les sols ils peuvent se transférer vers les fruits [40, 41]. Cette contamination peut se transférer dans la chaîne alimentaire à travers la viande produite par les animaux qui se nourrissent par les tiges, les racines et les fruits. La réglementation de la commission de la communauté européenne CE/466/2001 par exemple fixe les normes de la teneur exigée de certains ETM dans les aliments (tableau I.8; exemple du Plomb).

Tableau I.8. La teneur maximale autorisée du Pb dans les aliments selon la réglementation européenne (CE) No 466/2001 DE.

Produit	Teneur maximal du Pb en mg/Kg de poids frais
Céréales, légumineuses, légumes à cosse	0,2
légumes-feuilles, brassicées, fines herbes, champignons	0,3
Légumes (sauf légumes-feuilles, brassicées, fines herbes, champignons)	0,1
Fruits (sauf petites baies et petits fruits)	0,1
Petites baies et petits fruits	0,2
Lait	0,02
Préparation pour nourrissons	0,02
Viandes rouge et volaille	0,1
Abats comestibles de bovins, de moutons, de et de volaille	0,5
Huiles	0,1

- **Le Plomb**

Le plomb est classé parmi les métaux potentiellement toxiques, il s'accumule dans les sols et peut être transféré aux écosystèmes, sa présence peut provoquer plusieurs types de maladies tels que l'anémie, l'hypertension artérielle, le saturnisme, la surdité, etc. [42, 43].

- **Le Cadmium**

Le cadmium est l'un des métaux les plus toxiques et dangereux sur la santé humaine, les études ont montré qu'il se transfère à partir des sols contaminés par voie biologique dans la chaîne alimentaire, le taux normal du cadmium dans le corps humain est de 30 à 40 mg principalement dans notre rein. L'accumulation du cadmium dans l'organisme provoque plusieurs maladies tels que le dysfonctionnement rénal, des problèmes osseux et des troubles de la reproduction [44].

- **Le Mercure**

Le Mercure se transforme facilement avec l'ajout d'un groupement méthyle par les bactéries sulfato-réductrices en méthylmercure, ce dernier peut être absorbé facilement par les plantes et causer des problèmes de santé tel que le développement cérébral des nourrissons, et à des teneurs plus élevées il provoque des problèmes neurologiques chez l'adulte [45].

- **Le Nickel**

Le Nickel en petite quantité (0,01 - 5 mg/kg⁻¹) est un oligo-élément bénéfique et nécessaire pour le métabolisme des plantes [46]. Il fournit de l'azote (N) à la plante par l'hydrolyse de l'urée en NH₃, mais il peut se transformer à travers les racines vers les tiges et les fruits des plantes s'il est présent à des taux élevés dans les sols, donc il devient toxique pour les plantes et tous les organismes vivants [47].

- **Le Zinc**

Le zinc est l'un des oligo-éléments le plus bénéfique, antioxydant et responsable des réactions enzymatiques, il joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides, mais à des concentrations élevées il affecte les défenses immunitaires, diminue le taux sanguin du bon cholestérol (HDL-Cholestérol) dans le sang et augmente le stress oxydatif. Le zinc présent dans les boues épandues sur les sols est facilement assimilable par les plantes et il devient une source de contamination pour les êtres vivants [48 - 49].

- **Le Cuivre**

Le cuivre contribue à de nombreux processus biologiques tels que l'embryogenèse, la croissance et le métabolisme [50]. Il peut se transférer à travers les sols pollués vers les plantes. Il provoque plusieurs maladies à des concentrations élevées tel que l'hépatite. Une étude en 2002 sur la relation entre le taux de cuivre dans les glandes mammaires et le cancer du sein a montré que l'impact d'un excès de cuivre dans l'organisme peut être une cause du cancer du sein [51 - 52].

I.4.2. Incinération.

L'incinération est une technique de traitement thermique des déchets qui consiste en une combustion en présence d'oxygène. Plusieurs résidus résultent de cette combustion par exemple les cendres. Généralement la chaleur générée par l'incinération fait l'objet de valorisation énergétique. L'incinération consiste en une décomposition du déchet, avec émissions de : vapeur d'eau, gaz, CO, CO₂, NO_x, SO₂, HCl, poussière minérale (cendres), et des métaux lourds..... Il existe deux types d'incinérations: l'incinération spécifique, et la co-incinération.

I.4.2.1. L'incinération spécifique

Dans ce type d'incinération on utilise uniquement les boues. Cette technologie porte beaucoup de risques et de pollutions à cause des rejets gazeux. Elle nécessite un coût d'investissement élevé pour respecter les normes strictes d'émission des rejets gazeux.

I.4.2.2. La Co-incinération

On utilise dans ce type d'incinération un mélange des boues et d'autre types de déchets. Cette opération se fait dans des installations déjà existantes comme par exemple les cimenteries, les unités de fabrication des céramiques.

I.4.2.3. Stockage et mis en décharge

C'est la dernière solution vu le coût élevé de mise en décharge des boues, ce qui rend cette destination de moins en moins compétitive, la minimisation de tonnages et de la toxicité des boues par des traitements appropriés est indispensable pour éviter la mise en décharge.

I.5. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de faire un état des lieux des connaissances sur le fonctionnement des stations d'épurations des eaux usées. Elle nous a permis aussi d'avoir une idée sur la composition des boues, les différentes façons de gestion de ces boues et les normes à respecter avant leurs réutilisations.

En Algérie, plus de 200 stations d'épurations ont été installées avec une capacité de plus de 10 millions équivalent habitant, ce qui produit une quantité énorme des boues. Beaucoup d'agriculteurs utilisent les boues produites dans l'épandage des sols pour améliorer la production des légumes et fruits. Des analyses ont montré que certains de ces boues sont contaminées. C'est pour cette raison que nous n'avons économisé aucun effort pour la bonne caractérisation des boues issues des stations d'épurations de l'est algérien.

La caractérisation des boues est impérative avant leurs utilisations. La solution la plus utilisée pour la valorisation des boues en Algérie est l'épandage agricole. Par contre une autre solution peut être envisagée pour la réduction des volumes des boues, avec l'utilisation de ces boues comme additif dans les cimenteries et les briqueteries.

L'objectif de ce travail est de mettre un plan pour une bonne caractérisation, une bonne connaissance des différents paramètres physico-chimiques des boues, ainsi que l'étude de leurs comportements lors du traitement thermique. Cela va nous orienter dans la solution pratique et sûre pour la valorisation des boues dans les domaines adéquats.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

La caractérisation des boues est impérative avant leurs valorisations. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour l'analyse des boues. Les résultats obtenus dépendent de la technique utilisée. Dans notre étude, nous avons utilisé essentiellement la spectrométrie de fluorescence X et la diffraction des rayons X par poudres pour la caractérisation des boues issues des trois stations d'épuration de Batna, Jijel et el' Eulma. Ces deux techniques nous ont permis de déterminer les phases ainsi que quantifier la plupart des éléments du tableau périodique. Dans notre travail, nous nous sommes concentré sur l'étude de la fraction minérale et en particulier les éléments traces métalliques. Nous avons aussi utilisé les analyses thermiques ATG, ATD et la DSC. Cette étude thermique nous a permis d'étudier l'évolution des différents constituants des boues au cours de l'incinération. Les carbonates, les nitrates ainsi que la DCO l'azote aussi ont été déterminés par voie chimique après leur extraction en solution aqueuses. Dans ce chapitre nous allons présenter le protocole d'échantillonnage et de préparation des échantillons de boue ainsi que les différentes techniques d'analyses expérimentales.

II.2. Echantillonnage

Les prélèvements des boues ont été réalisés manuellement dans des lits de séchage des stations d'épuration. Ils ont été conservés dans des boîtes en plastique. Et ils ont été séchés à température ambiante pendant une période de 48 heures. Les échantillons complètement séchés ont été finement broyés par un broyeur **Retsh PM 100** pendant 12 heures avec une vitesse de 320 tr/min. Ce temps relativement long de broyage a été réalisé afin d'assurer une bonne homogénéité. La poudre obtenue a été utilisée directement dans les analyses.

Cette poudre a été mise sous forme de pastille pour l'analyse par fluorescence X. Les pastilles ont été préparées sous une pression de 10 tonnes à l'aide d'une pastilleuse manuelle **Retsch PP 25**

II.3. La spectrométrie de fluorescence X (FX)

La fluorescence des rayons X est une méthode analytique utilisée pour déterminer la composition chimique de toutes sortes de matériaux, qui peuvent être sous forme de solide ou liquide. La fluorescence des rayons X peut également être utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements. La méthode est rapide, et non destructive.

Elle nécessite habituellement un minimum de préparation des échantillons. Ses applications sont très larges et comprennent plusieurs domaines industriels. La fluorescence des rayons X est une technique d'analyse très utile pour la recherche. Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X Epsilon 3.

II.3.1. Principe de la fluorescence de rayons X

L'échantillon est bombardé avec des rayons X. Ceci excite l'échantillon et les atomes constituant. L'échantillon passe de l'état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes des couches atomiques internes K et L tendent alors de revenir à l'état fondamental en libérant l'énergie, sous forme de photons X (figure II.1)

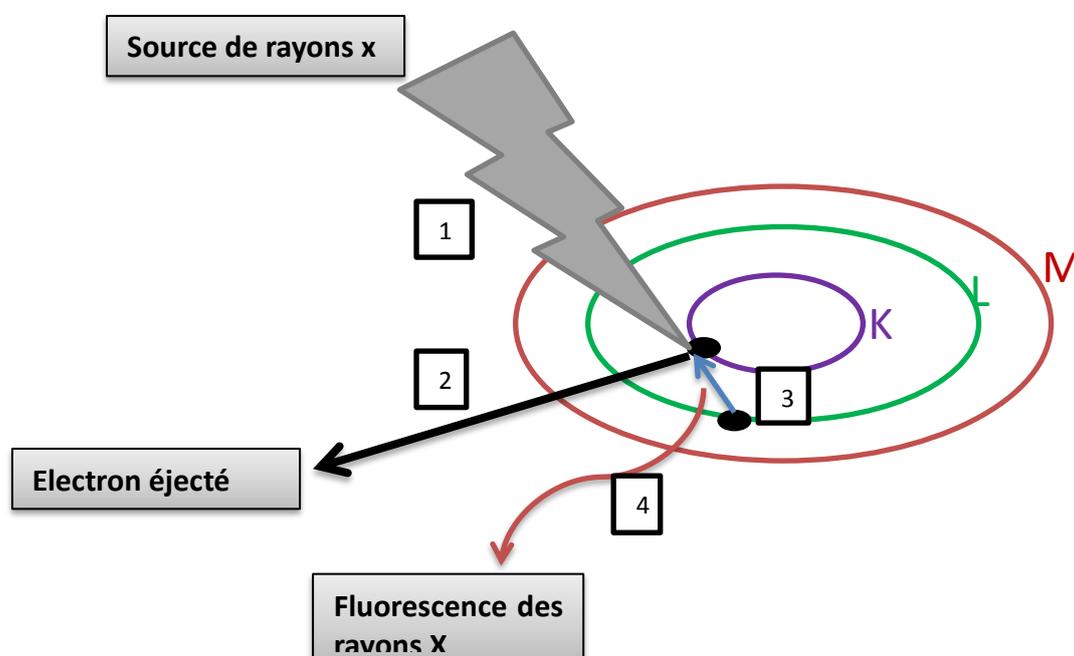


Figure II.1. Principe de la fluorescence de rayons X.

Chaque atome ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres (figure II.2). C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire des rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon.

La longueur d'onde de ce rayonnement X secondaire permet de connaître la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé. Leur intensité est proportionnelle à sa concentration massique.

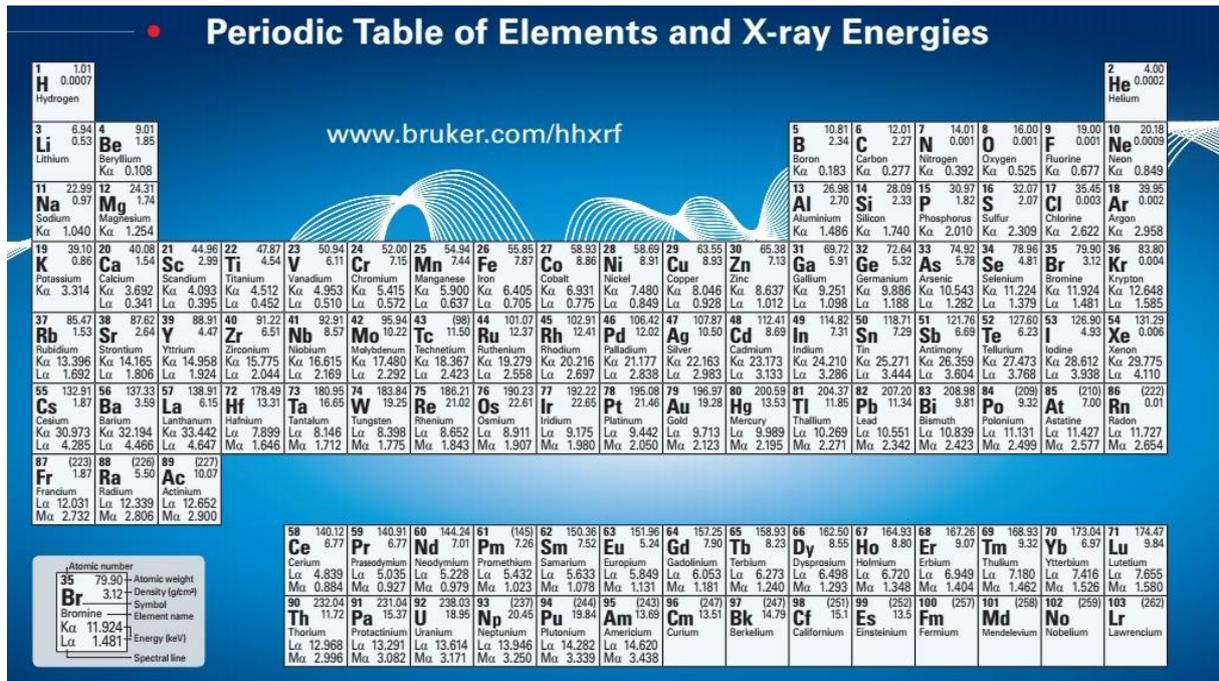


Figure II.2. Tableau périodique des éléments et leurs énergies.

La position des pics sur le spectre (énergie des photons) nous renseigne sur la composition des matériaux étudiés. La surface du pic est proportionnelle à la concentration de l'élément responsable du pic. L'exploitation de cette propriété nous permis de quantifier la concentration et la nature des éléments présents dans le matériau. (figure II.3).

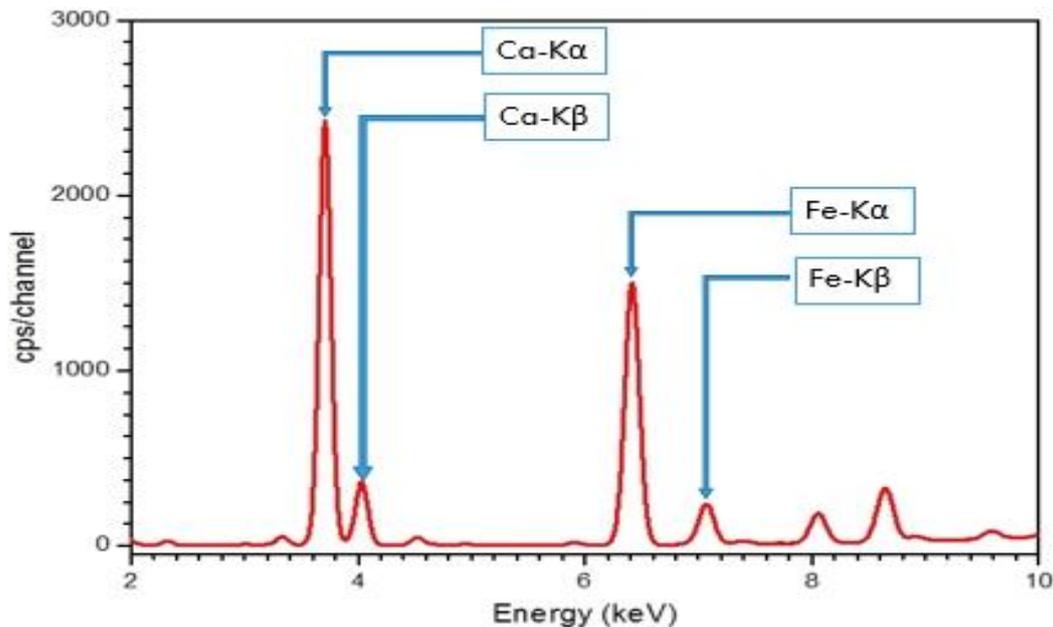


Figure II.3. Exemple d'un spectre de fluorescence X.

II.3.2. Conditions d'analyse des échantillons

L'analyse par fluorescence X a été réalisée par un spectrophotomètre **Panalytical Epsilon 3** d'une puissance de 9 watts. Le spectre de fluorescence X a été enregistré quatre fois sous différentes conditions d'excitations. Le premier spectre a été réalisé avec une ddp de 5,00 kV et un courant de 1000 μA . Il permet d'explorer la région des énergies allant jusqu'à environ 4 keV. Le deuxième spectre a été réalisé avec un filtre en argent d'une épaisseur de 100 μm avec une ddp de 30,00 kV et un courant de 300 μA . Il permet de voir les pics de forte énergie. Les pics dans ces conditions sont fortement atténués. Le troisième spectre a été enregistré avec un filtre en aluminium d'une épaisseur de 50 μm avec une ddp de 12,00 kV et un courant de 500 μA . Le quatrième spectre a été enregistré avec un filtre en aluminium d'une épaisseur de 200 μm avec une ddp de 20,00 kV et un courant de 450 μA . L'utilisation du filtre en aluminium permet d'explorer la région du spectre entre un et 20 keV.

II.4. La diffractions des rayons X par poudre (DRX)

II.4.1. Principe

La diffraction des rayons X sur poudres est une méthode universelle. Elle est principalement utilisée pour l'identification des phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative des échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl). Elles sont orientées sous un angle θ par rapport au faisceau incident (figure II.4). Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg : **$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$** .

Où :

d_{hkl} : distance entre les plans (h, k, l)

θ : angle d'incidence du rayonnement

λ : longueur d'onde du rayonnement incident

n : ordre de diffraction «entier naturel»

Cette formule comprend deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl). Un seul des deux paramètres peut être fixés. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laué [7].
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant méthode des poudres [7].

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme des rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials).

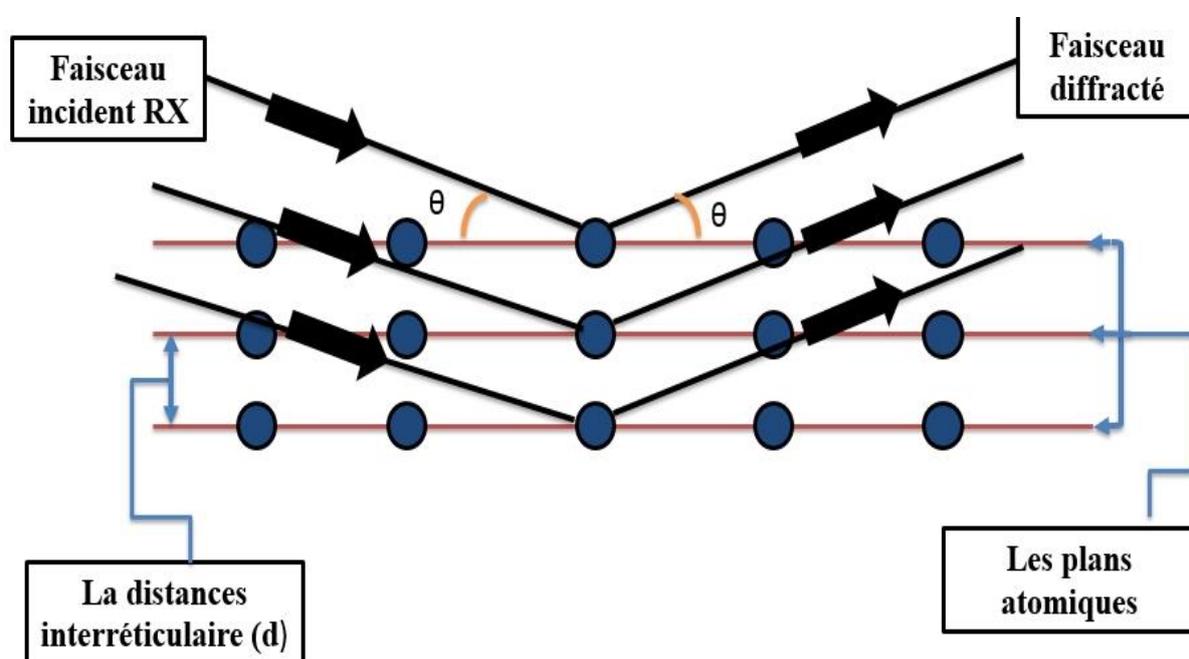


Figure II.4. Principe de la loi de Bragg.

II.4.2. Conditions d'analyse des échantillons

L'acquisition du diffractogramme a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à poudre panalytical X'pert-PRO. L'enregistrement des données a été effectué sur une plage angulaire allant de 5° à 80° avec un pas de $0,013^\circ$. La tension et le courant du tube étaient respectivement de 45 kV et de 40 mA. L'appareil utilise un rayonnement d'une longueur d'onde de 0,154056 nm produit par un tube utilisant une anode en Cu. Les données de diffraction ont été analysées à l'aide du logiciel PANalytical X'Pert HighScore Plus. Les phases cristallines ont été déterminées par comparaison avec les modèles enregistrés dans la base de données PDF2.

II.5. Dosage chimique (DCO, nitrates et pH)

L'analyse du carbone et de l'azote par fluorescence X est délicate. Nous avons mesuré leurs concentrations par voie chimique après une extraction en solution aqueuse. Les nitrates ont été dosé par spectroscopie UV visible, le carbone par DCO et l'acidité par pH-métrie.

II.5.1. Définition

La demande chimique en oxygène est une mesure de la concentration de toutes les matières organiques dans les eaux résiduaires ou naturelles. Ainsi, elle permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou oxydable dissoutes ou en suspension, à partir de la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation. La dégradation des matières organiques dans l'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. L'importance de cette présence de la matière organique est liée à l'utilisation des boues dans l'épandage.

II.5.2. Analyse des échantillons

L'extraction a été réalisée par agitation de 10 grammes de boue dans 100 ml d'eau UHQ durant une heure. La solution obtenue après centrifugation a servi pour la détermination de la DCO.

La détermination de la DCO a été réalisée par l'oxydation de la matière organique en milieu sulfochromique à 148 °C. La diminution de la concentration de l'oxydant (dichromate de potassium) est proportionnelle à la quantité de matière organique contenue dans l'échantillon. Cette diminution est déterminée par dosage spectrophotométrique à 345 nm de la concentration initiale et finale de l'oxydant. Elle est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique présente dans notre échantillon. Le DCO-mètre que nous avons utilisé est de marque Hach model 45600. Le spectrophotomètre est de marque **Hach DR/2000**.

II.6. La concentration des nitrates

II.6.1. Définitions

Généralement les boues renferment une quantité importante des nitrates (NO_3). Les principales sources des nitrates sont les déjections humaines, les aérosols d'acide nitrique ou de nitrates d'ammonium, les fertilisants, les effluents de certaines industries alimentaires et les rejets de

l'industrie chimique. La présence des nitrates dans les boues permet de l'utiliser comme engrais. La détermination de la concentration en nitrates dans les boues est indispensable pour l'estimation de la quantité de boue à épandue.

II.6.2. Analyse des échantillons

La concentration en ions nitrates a été déterminée après avoir fait réagir la solution obtenue déjà par centrifugation avec le salicylate de sodium. Cette réaction permet d'obtenir du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 420 nm. La mesure de la densité optique a été réalisée par un spectrophotomètre UV visible de marque JENWAY au laboratoire de pollution et traitement des eaux, université Constantine1.

II.7. Dosage des carbonates

La teneur en carbonate (MCO_3) est déterminée par la mesure du gaz carbonique (CO_2) dégagé lors de l'attaque d'échantillons de boue par l'acide chlorhydrique (figure II.5) un étalonnage a été réalisé au moment de la mesure de volume du CO_2 en utilisant le calcaire pur.

L'équation bilan simplifiée de cette réaction est la suivante :



La température a été mesurée par un thermomètre. Nous avons calculé la pression de l'expérience en utilisant le calcaire pure $CaCO_3$ et la loi des gaz parfait

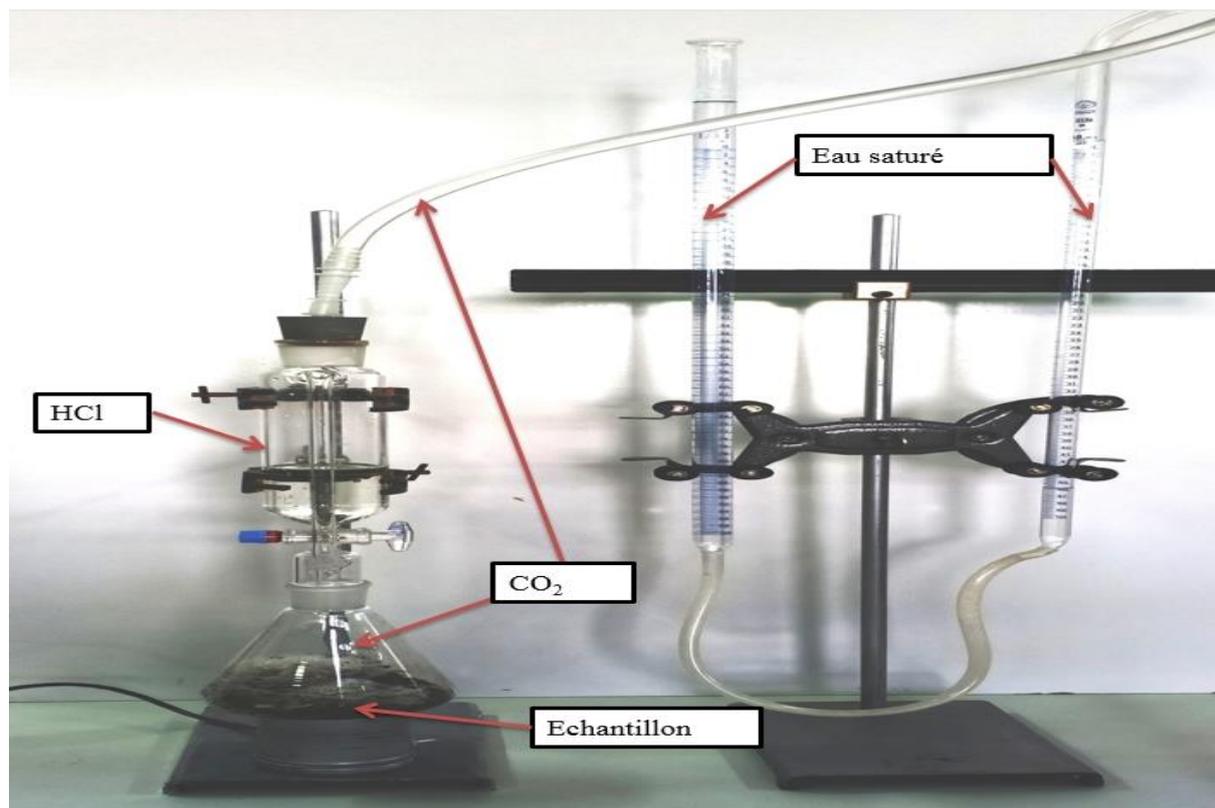


Figure II.5 : Montage du dosage des carbonates.

II.8. Analyses thermiques TG/ATD/DSC

L'analyse englobe réellement trois techniques destinées à mesurer l'évolution d'un matériau en fonction du temps et de la température. Nous avons réalisé nos expériences dans un intervalle allant de la température ambiante jusqu'à 1200 °C. La vitesse de chauffage a été fixée à 10 °C/min. L'appareil qui a été utilisé pour ces mesures est le **SDT Q600** l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

II.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de la masse d'un matériau en fonction du temps de chauffage et de la température (figure II.6). C'est une analyse quantitative qui permet de recueillir des informations importantes sur la nature des transformations qui se produisent à des températures données. Elle permet aussi de déduire en pourcentage massique les différents types de constituants d'après le tracé de la courbe de masse en fonction de température avec une vitesse de chauffage constante. Cette technique permet de déduire des informations sur le comportement et la nature du matériau étudié.

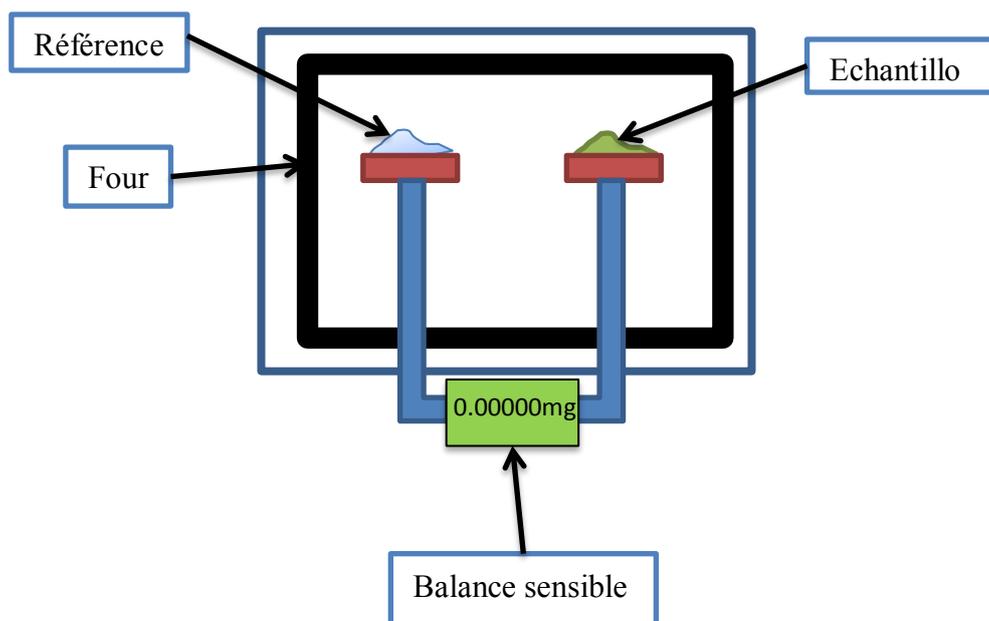


Figure II.6. Principe de l'ATG.

II.8.2. Analyse thermo différentielle (ATD)

Elle consiste en la mesure de la différence de la température entre l'échantillon (t_e) et un corps témoin (t_r) inerte en fonction du temps et de la température sous atmosphère contrôlée (figure II.7). Cette technique vient généralement pour compléter l'analyse ATG. Elle permet d'avoir une idée sur les températures des transitions de phase et l'évaporation des différents constituants organiques et minérales par des pics endothermiques. Elle permet aussi de connaître les températures de cristallisation, d'oxydation et de décomposition par des pics exothermiques. (tableau II.1).

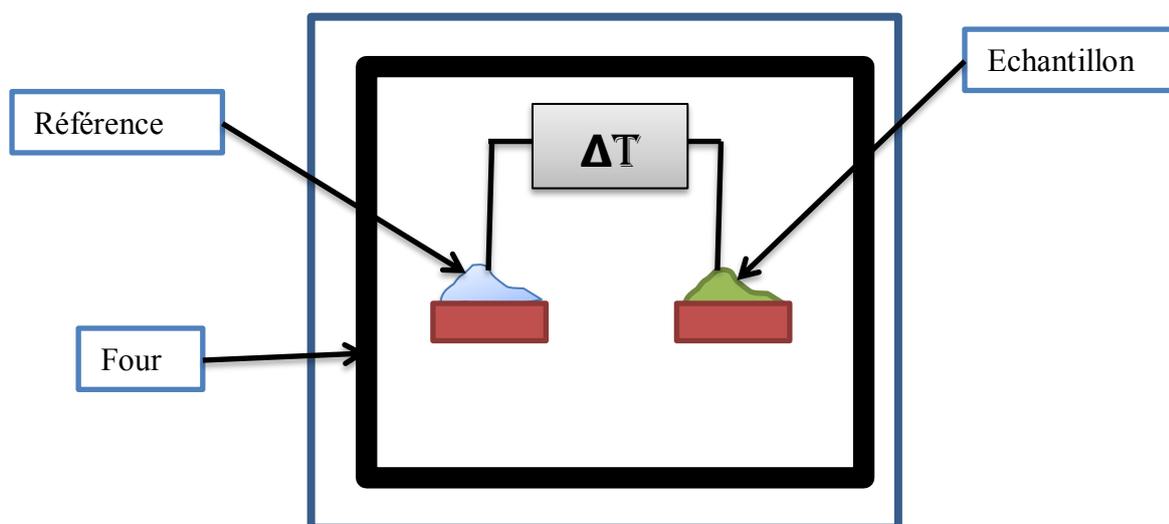
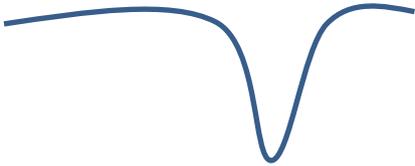


Figure II.7. Principe de l'ATD.

Tableau II.1. L'allure des pics et leurs significations.

Nature du pic	Allure	signification
Endothermique $\Delta H > 0$		-Transitions de phase -Evaporation -Décompositions
Exothermique $\Delta H < 0$		-Cristallisation, -Oxydation -Condensation -Polymérisation

II.9. L'étude cinétique non-isotherme

La gestion des boues en Algérie se fait principalement par leurs valorisations en épandage dans l'agriculture. Cependant plusieurs pays valorisent les boues dans autres domaines industriels. L'une des technologies de valorisation est le processus thermo-chimique. Il est considéré comme l'un des moyens prometteurs pour récupérer l'énergie potentielle et des produits de valeur à partir des boues. Le choix de l'utilisation des boues issues des stations d'épuration des eaux usées dans le secteur industriel nécessitent une meilleure caractérisation des paramètres physiques et chimiques de la pyrolyse est la dégradation thermique des matières organiques contenues dans les boues par le calcul des paramètres cinétiques lors de la dégradation thermique. Cette dégradation est liée à un grand nombre de réactions parallèles. L'utilisation des données thermogravimétriques pour calculer les paramètres cinétiques des solides a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, qui ont confirmé que cette méthode possède des avantages par rapport aux autres études isothermes conventionnelles. L'application de cette technique sur les boues a été étudiée par plusieurs chercheurs [53-56].

II.9.1. Les paramètres cinétiques non-isothermes

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont constaté que les boues d'épuration pourraient être considérées comme une source d'énergie renouvelable [57-60], en raison qu'elles renferment une grande quantité de matières organiques ayant un pouvoir énergétique suffisamment élevé pour l'utiliser comme source d'énergie. Il existe plusieurs technologies

thermiques pour utiliser les boues d'épuration municipales pour obtenir des formes utiles d'énergie comme la pyrolyse, la gazéification, la combustion et processus de co-combustion. Les avantages des procédés thermiques sont la grande réduction en volume, la destruction thermique des matières organiques toxiques et la récupération de l'énergie des sources organiques contenues dans les boues. La combustion et l'une des techniques prometteuses dans la production d'énergie. Les caractéristiques de combustion des boues d'épuration ont été largement étudiées [61-64]. L'analyse thermogravimétrique est la clé essentielle pour comprendre et étudier la cinétique des processus de combustion non-isotherme [65, 66]. Ces avantages comprennent une évaluation énergétique par les calculs de l'énergie d'activation et le paramètre pré-exponentielle de la combustion. La cinétique de la combustion et la dégradation des matériaux dans les boues a été décrite par plusieurs chercheurs [67-70]. Une méthode a été développée par un groupe des chercheurs chinois en 2010 [71] pour calculer l'énergie d'activation « Ea » et le facteur pré-exponentiel « A » de la dégradation non isotherme des boues d'épuration. En 2017 une amélioration de cette méthode a été développée par des chercheurs en Afrique du sud [67]. Brièvement cette technique se base principalement sur l'application de la loi d'Arrhenius sur des intervalles de températures des pics de l'ATD, après la déconvolution de la courbe ATG, en utilisant l'équation gaussienne pour obtenir plusieurs simples pics. Ce qui facilite l'interprétation des intervalles de température et la nature des matériaux responsable de la combustion en les comparant à des valeurs d'énergie d'activation des purs principaux composants organique contenues dans les boues tel que l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (tableau II. 2) [72-74]. Les calculs se fait par les équations suivantes :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots(1)$$

Cette équation représente la vitesse de la réaction, Avec

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

m_0 , m_t et m_f : sont les masses d'échantillon initiale, à l'instant « t » et finale respectivement.

K et est la constante de vitesse. C'est fonction de la température définit par la loi d'Arrhenius :

$$K(T) = A \exp (-E_a/RT) \dots\dots\dots(2)$$

A est le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), E_a est l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), T c'est la température (K) et R la constante des gaz ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

La vitesse de chauffage $\beta = dT/dt$

La combinaison des équations 1 et 2 devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \dots\dots\dots(3)$$

Et à l'aide des équations différentielles, on peut écrire

$$\frac{\Delta\alpha_i}{\Delta T_i} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{T_{i+1} - T_i} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n$$

Avec $T_{i+1} > T_i$

i: c'est le nombre de séquence, obtenue de la courbe ATG

n : c'est l'ordre de réaction

Une équation linéaire de type $Y = B \cdot X + C$ avec :

$$Y = \ln \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{(T_{i+1} - T_i) * (1 - \alpha)^n}$$

$x = 1/T_i$

$B = -E/R$

$C = \ln(A/\beta)$

L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de l'analyse non isotherme de la combustion des boues d'épuration peuvent être calculés à partir des courbes droites de « Y » en fonction de « X » pour divers intervalles des courbes (ATG/ATD/DSC). Après la déconvolution des pics, les courbes doivent être des lignes droites dont la pente représente la valeur de « $-E/R$ » et l'ordonnée à l'origine la valeur « $\ln(A/\beta)$ ». La déconvolution du signal des pics permet d'avoir des réactions d'ordre 1 [71]. La valeur de α et T à tout moment pourraient être obtenus à partir des courbes expérimentales de « ATG/ATD/DSC ». L'intervalle de température doit être entre 3 °C et 5 °C.

Tableau II.2. Les valeurs d'énergies d'activation de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine, et leurs températures de combustion.

substance	Intervalle de températures de combustion (°C)	Température maximal (°C)	Energie d'activation (Kj/mol)
l'hémicellulose	220-315	268	111-187
la cellulose	315-400	355	153-162
la lignine	200-600	400	147

II.10. Le pH

Le pH des boues est une donnée importante, car la composition mixte des boues par les composés organiques et les phases minérales ainsi que la toxicité sont autant de paramètres liés au pH.

La mesure du pH se fait souvent dans des solutions aqueuses. Dans le cas des solides comme les boues, le rapport de la masse de la boue au volume d'eau ajoutée est important et il doit être contrôlé vue que c'est un facteur influent sur la valeur du pH. Il varie selon la méthode et la nature du solide.

II.10.1. Mode opératoire

Dans notre cas une extraction a été réalisée sur de 10 grammes des échantillons de boue par 100 ml d'eau ultra pure dans un bécher sous agitation durant 60 minutes à la température ambiante. Ce qui permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase, la suspension ensuit a été laissée 2 h de repos à l'abri de l'air. La solution obtenue par centrifugation, nous a servi pour la détermination du pH. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre JENWAY PH 3505.

II.11. L'humidité résiduelle

La mesure de l'humidité résiduelle (H_r) nous permet d'avoir une idée sur la quantité de la matière sèche des boues. La détermination de l'humidité résiduelle se fait après séchage d'une masse d'échantillon à $103 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ l'aide de la relation suivante:

$$Hr = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

Avec,

Hr : l'humidité résiduelle

m₀ : la masse de l'échantillon avant chauffage.

m₁ : la masse de l'échantillon après chauffage.

II.12. La matière organique totale

La méthode utilisée pour la détermination de la matière organique totale consiste à calciner une masse de l'échantillon à environ 450 °C durant un temps suffisant pour la décomposition de la matière organique. La différence de masse entre l'échantillon avant et après calcination représente la masse de la matière organique contenant dans les boues, et le pourcentage se calcule de la même façon de H_r par la relation suivante :

$$MO = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

Avec,

MO : Matière organique totale.

m₀ : la masse de l'échantillon avant chauffage.

m₁ : la masse de l'échantillon après chauffage.

Chapitre III

Caractérisation des boues

III. Caractérisation des boues

III.1. Introduction

Les boues issues des stations d'épuration des eaux usées renferment une charge importante des métaux et des micro-polluants métalliques. La concentration de ces derniers est un facteur important pour la détermination de la qualité des boues, et par conséquent voire la possibilité de leurs valorisations en agriculture. Pour cela, la quantification des éléments métalliques contenant dans les boues est impérative. Dans notre étude nous avons utilisé la technique de fluorescence X et la diffraction des rayons X pour la détermination de la concentration et la nature des phases des métaux présents dans les boues issues des trois stations d'épurations de Batna, Jijel et Sétif. Les mesures de la DCO, la concentration des nitrates et le pH ont été effectuées. Ce qui nous a permis de collecter le maximum d'informations sur la composition des trois boues. Les échantillons des boues sur lesquels nous avons travaillé ont été prélevés de trois régions différentes, Batna, Jijel et Sétif (El Eulma) en 2017 à partir des lits de séchage des stations d'épuration des eaux usées.

III.2. Caractérisation des boues de la station d'épuration de Batna

III.2.1. Analyse par fluorescence X (FX)

L'analyse par fluorescence X a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3. Les spectres de fluorescence X sous différentes conditions sont représentés sur la figure III.1(a-d). La position des pics nous renseigne sur la composition métallique des boues. Les analyses FX de la boue de Batna indiquent la présence des éléments suivants : Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Ba, Pb.

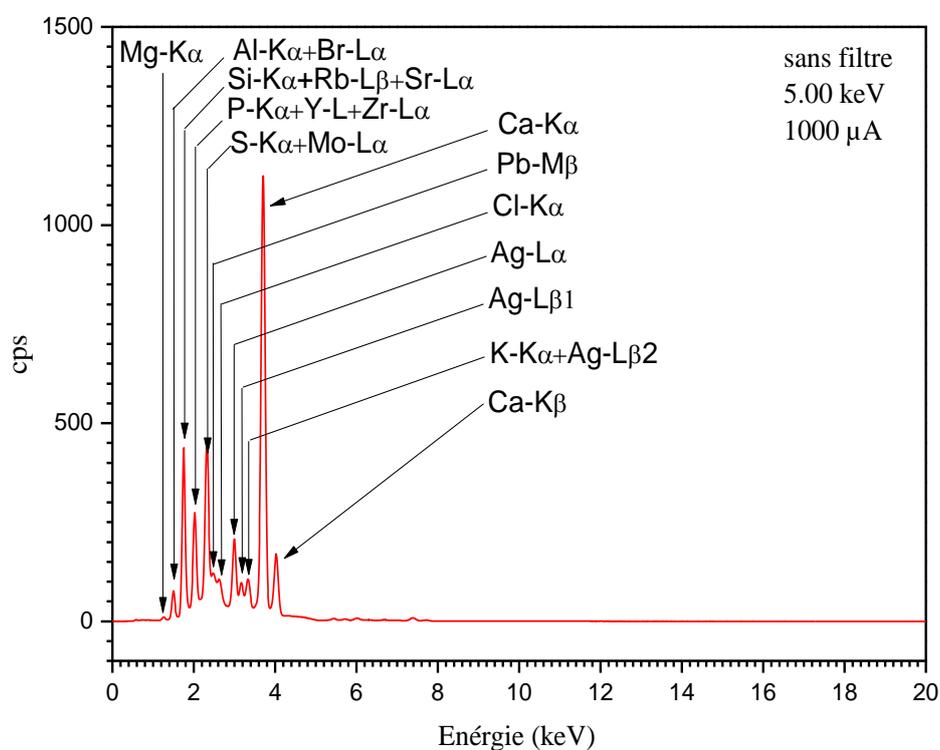


Figure III.1a. Spectre de fluorescence X de la boue de Batna enregistré sans filtre, 5,00 keV, 1000 µA.

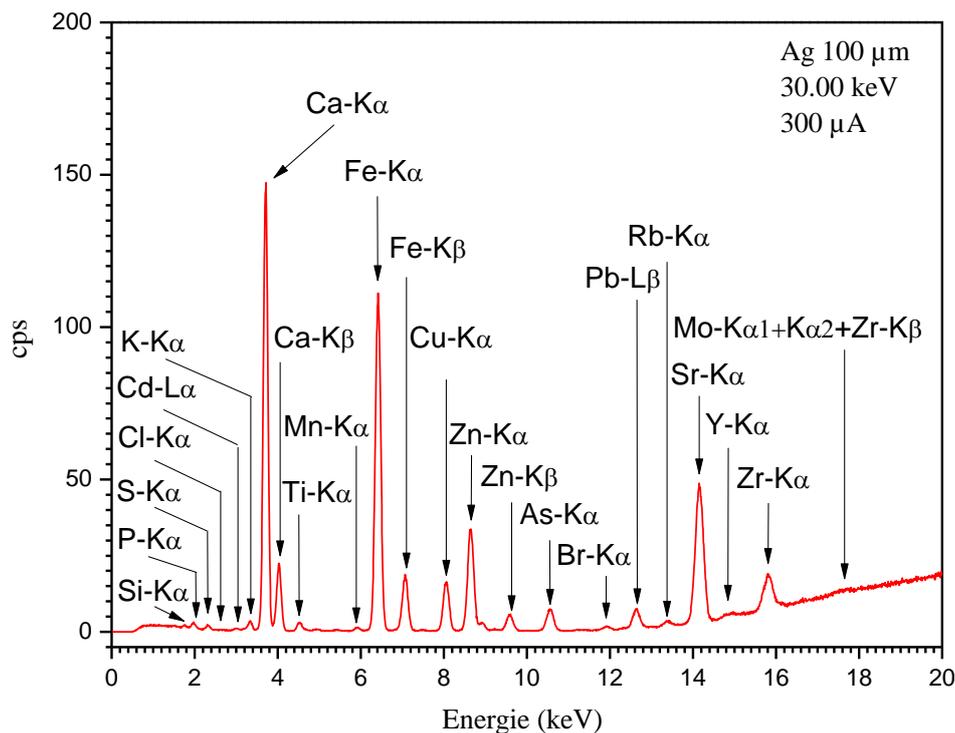


Figure III.1b. Spectre de fluorescence X de la boue de Batna enregistré avec un filtre d'argent 100 μm d'épaisseur, 30,00 keV, 300 μA .

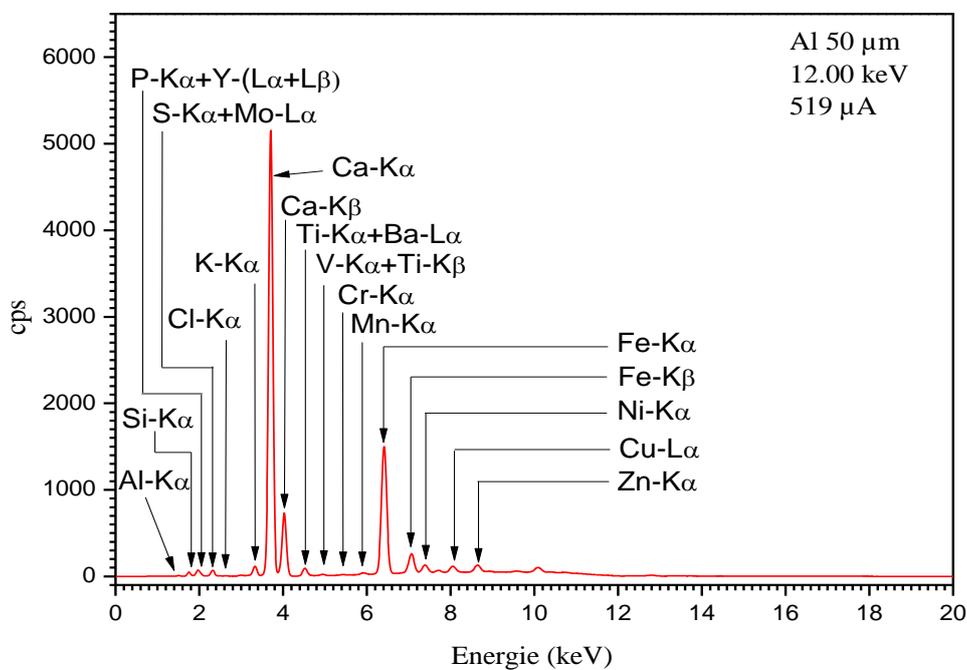


Figure III.1c. Spectre de fluorescence X de la boue de Batna enregistré avec un filtre d'aluminium, 50 μm d'épaisseur, 12,00 keV, 519 μA .

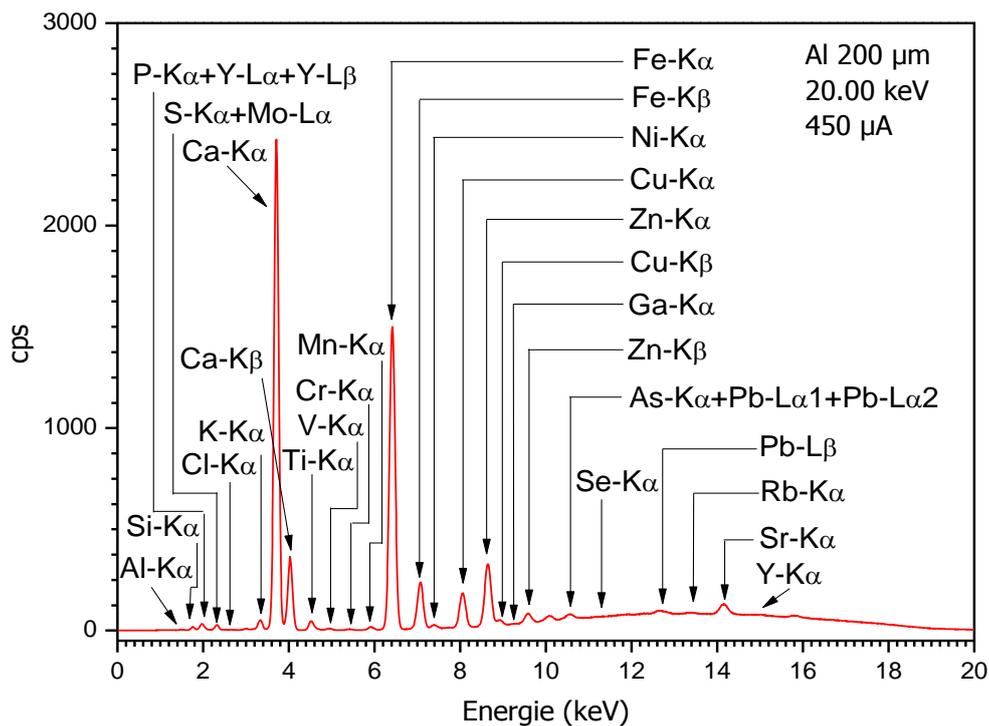


Figure III.1d. Spectre de fluorescence X de la boue de Batna enregistré avec un filtre d'aluminium, 200 µm d'épaisseur, 20,00 keV, 450 µA.

La surface du pic d'un spectre de fluorescence X est proportionnelle à la concentration de l'élément responsable du pic. L'exploitation de cette propriété nous a permis de quantifier la concentration des éléments présents en pourcentage important (figure III.2) ainsi que les éléments traces métalliques dans la boue (tableau III.1).

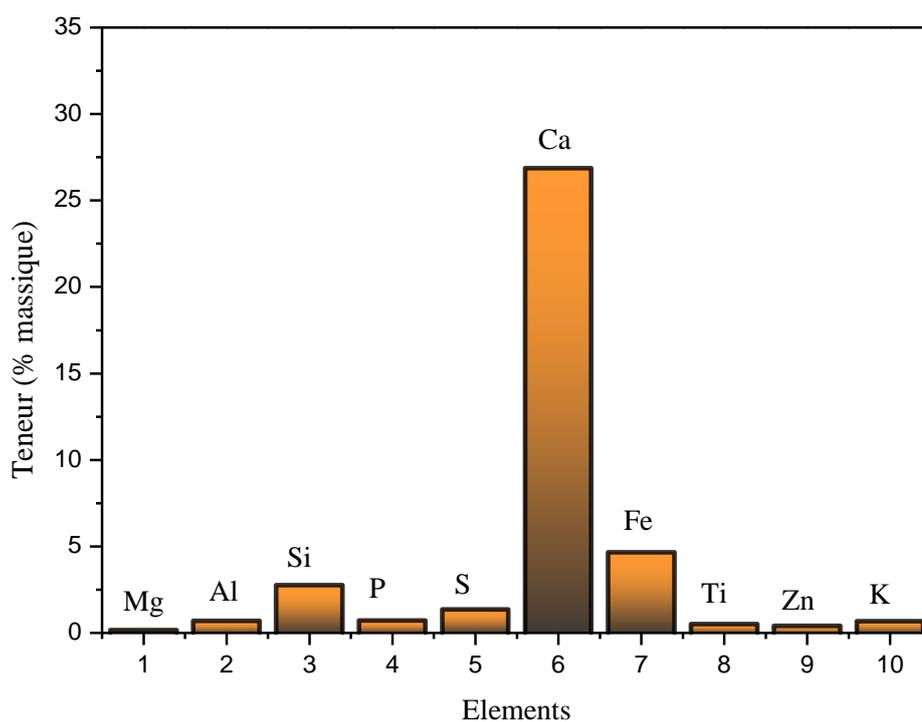


Figure III.2. Pourcentage massique des éléments major présents dans la boue de la station de Batna.

Tableau III.1. Pourcentage des éléments traces métalliques dans les boues de la station d'épuration de Batna.

Éléments-traces	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr + Cu + Ni + Zn
Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	20 ³	1000	1000	10	200	800	3000	4000
Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m²)	0,03 ⁴	1,5	1,5	0,015	0,3	1,5	4,5	6
Valeur trouvé dans la boue de la station de Batna (mg/kg MS)	40	240	2740	-	70	830	3890	6740

³ 15 mg/kg MS à compter du 1er janvier 2001 et 10 mg/kg MS à compter du 1 janvier 2004.

⁴ 0,015 g/m² à compter du 1 janvier 2001.

III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du spectre de diffraction de la boue de la station d'épuration de la ville de Batna (figure III.3) a montré l'existence des phases suivantes : carbonate de calcium, le dioxyde de silicium, l'oxyde de zinc, le dioxyde cuivre, et le BaPbO₃. L'identification de ces phases a été effectuée par la comparaison des spectres avec les modèles enregistré dans la base des données PDF2 (tableau III.2).

Tableau III.2. Les pics caractéristiques des phases présentes avec leurs modèles enregistrés dans la base de données PDF2.

Elément	Pics caractéristiques (2θ)				
(Mg _{0,03} Ca _{0,97})CO ₃ 01-089-1304	29.5	36.05	39.5	43,2	48.6
SiO ₂ 01-085-1054	26,6	36,6	50,1	60	67,8
ZnO 03-065-0523	36.41	42.29	61.36	73.49	77.35
Cu ₂ O 00-001-1142	29.75	36.65	42.61	61.34	73.99
BaPbO ₃ 01-081-0904	20.83	29.62	42.39	52.56	61.50

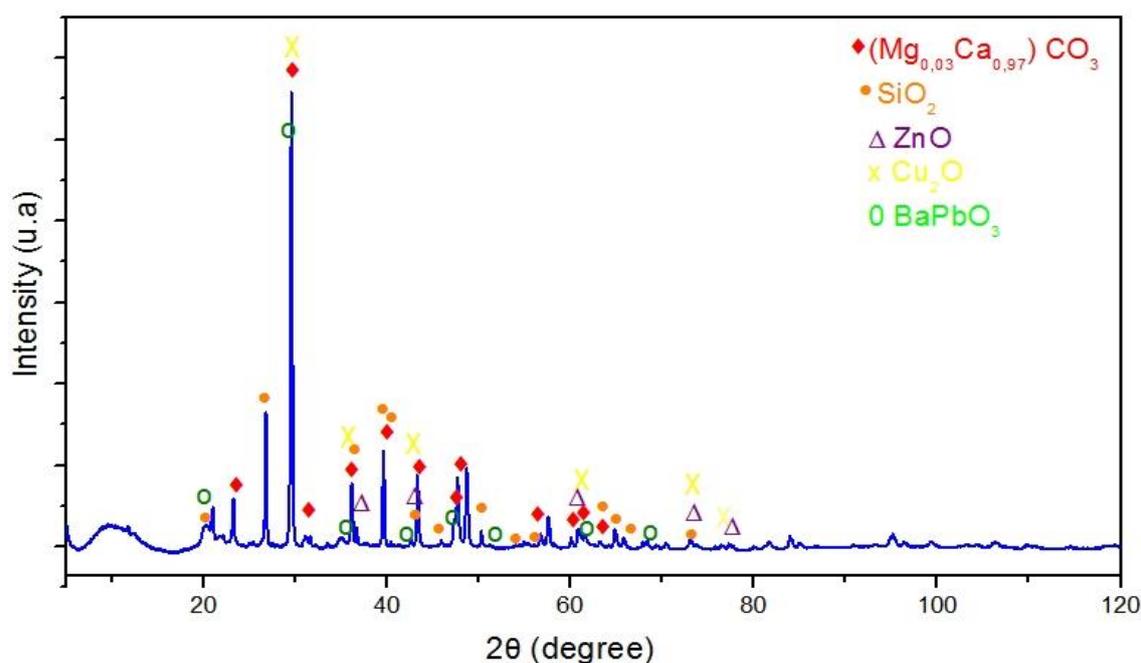


Figure III.3. Spectre de diffraction des rayons X de la boue de Batna.

III.2.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène de la boue de la station d'épuration de la ville de Batna nous a donné une valeur de 850 mg/l.

III.2.4. Concentration des nitrates

La mesure de la concentration des ions nitrates dissous des boues de la station d'épuration de la ville de Batna nous a donné une valeur de 530 mg/L.

III.2.5. pH

La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre JENWAY 3505. Le pH mesuré des boues de la station de Batna est de 7,28.

III.2.6. Humidité résiduelle (Hr)

Le taux de l'humidité résiduelle est 6,5 %

III.2.7. Matière organique totale (MO)

Le taux de la matière organique totale est de 39,4 %

III.2.8. Teneur en carbonates

Le taux des carbonates dans les boues de la station d'épurations de Batna est 24,33%.

III.3. Etude et caractérisation de la boue de la station d'épuration d'El Eulma

III.3.1. Analyse par fluorescence X (FX)

Les analyses FX de la boue d'El Eulma indiquent la présence des éléments suivants suivants : Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, In, Ba, Eu, Ir, Pb. Les spectres de la fluorescence X d'un échantillon sous différents facteurs sont désignés sur la figure III.4 (a-d).

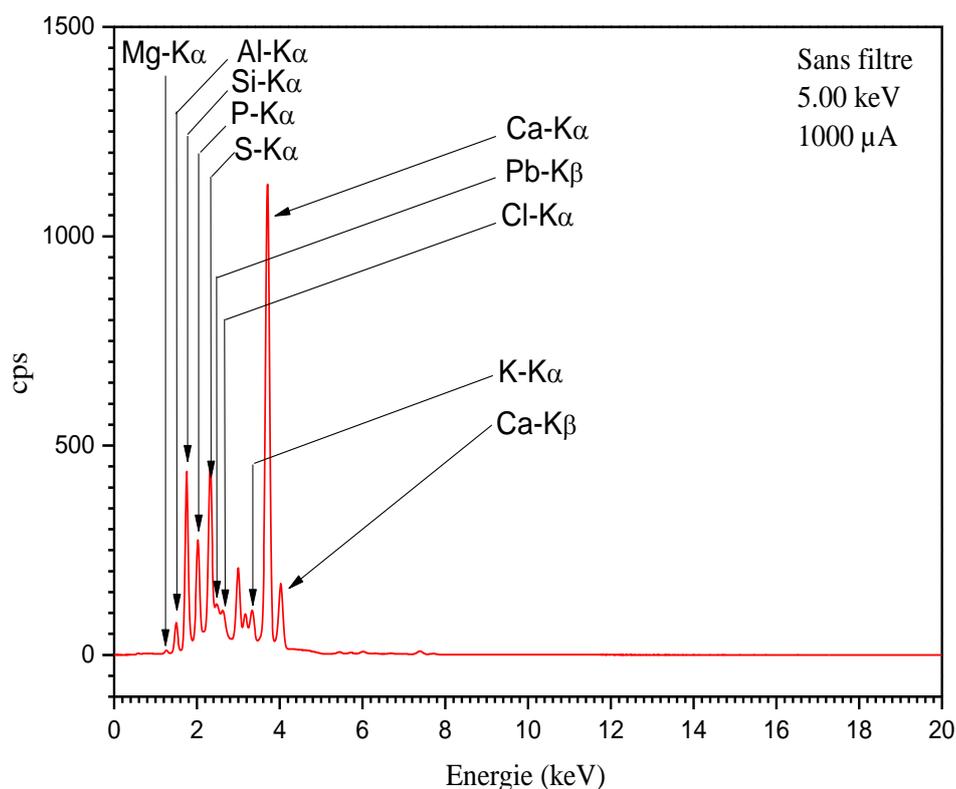


Figure III.4a. Spectre de fluorescence X de la boue de la station d'El Eulma enregistré sans filtre, 5,00 keV.

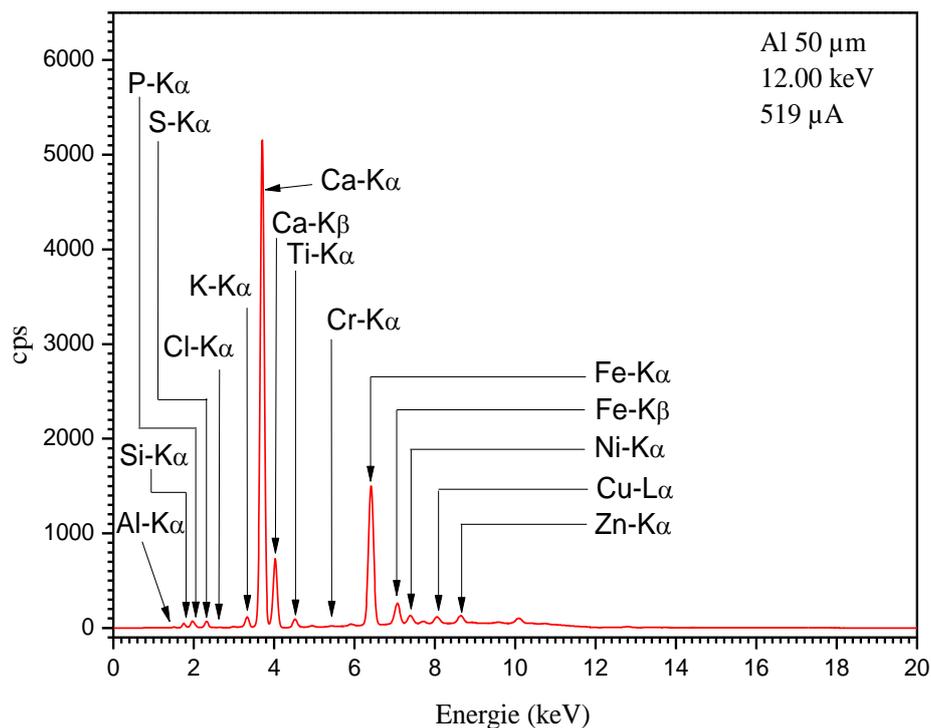


Figure III.4b. Spectre de fluorescence X de la boue de la station d'El Eulma enregistré avec un filtre d'aluminium, 50 µm d'épaisseur, 12,00 keV.

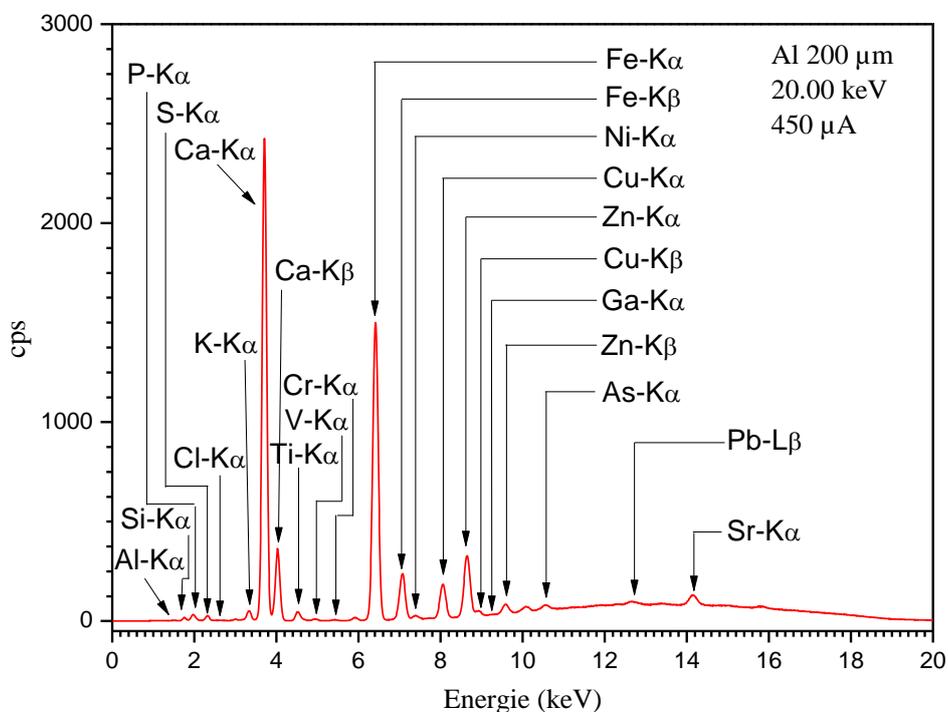


Figure III.4c. Spectre de fluorescence X de la boue de la station d'El Eulma enregistré avec un filtre d'aluminium, 200 µm d'épaisseur, 20,00 keV.

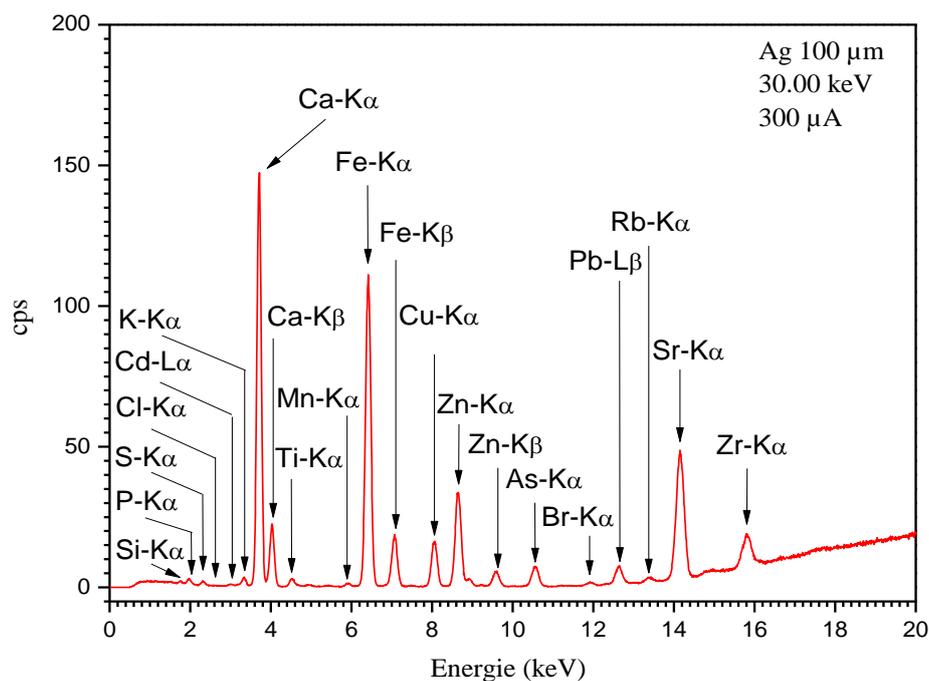


Figure III.4d. Spectre de fluorescence X de la boue de Batna enregistré avec un filtre d'argent 100 μm d'épaisseur, 30,00 keV.

L'extraction des données à partir des spectres de fluorescence X nous a permis d'évaluer la concentration des éléments métalliques (figure III.5) et les éléments traces métalliques présents dans la boue. (tableau III.3).

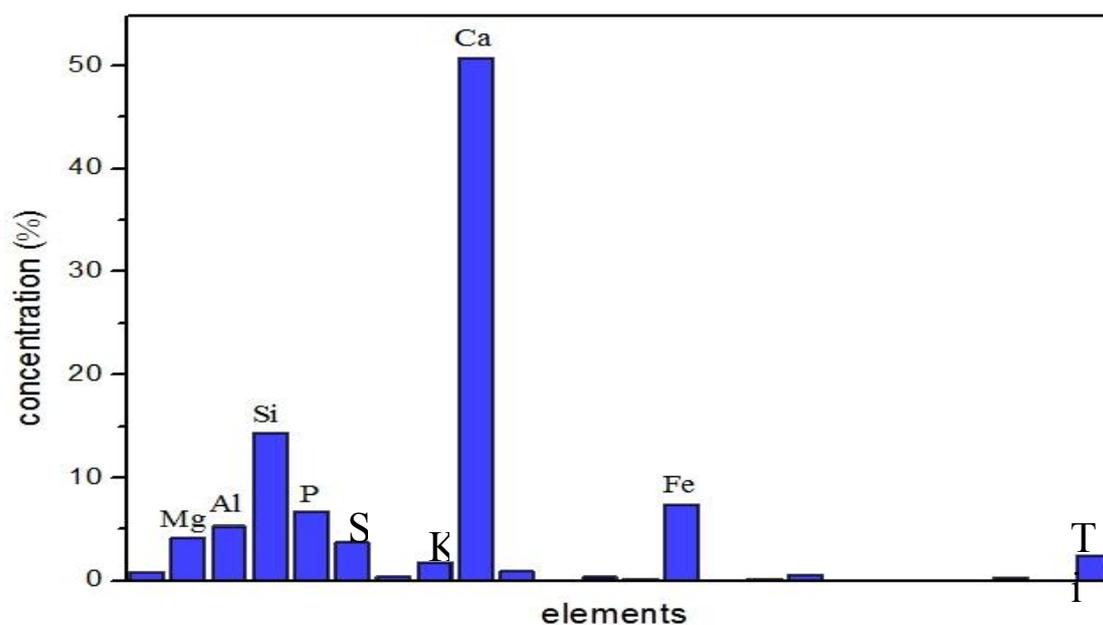


Figure III.5. Pourcentage massique des éléments major présents dans la boue de la station d'el Eulma.

Tableau III.3. Pourcentage des éléments traces métalliques dans les boues de la station d'épuration d'El Eulma.

Éléments-traces	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr + Cu + Ni + Zn
Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	20	1000	1000	10	200	800	3000	4000
Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m ²)	0,03	1,5	1,5	0,015	0,3	1,5	4,5	6
Valeur trouvée dans la boue de la station de Bazer Sakhera -EL-Eulma (mg/kg MS)	-	3150	1620	-	80	730	5290	10140

IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du spectre de diffraction de la boue de la station d'épuration de la ville d'El Eulma (figure III.6) a montré l'existence des phases suivantes : carbonate de calcium, le dioxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium. Les phases cristallines ont été déterminées par comparaison avec les modèles enregistrés dans la base de données PDF2 (tableau III.4).

Tableau III.4. Les pics caractéristiques des oxydes présents avec leurs modèles enregistrés dans la base de données PDF2.

Élément	Pics caractéristiques (2θ)				
Al₂O₃ 00-004-0878	32,05	34,8	42,8	65,2	67,3
SiO₂ 00-001-0649	26,6	36,6	50,1	60	67,8
CaCO₃ 00-085-1108	29,4	36	39,5	47,6	48,6

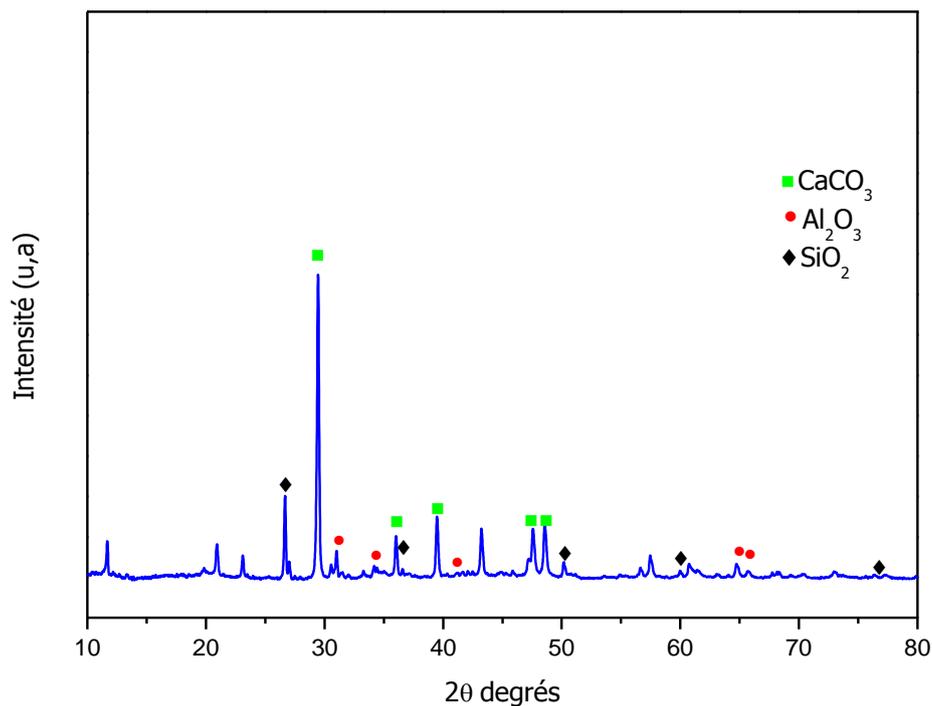


Figure III.6. Spectre de diffraction des rayons X de la boue d'El Eulma.

III.3.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de La demande chimique en oxygène des boues de la station d'épuration d'El Eulma nous a donné une valeur de 250 mg/l.

III.3.4. Concentration des nitrates

La mesure de la concentration des ions nitrates dissous des boues de la station d'épuration d'El Eulma nous a donné une valeur de 140 mg/l.

III.3.5. pH

Le pH mesuré des boues de la station d'el Eulma est de 7,2.

III.3.6. Humidité résiduelle (Hr)

Le taux de l'humidité résiduelle est 8,2 %.

III.3.7. Matière organique totale (MO)

Le taux de la matière organique totale est de 55,2 %

III.3.8. Teneur en carbonates

Le taux des carbonates dans les boues de la station d'épurations d'el Eulma est 25,23%

III.4. Etude et caractérisation de la boue de la station d'épuration de Jijel

III.4.1. Analyse par fluorescence X (FX)

Les spectres de fluorescence X enregistrés sous différentes conditions sont représentés sur la figure III.7 (a-d). Les analyses FX de la boue de Jijel indiquent la présence des éléments suivants : Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, Eu et Pb.

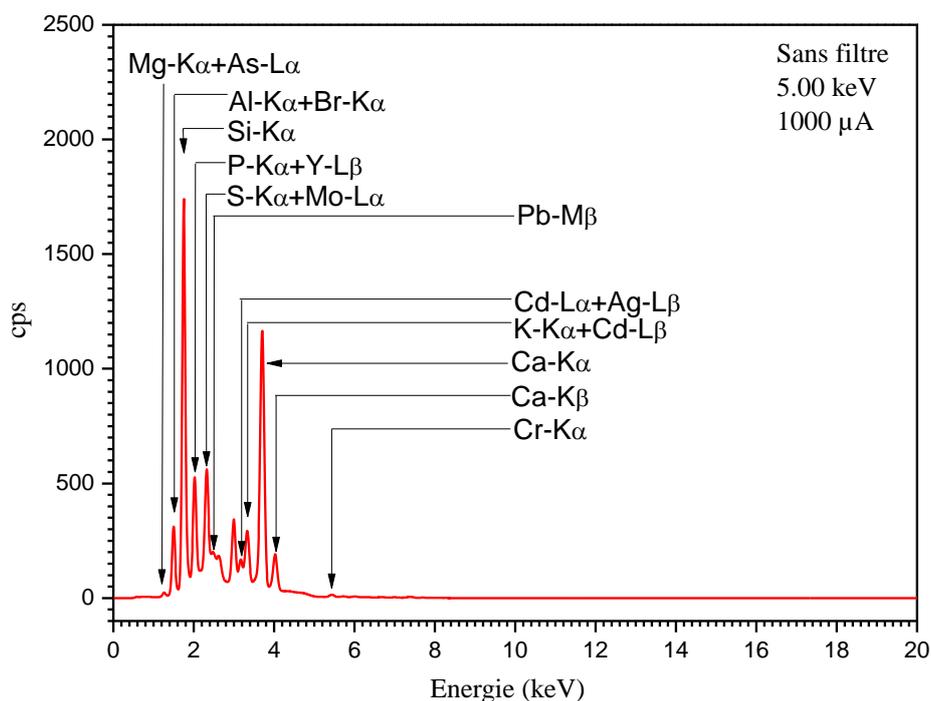


Figure III.7a. Spectre de fluorescence X de la boue de Jijel enregistré sans filtre, 5,00 keV, 1000 µA.

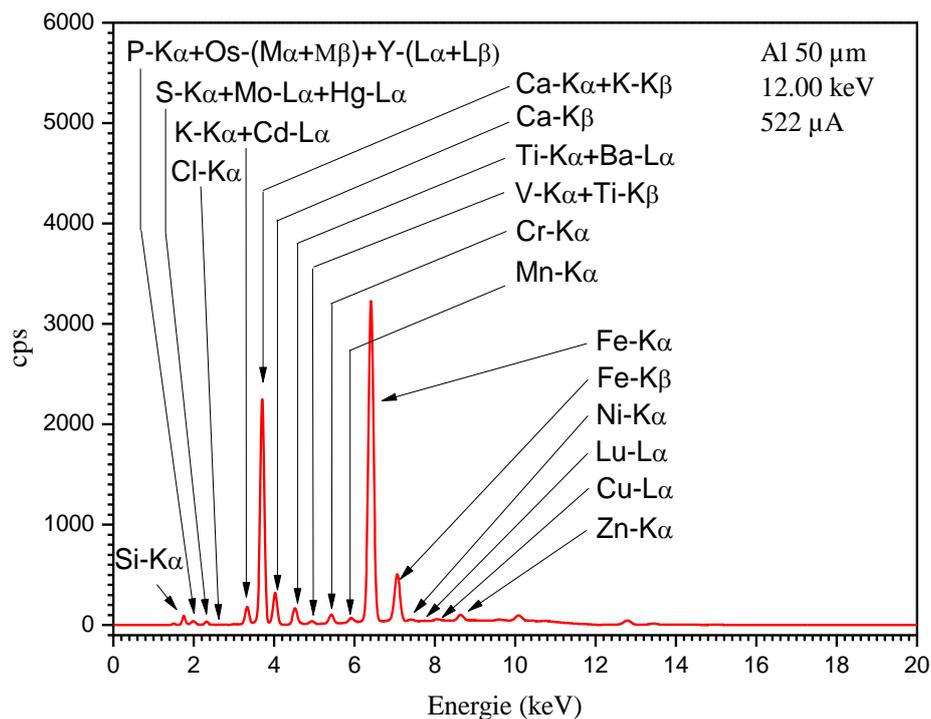


Figure III.7b. Spectre de fluorescence X de la boue de Jijel enregistré avec un filtre d'aluminium 50 μm d'épaisseur, 12,00 keV, 519 μA .

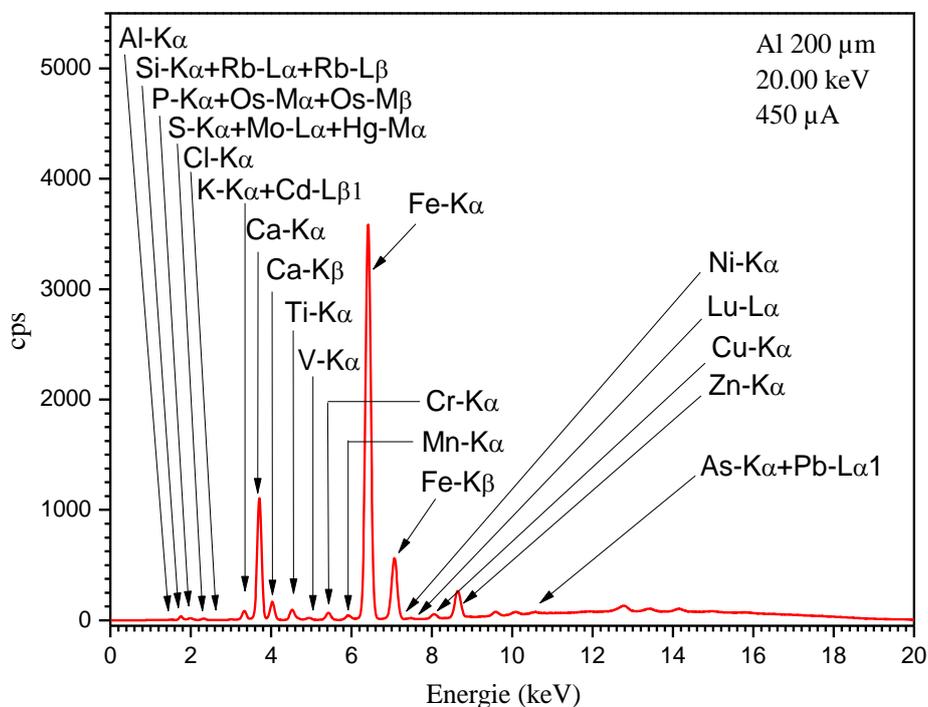


Figure III.7c. Spectre de fluorescence X de la boue de Jijel enregistré avec un filtre d'aluminium, 200 μm d'épaisseur, 20,00 keV, 450 μA .

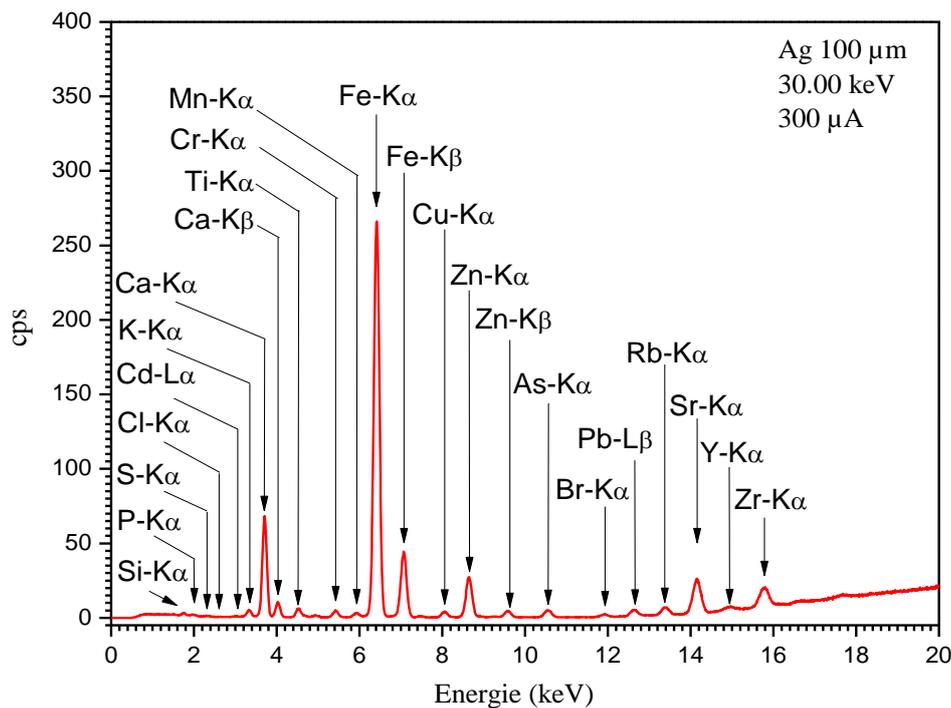


Figure III.7d. Spectre de fluorescence X de la boue de Jijel enregistré avec un filtre d'argent of 100 μm d'épaisseur, 30,00 keV, 300 μA .

L'analyse des résultats de la fluorescence X nous a permis d'avoir une idée sur la composition minérale des boues de la station d'épuration de Jijel. La figure III.8 montre les pourcentages des différents composants de ces boues. Les résultats de la concentration des ETM sont regroupés dans le tableau III.5.

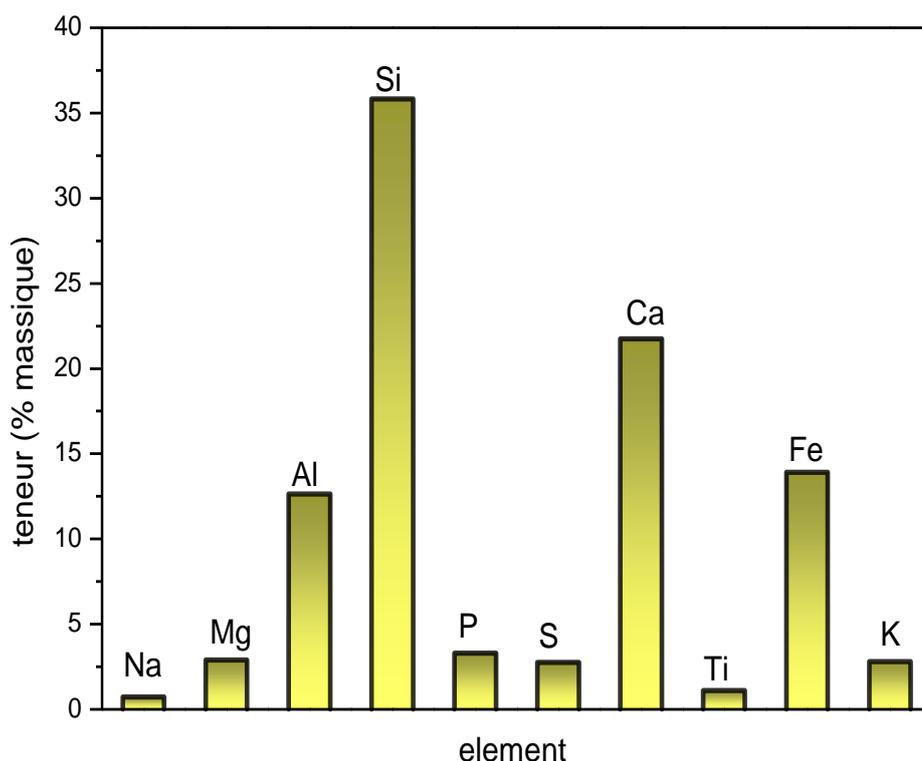


Figure III.8. Pourcentage massique des éléments major dans la boue de la station de Jijel.

Tableau III.5. Pourcentage des éléments traces métalliques présents dans les boues de la station d'épuration de Jijel.

Éléments-traces	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr + Cu + Ni + Zn
Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	20	1000	1000	10	200	800	3000	4000
Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m²)	0,03	1,5	1,5	0,015	0,3	1,5	4,5	6
Valeur trouvé dans la boue de la station de Jijel (mg/kg MS)	-	5760	580	-	130	480	2670	9140

II.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du spectre de diffraction de la boue de la station d'épuration de la ville de Jijel (figure III.9) a montré l'existence des phases suivantes : carbonate de calcium, le dioxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium. L'identification de ces phases a été effectuée par la comparaison des spectres avec les modèles enregistrés dans la base des données PDF2 (tableau III.6).

Tableau III.6. Les pics caractéristiques des oxydes présents avec leurs modèles enregistrés dans la base de données PDF2.

Elément	Pics caractéristiques (2 θ)				
Al ₂ O ₃ 00-001-1305	31,93	34,88	42,6	64,6	67,3
SiO ₂ 00-001-0649	26,6	36,6	50,1	60	67,8
CaCO ₃ 00-001-0837	29,35	36,04	39,49	47,30	48,65

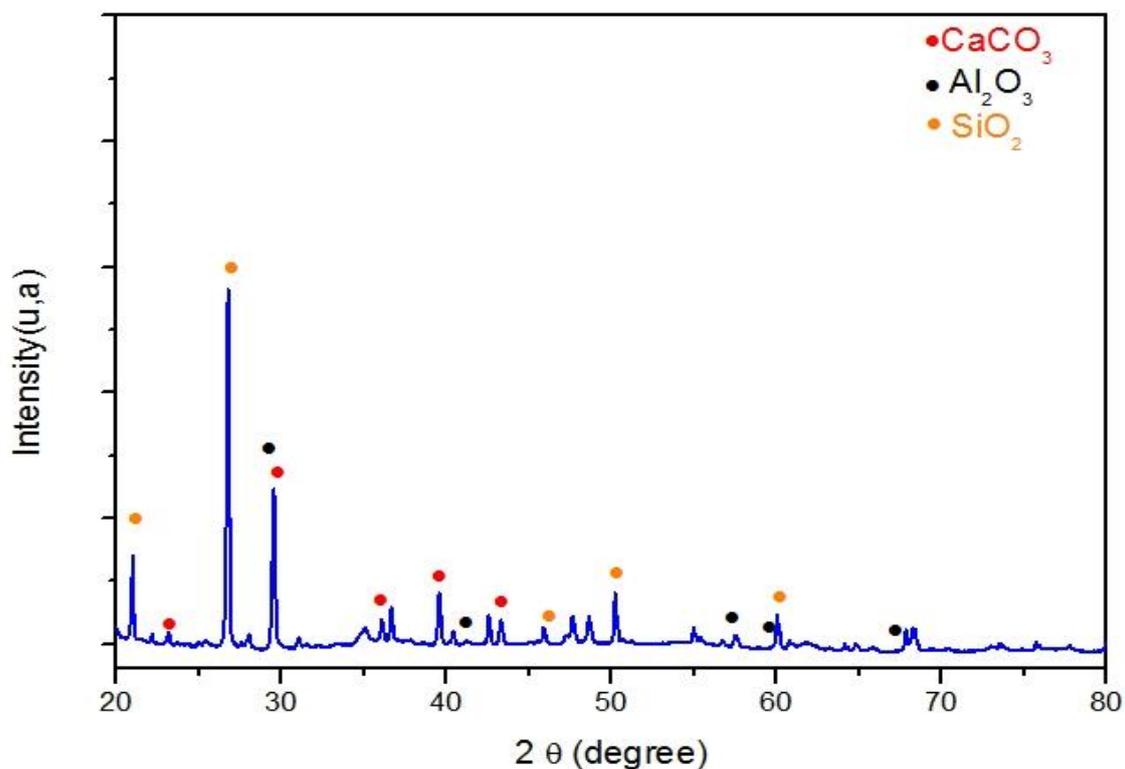


Figure III.9. Spectre de diffraction des rayons X de la boue de Jijel.

III.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la DCO de la boue de la station d'épuration de Jijel à donner une valeur de 200 mg/l.

III.4.4. Concentration des nitrates

La mesure de la concentration des ions nitrate dissous nous a donné une valeur de 265 mg/l

III.4.5. pH

Le pH mesuré de la boue de la station d'épuration de Jijel est 7,77.

III.4.6. Humidité résiduelle (Hr)

Le taux de l'humidité résiduelle est 7,9 %.

III.4.7. Matière organique totale (MO)

Le taux de la matière organique totale est de 55,2 %.

III.4.8. Teneur en carbonates

Le taux des carbonates dans les boues de la station d'épuration de Jijel est 24,33%.

III.5. Discussion des résultats

III.5.1. Fluorescence des rayons X (FX)

L'analyse par fluorescence X a montré la présence d'un grand nombre de métaux dans les boues des trois stations. Ce grand nombre de métaux n'est pas forcément synonyme d'une pollution. La présence de certains éléments en pourcentage élevé tel que, Ca, Si, Fe, Al et Mg est tout à fait normale à cause que les eaux traitées venues à travers les vallées portent avec eux une quantité importante des argiles dont les éléments trouvés sont les principaux composants de ces argiles. Certains ETM en très faible concentration comme le chrome, le zinc, le magnésium, le cuivre, le sodium, le potassium, le bore, le molybdène... sont indispensables à la biologie cellulaire [75]. Le traitement biologique ne peut pas se faire en leur absence. Ces métaux se trouvent essentiellement dans l'eau de consommation [76] et dans les poussières des villes mais à des concentrations très petites [77, 78]. Par contre la présence en pourcentage élevé qui dépasse les normes du cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et le zinc est un synonyme de pollution. C'est la conséquence de leur présence dans les effluents urbains [79]. Le traitement des eaux dans les stations d'épuration a pour effet de les concentrer dans les boues.

Les boues contaminées par une concentration élevée de ces éléments ne peuvent pas être épandue. La réglementation limite le flux de ces éléments lors de l'épandage agricole. Les concentrations des ETM : cuivre, plomb, chrome et le zinc présents dans les boues des trois stations d'épuration de Batna, Sétif et Jijel dépassent les normes. Le cuivre et le zinc dans les boues de Batna et Sétif présents avec des quantités élevées qui dépasse les normes, le cuivre avec des valeurs de 2740 mg/Kg et 1620 mg/Kg respectivement, et le zinc avec des valeurs de 3830 mg/kg et 5290 mg/kg respectivement. Le plomb et le cadmium aussi dépassent les normes dans la boue de Batna. Le chrome est présent dans les boues des deux stations de Sétif et Jijel avec des concentrations très élevées par rapport aux exigences avec des valeurs de 3150 mg/Kg et 5760 mg/Kg respectivement. Ces boues doivent subir un traitement avant d'être épandues [80].

L'origine de la pollution des boues des trois stations d'épuration peut être naturelle ou entropique. Le sol de la région de Batna et Sétif est connu par sa richesse en cuivre, en plomb et en zinc. Ceci peut expliquer en partie la richesse des boues des deux stations par ces métaux. La circulation automobile est une autre source majeure de plomb [81]. Le cuivre contenu dans

la tuyauterie et le cuivre utilisé dans l'industrie peuvent être entraînés par l'eau. L'industrie textile dans la wilaya de Batna utilise le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc. Cette industrie peut être responsable en partie de la pollution des eaux usées de la ville de Batna [82]. La région de Jijel est connue par l'industrie tannage pour la production du cuir, sachant que le procédé de tannage utilise des sels de chrome trivalent sous forme de sulfate basique.

III.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans les trois boues la caractérisation par diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallines existantes. Les résultats de recherche sur la nature des phases indiquent qu'une partie du silicium est présente sous forme de SiO_2 (quartz) dans les trois boues. Une partie du calcium aussi dans les trois boues présente sous forme des carbonates. Les informations collectées nous ont permis aussi d'identifier le ZnO , Cu_2O et BaPO_3 dans la Boue de Batna.

III.5.3. Mesures du dosage chimique

Les valeurs des pH mesurés des boues des trois stations d'épuration de Batna, Sétif et Jijel sont au tour de 7 cette valeur est inoffensive lors de l'épandage.

Les valeurs de la concentration des ions nitrate dissous et celle de la DCO des trois boues issues des stations de Batna, Sétif et Jijel sont (530 mg/L, 850 mg/L), (140 mg/L, 250 mg/L) et (490 mg/L, 230 mg/L) respectivement. Ces valeurs indiquent que la boue de Batna est plus riche en nitrates et en matière organique soluble. Ces valeurs sont loin de créer un risque pour l'environnement.

L'humidité résiduelle (H_R) a été calculée. Les résultats pour les trois boues de Batna, Sétif et Jijel sont : 6,5 %, 8,2 % et 7,9 % respectivement. Ces valeurs représentent la perte de masse à 103 °C, sachant que cette perte correspond à l'évaporation de l'eau et une quantité de la matière organique volatile susceptible d'intervenir à partir de 60 °C.

Les mesures du pourcentage de la matière organique (MO) montrent que la boue de Batna est moins riche en matière organique avec 39,4 % de son poids. Les deux autres boues de Sétif et Jijel renferment 55,2 % et 43,6 % de matières organiques respectivement.

Les mesures des différents paramètres des trois boues issues des trois stations d'épurations des eaux usées (tableau III.7) nous ont permis de faire un bilan sur la possibilité de valoriser ces boues en agriculture.

Tableau III.7. Les valeurs des différents paramètres des trois boues étudiées.

	Boues de la Station de Batna	Boues de la Station de Sétif	Boues de la Station de Jijel
Les éléments traces métalliques qui dépasse les normes	Cd, Cu, Pb, Zn	Cr, Cu, Zn	Cr
DCO (mg/L)	850	250	230
Concentration des nitrates (mg/L)	530	140	490
H_r (%)	6,5	8,2	7,9
MO (%)	39,4	55,2	43,6
pH	7,28	7,2	7,77
DRX	Présence de ZnO, Cu₂O et BaPO₃	Présence de Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃	Présence de SiO₂, CaCO₃

III.6. Conclusion

Comme nous avons pu voir au cours de ce chapitre, l'ensemble des analyses effectuées sur les trois boues ont montrées que ces boues sont toxiques pour l'épandage agricole. Cette toxicité est principalement à cause de la présence des éléments traces métalliques. Différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation de ces boues.

La première boue analysée, issue de la station d'épuration de la ville de Batna. Les résultats de la fluorescence X ont montré que cette boue est contaminée par la présence du cadmium, chrome, plomb et zinc en pourcentage qui dépasse les limites de la réglementation pour l'épandage. La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier certaines phases cristallines présentes dans la boue. Les analyses chimiques ont montré que les boues de la station de Batna sont très riches en matières organique soluble et en nitrates.

La deuxième boue analysée, issue de la station d'épuration de la ville d'El Eulma. Les résultats de la fluorescence X ont montré que cette boue est contaminée par la présence du chrome, cuivre et zinc en pourcentage qui dépasse les limites de la réglementation pour l'épandage. La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier certaines phases cristallines présentes dans

la boue. Les analyses chimiques ont montré que les boues de la station d'El Eulma renferment une quantité importante en matières organique totale et une faible quantité des nitrates.

La dernière boue analysée, issue de la station d'épuration de la ville Jijel. Les résultats de la fluorescence X ont montré que cette boue est contaminée par la présence du chrome en pourcentage qui dépasse les limites de la réglementation pour l'épandage. La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier certaines phases cristallines présentes dans la boue. Les analyses chimiques ont montré que les boues de la station de Jijel renferment une quantité importante matières organique totale et des nitrates.

En conclusion, et vue que L'épandage agricole est la principale voie en Algérie pour la valorisation des boues. Il est important de souligner que le traitement des boues doit être bien contrôlé au niveau des stations d'épurations pour avoir des boues bénéfiques pour l'épandage. Il est possible aussi de penser à valoriser les boues dans d'autres domaines tels que l'industrie des ciments et briques.

Chapitre IV

Etude en fonction de température

IV. Etude en fonction de température

IV.1. Introduction

Dans le présent chapitre nous exposons les résultats des analyses de l'évolution de la composition des boues en fonction de la température de calcination. Cette étude a été effectuée sur les boues issues des deux stations d'épurations, la première située à Bazer Sakhera -EL-Eulma, Sétif destinée pour traiter les eaux usées de cette ville et environs; pour une capacité journalière de 37,000 m³/j. La deuxième station d'épurations d'El Rabta-Jijel occupe environ 5,9 hectares et a été mise en service en juin 2008, destinée à traiter les eaux usées de la ville de Jijel et ses environs. Soit actuellement les rejets d'une population équivalente à 150000 habitants en première phase, et d'après une extension future de la station comme deuxième phase, à 225000 habitants.

La calcination des boues a été effectuée dans des températures allant de 200 °C à 1100 °C avec un pas de 100 °C dans un four à moufle "NABERTHERM P330" avec une vitesse de 5 °C/min et une durée du palier de 3h. La figure IV.1 représente l'aspect visuel des boues après la calcination. Différentes techniques ont été utilisées dans cette étude. L'évolution de la fraction minérale et les éléments traces métalliques a été étudié par la fluorescence des rayons X et la diffraction des rayons X. L'évolution de la perte de masse, le taux des carbonates et le pH en fonction de la température ont été mesurés. Les analyses thermiques ATG/ATD/DSC ont été effectuées aussi, ces analyses nous ont permis de déterminer les paramètres cinétiques non isotherme de la combustion.

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le comportement des éléments métalliques au cours de traitement thermique par calcination des boues. Ainsi que voir la possibilité de réutiliser les cendres obtenues après l'incinération [83- 85].

		
Sans calcination	200 °C	300 °C
		
400 °C	500 °C	600 °C
		
700 °C	800 °C	900 °C
		
1000 °C	1100 °C	

Figure IV.1. Aspect visuel des boues calcinées.

IV.2. Caractérisation et étude thermique de la boue de la station d'épuration de Bazer Sakhera -EL-Eulma, Sétif

IV.2.1. La perte de masse

L'étude de la perte de masse des boues de la station d'El Eulma à différentes températures est représentée dans la figure IV.2. Dans l'intervalle de température ambiante à 300 °C, une grande perte remarquable de 38 % Cette perte peut s'expliquer par l'élimination de l'humidité et l'eau absorbées et structurale [87; 88]. De 300 °C à 600 °C, la perte est toujours remarquable mais avec un rythme plus faible (25%). Cette perte est très probablement attribuée à la combustion de la matière organique non volatile et aussi l'évaporation de l'eau structurale restante. Au de-là de 600 °C , on remarque que la perte arrive au maximum autour de 700 °C avec une valeur de 64 %.

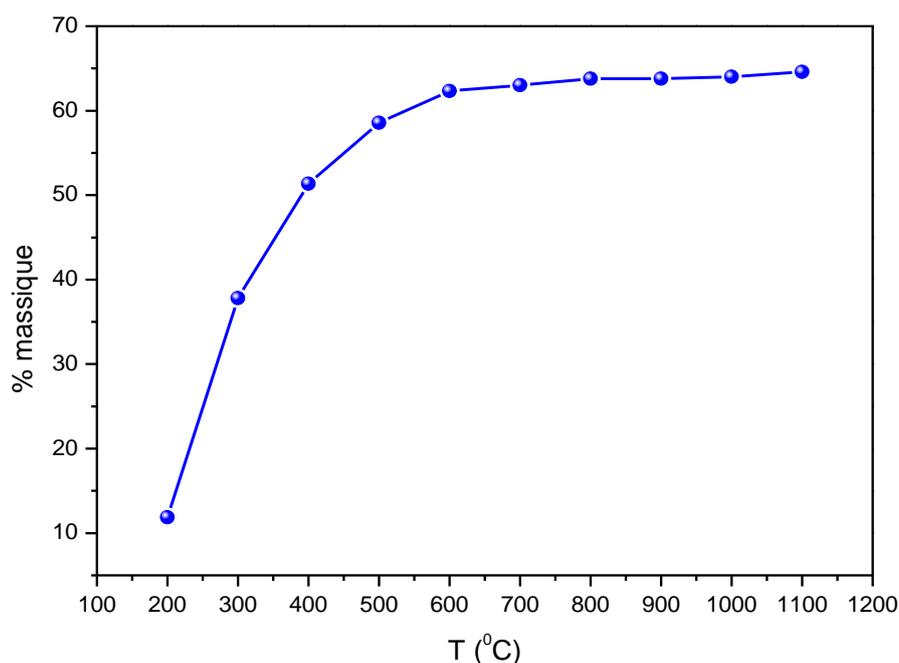


Figure IV.2. Evolution de la perte de masse en fonction de la température.

IV.2.2. Dosage des carbonates

Le tableau IV.1 rassemble les valeurs des teneurs en carbonates dans les boues de la station d'El Eulma dans les différentes conditions de température et de pression. La figure IV.3 montre l'évolution de la teneur des carbonates en fonction de température.

Tableau IV.1. Teneur des carbonates en fonction de température.

Numéro d'échantillon	Température de calcination (°C)	La température (k)	Volume de CO ₂ dégagé (10 ³) L	La pression (atm)	Nombre de mole de CO ₂ , (10 ⁴) (mol/L)	La masse du CO ₃ ²⁻ (g)	La masse en %
Calcaire	Pure	294	22,5	1,07146	0,1	0,1	100
2	200	294	7,3	1,07146	3,24	0,0324	32,4
3	300	294	11,2	1,07146	4,97	0,0497	49,7
4	400	294	12,3	1,07146	4,98	0,049	49,8
Calcaire	Pure	291	24,7	0,96607	0,1	0,1	100
5	500	291	10	0,96607	4,05	0,0405	40,5
6	600	291	11,2	0,96607	4,53	0,0453	45,3
7	700	291	6,8	0,96607	2,75	0,0275	27,5
Calcaire	Pure	293	24,7	0,97271	0,1	0,1	100
8	800	293	5,9	0,97271	2,965	0,0297	14,2
9	900	293	0	0,97271	0	0	0
10	1000	293	0	0,97271	0	0	0
11	1100	293	0	0,97271	0	0	0

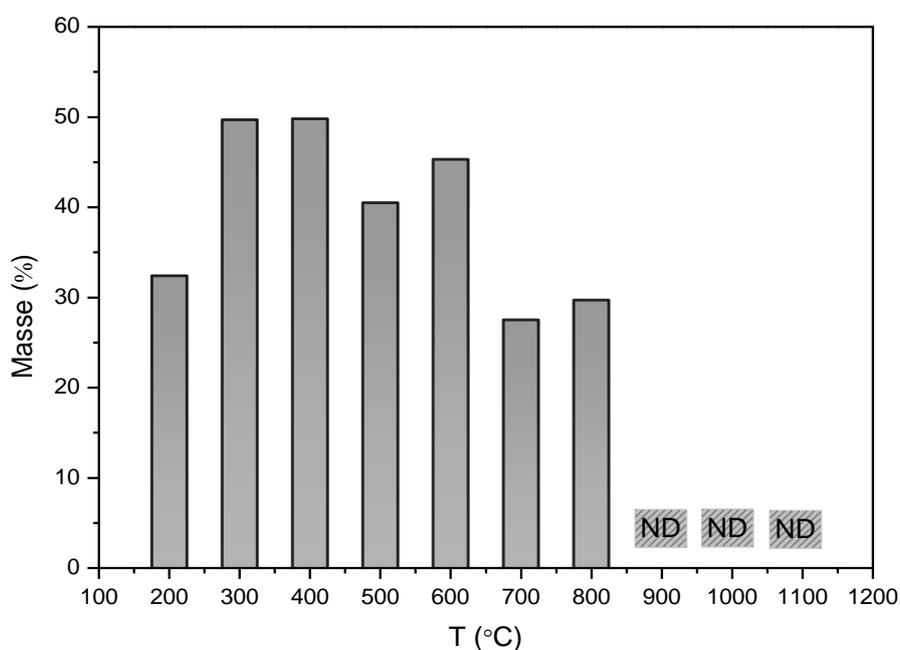


Figure IV.3. L'évolution de la teneur des carbonates en fonction de température.

Les pourcentages des carbonates varient entre [0% et 49,8%], ces valeurs sont divisées en trois intervalles; le premier intervalle révèle une augmentation en pourcentage [200 °C - 400 °C] ; le deuxième intervalle indique diminution en pourcentage [500°C - 700°C] et le troisième intervalle nous constatons une disparition totale des carbonates [900°C - 1100°C]. La raison de l'augmentation en pourcentage de la teneur en carbonates est due à l'évaporation de l'eau H₂O existante dans les échantillons et la dégradation de la matière organique qui arrive à son maximum à 800 °C pendant le recuit. La diminution en pourcentage des carbonates est à cause du début de l'évaporation d'une quantité du CO₂ à partir de la décomposition des carbonates pendant le recuit. La disparition des carbonates est due à la transformation totale des carbonates métalliques en oxydes [89].



IV.2.3. Analyse par fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X des boues et des cendres des boues de la station d'El Eulma indiquent la présence en pourcentage important des éléments : Mg, Al, Fe, Si, Ca, P et S, et en faible pourcentage les éléments traces métalliques: Zn, Cu, Cr, Pb et Ni.

IV.2.3.1. Les principaux éléments présents

Les résultats d'analyse élémentaire par fluorescence X des boues traitées thermiquement des éléments présents en pourcentage important sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Pourcentage massique des éléments présent dans les boues traitées thermiquement.

	Ca	Si	Fe	Al	Mg
200 °C	51,146	15,057	7,420	5,541	3,944
300 °C	50,057	16,662	6,700	6,195	4,435
400 °C	49,935	16,746	6,675	6,204	4,443
500 °C	47,988	18,540	5,831	7,094	5,101
600 °C	48,766	18,284	5,496	7,113	5,085
700 °C	48,234	18,679	5,730	7,190	5,110
800 °C	48,767	16,975	5,730	6,363	5,118
900 °C	48,152	17,753	5,690	6,864	5,275
1000 °C	49,340	17,695	5,650	6,724	4,945
1100 °C	50,161	17,749	5,718	6,463	4,962

La figure IV.4 montre l'évolution du pourcentage de ces éléments en fonction de la température.

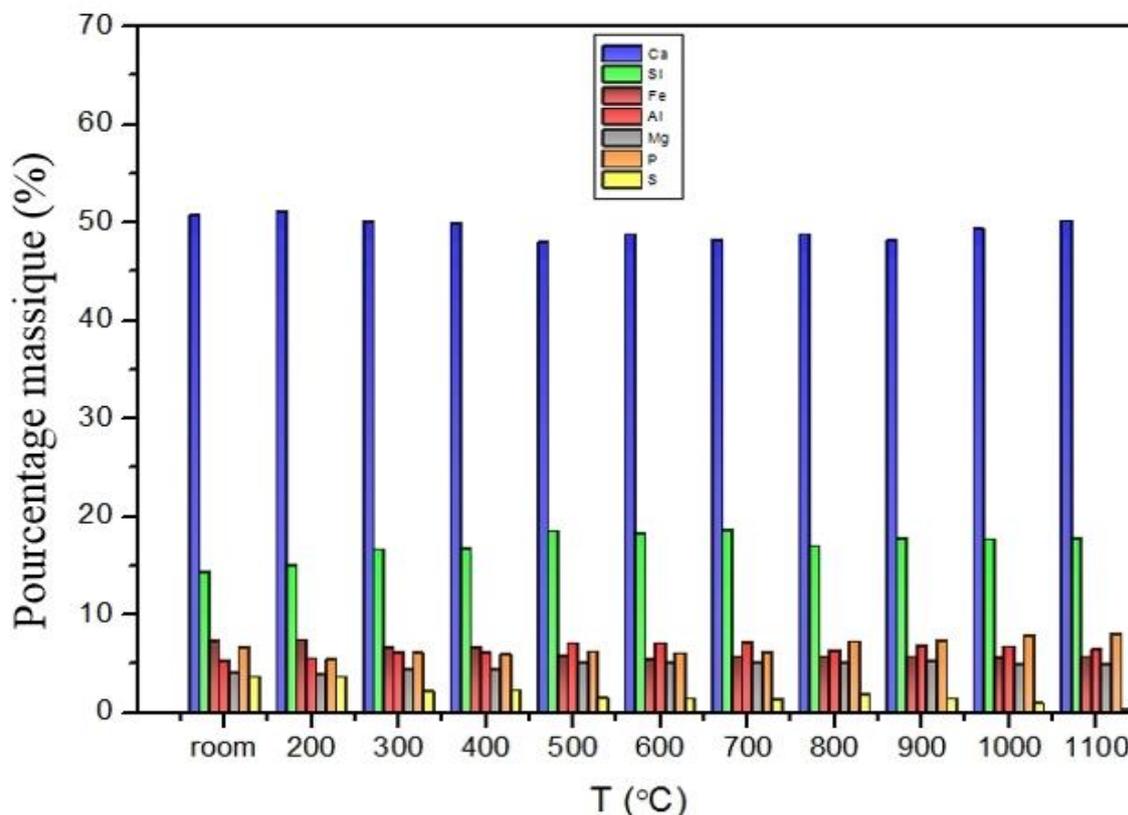


Figure IV.4. Evolution de taux des éléments en fonction de température.

A partir de cette figure on remarque que les pourcentages des différents métaux ne changent que légèrement. On peut constater que la plus grande quantité de ces métaux sont dans une forme minérale stable soit amorphe ou cristalline.

IV.2.3.2. Les éléments traces métalliques (ETM)

Le tableau IV.3 montre l'évolution des pourcentages des ETM en fonction de la température des boues de la station d'El Eulma. On peut considérer l'absence du cadmium (Cd) et de mercure (Hg) comme un bon signe pour la qualité des boues et des cendres obtenues après le traitement thermique, par contre on remarque que le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le chrome (Cr) sont présent en pourcentage très élevé qui dépasse les normes. Cette boue est très contaminée. Donc il nous reste qu'à voir la possibilité de l'utiliser dans d'autres domaines tel que la Co-incinération dans les cimenteries, les unités de fabrication des céramiques Etc.

Tableau IV.3. Pourcentages des ETM en fonction de la température

	Cr (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
200 °C	0,360	0,167	0,007	0,073	0,526
300 °C	0,307	0,145	0,005	0,066	0,462
400 °C	0,312	0,144	0,007	0,067	0,466
500 °C	0,280	0,126	0,005	0,058	0,403
600 °C	0,264	0,126	0,004	0,057	0,398
700 °C	0,249	0,119	0,007	0,061	0,385
800 °C	0,250	0,126	0,006	0,054	0,430
900 °C	0,244	0,119	0,006	0,013	0,220
1000 °C	0,237	0,113	0,005	0,042	0,045
1100 °C	0,263	0,118	0,006	0,024	0,004

La figure IV.5 représente la variation de la teneur des ETM dans les boues et les cendres des boues récupérées après leurs calcinations. Les résultats montrent que la teneur des ETM diminue légèrement et progressivement dans l'intervalle de température de 200 °C à 1100 °C, à l'exception de la température 400 °C. Dans cette température on remarque une augmentation des teneurs de la majorité des ETM. Cette augmentation peut être expliquée par la dégradation de la matière organique dans cet intervalle qui conduit à l'évaporation et la volatilisation d'une quantité importante des complexes organique, et pour cela la même quantité des autres métaux non volatils deviens plus abondante dans la cendre [90].

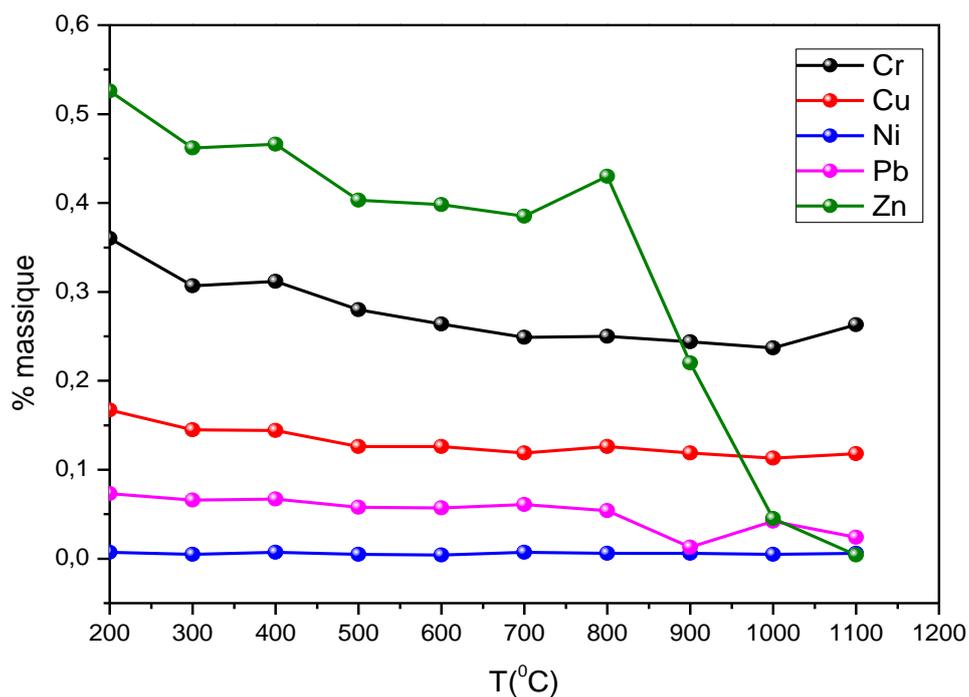


Figure IV.5. Evolution de taux des éléments en fonction de température.

Sur la figure IV.6 nous représentons la variation de la teneur des ETM en mg/Kg. On remarque que la teneur de tous les métaux diminues progressivement en fonction de températures sauf qu'à la température 400 °C une augmentation remarquable de la teneur à cause de l'évaporation d'une quantité importante de la matière organique, on peut parler de l'utilisation de la boue traité thermiquement à 300 °C vue qu'elle contient toujours la matière organique et au même temps moins de quantité des ETM, mais dans notre cas la boue reste toujours contaminé malgré la diminution du pourcentage des ETM le Chrome passe de 3600 mg/g à 3070 mg/g, le Cuivre de 1670 mg/g à 1450 mg/g, le Pb de 730 mg/g à 660 mg/g et le Zinc de 5260 mg/g à 4620 mg/g. La température optimale dont les cendre des boues contiens le minimum de quantité des ETM c'est à 1000 °C ou on remarque une perte de 34,17 %, 32,33 %, 42,46 % et 91,44 % du Cr, Cu, Pb et Zn respectivement. Pour le Nickel on peut dire qu'il reste stable au cours de traitement thermique avec une teneur varie entre 50-70 mg/g.

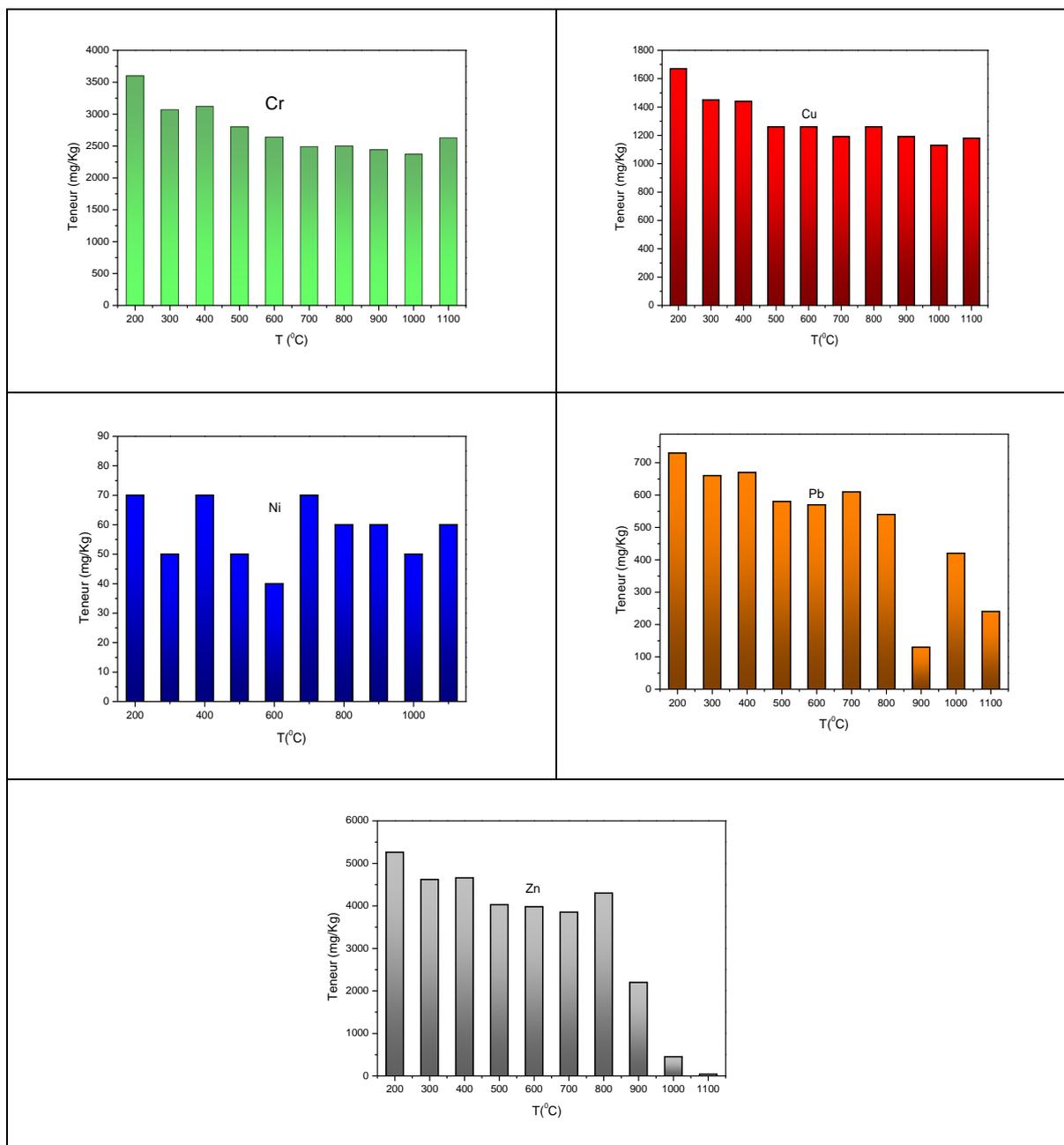


Figure IV.6. Evolution détaillée des taux des ETM en fonction de température.

IV.2.3.3. Les éléments nutritifs (phosphore et potassium)

Parlons de La qualité des boues, il est très important d'évalué le taux du phosphore (P) et de potassium (k) à cause de leurs importances dans l'épandage agriculture. La figure IV.7 montre l'évolution de ces deux éléments en fonction de température. L'augmentation de la teneur est toujours due à la dégradation de la matière organique et l'évaporation d'autres éléments.

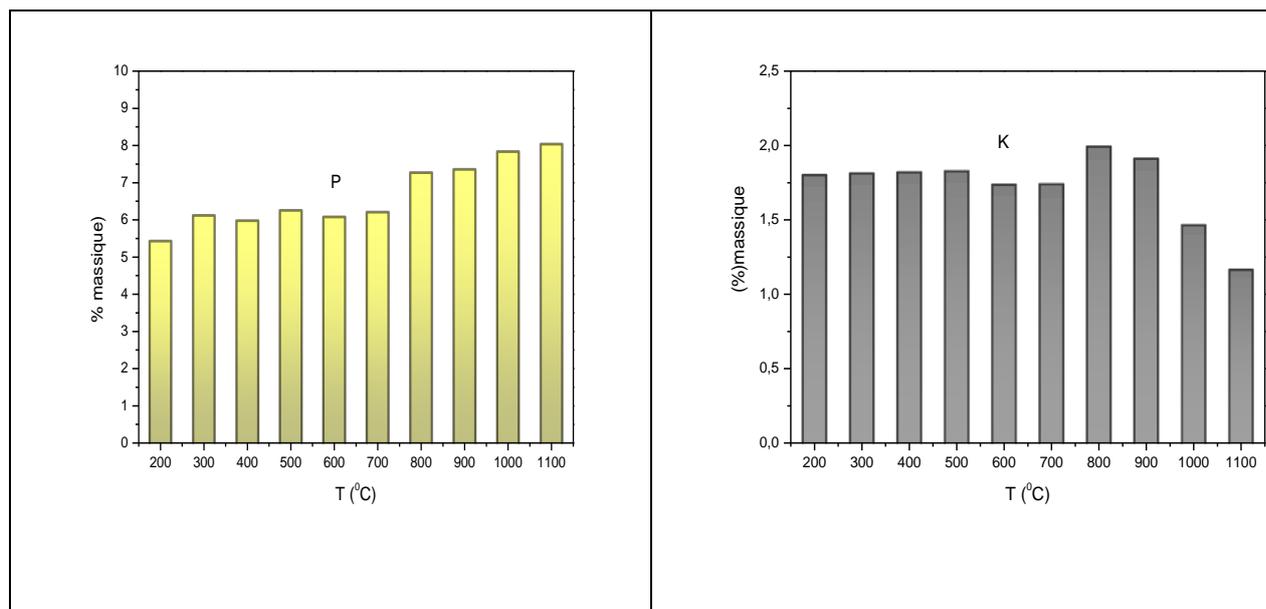


Figure IV.7. Evolution du P et K en fonction de température.

L'analyse des résultats du phosphore montrent qu'il y a une augmentation de pourcentage à 300 °C et, après cette température, la teneur reste quasi-constante dans l'intervalle de 300 à 700 °C, et dans le dernier intervalle de 800 °C à 1100 °C la teneur ré-augmente. La maintenance de quantité du phosphore par les boues lors de traitement thermique est due à la stabilité des phosphates (PO_4) métalliques à haute température [91]. Par contre, la teneur en potassium est stable jusqu'à 500 °C, ensuite elle diminue légèrement jusqu'à 700 °C, elle arrive à son maximum à 800 °C et elle re-diminue jusqu'à la température maximale. L'évaporation et la décomposition de la matière organique et des autres éléments volatils sont les principaux facteurs qui contrôlent la variation de la teneur de ces éléments [92, 93].

IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des données extraites des diagrammes de diffraction montre principalement l'existence des trois phases cristallines Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , ce dernier se transforme à haute température en CaO . Le tableau IV.4 montre les pics caractéristiques de ces phases cristallines avec leurs numéros de modèle dans la base des données PDF2. Les figures VI.8 (a-b) montrent la position et la progression des pics des composés cristallins existants dans les boues traitées.

Tableau IV.4. Les pics caractéristiques d' Al_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$ et CaO avec leurs modèles existants dans la base des données PDF2.

Composée	Pics caractéristiques (2 θ)				
Al_2O_3 00-004-0878	32,05	34,8	42,8	65,2	67,3
SiO_2 00-001-0649	26,6	36,6	50,1	60	67,8
$CaCO_3$ 00-085-1108	29,4	36	39,5	47,6	48,6
CaO 00-028-0775	26,7	39,5	43,2	47,5	48,4

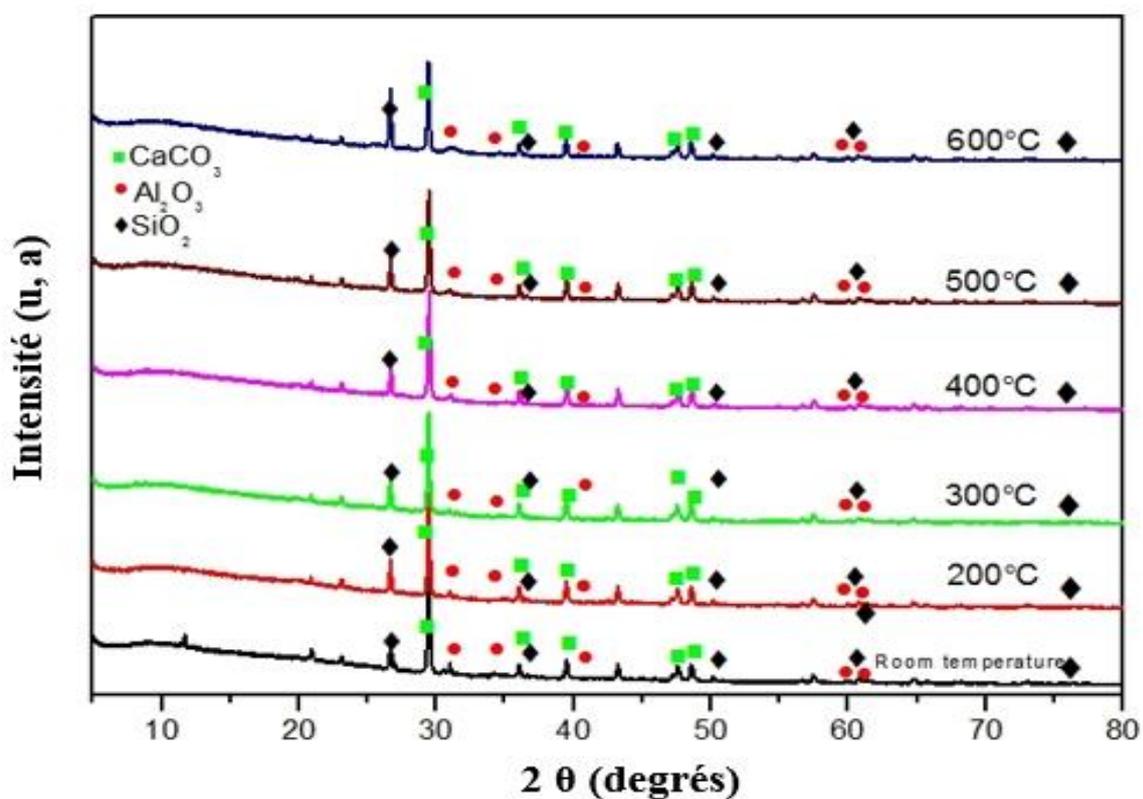


Figure VI.8.a. Spectres de diffraction des rayons X de la boue d'el Eulma calcinée de 200 °C à 600 °C.

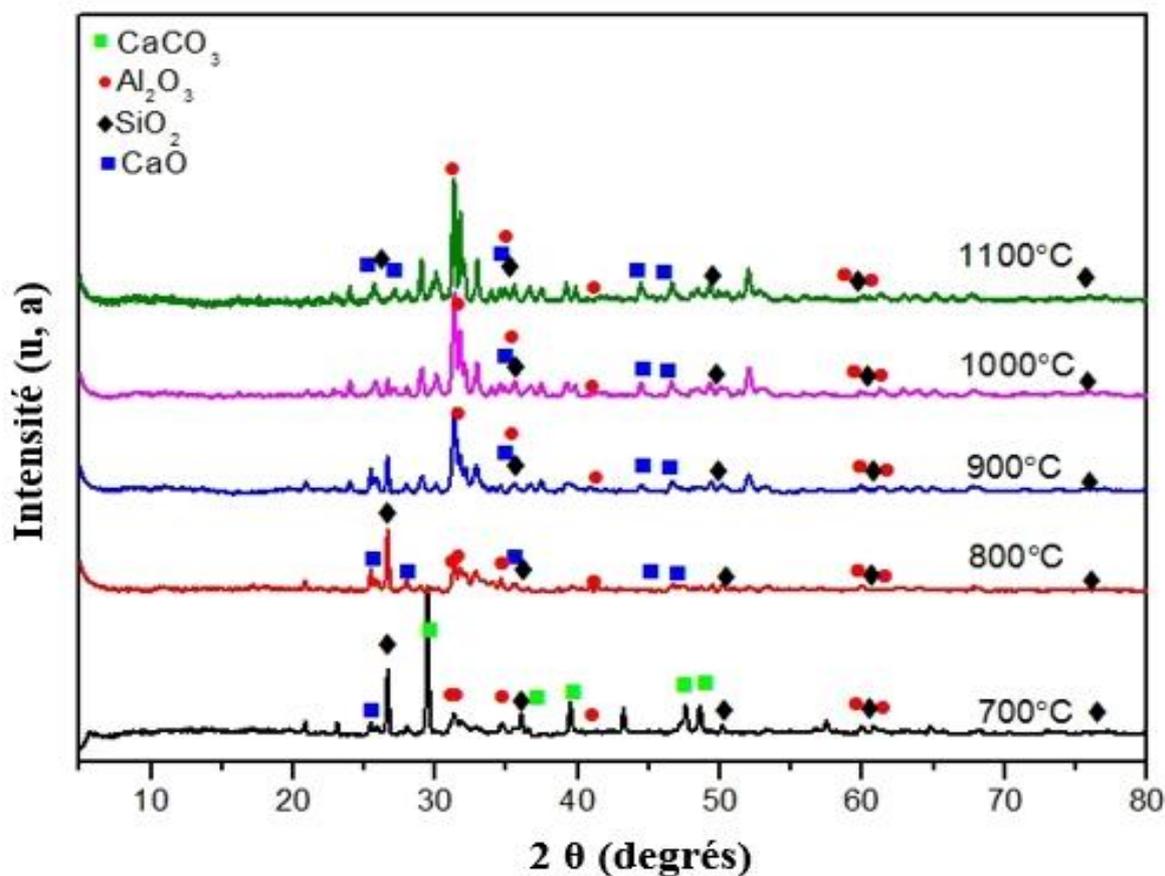


Figure VI.8.b. Spectres de diffraction des rayons X de la boue d'el Eulma calcinée de 700 à 1100 °C.

- **1- L'oxyde d'aluminium**

Pour l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , On remarque que l'intensité des pics dans les spectre de diffraction de la boue pure jusqu'à 700 °C est faible, cette faible intensité est dû à la nature des phases existante de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 au-dessous de 700 °C qui est sous la forme d'un mélange d'une phase amorphe et la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et à partir de 800°C les pics deviens plus intense à cause du début de changement de cette phase à une nouvelle phase plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui possède une structure spinelle de haute cristallinité sachant que toutes les formes d'aluminium se transforme en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à haute température (figure IV.9) [94 - 96].

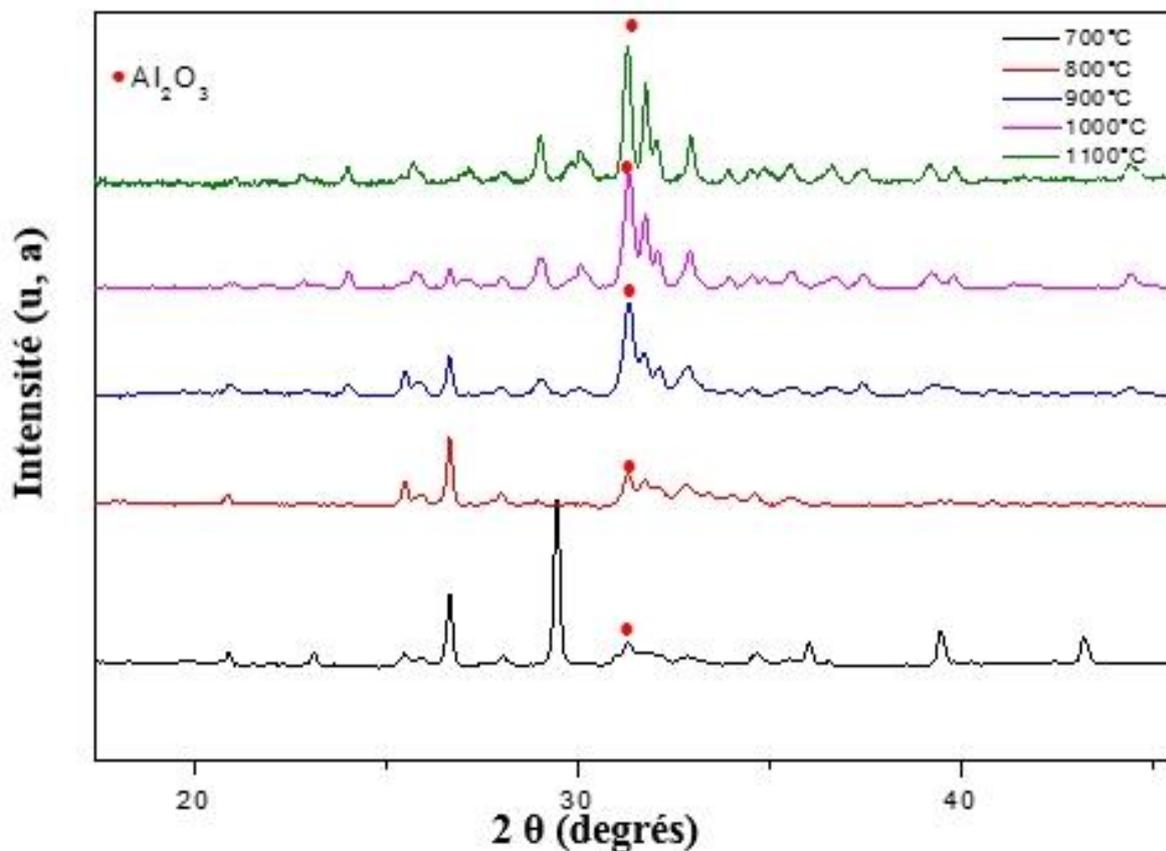


Figure IV.9. La transition de phase d' Al_2O_3 .

- **2- Le carbonate de calcium**

La décomposition de la calcite a été bien définie dans la littérature [97], les résultats et les données extraites à partir de nos diagrammes de diffraction des rayons X confirme que la décomposition de la calcite commence à partir de 700 °C. La première apparition des petits nouveaux pics attribués à CaO a été observée à 700 °C, la même température du début de la disparition des pics de la calcite. Ce qui confirme que le début de la décomposition de la calcite en CaO commence au tour de 700 °C. Les nouveaux pics restent stables jusqu'à la température maximale (figure IV.10).

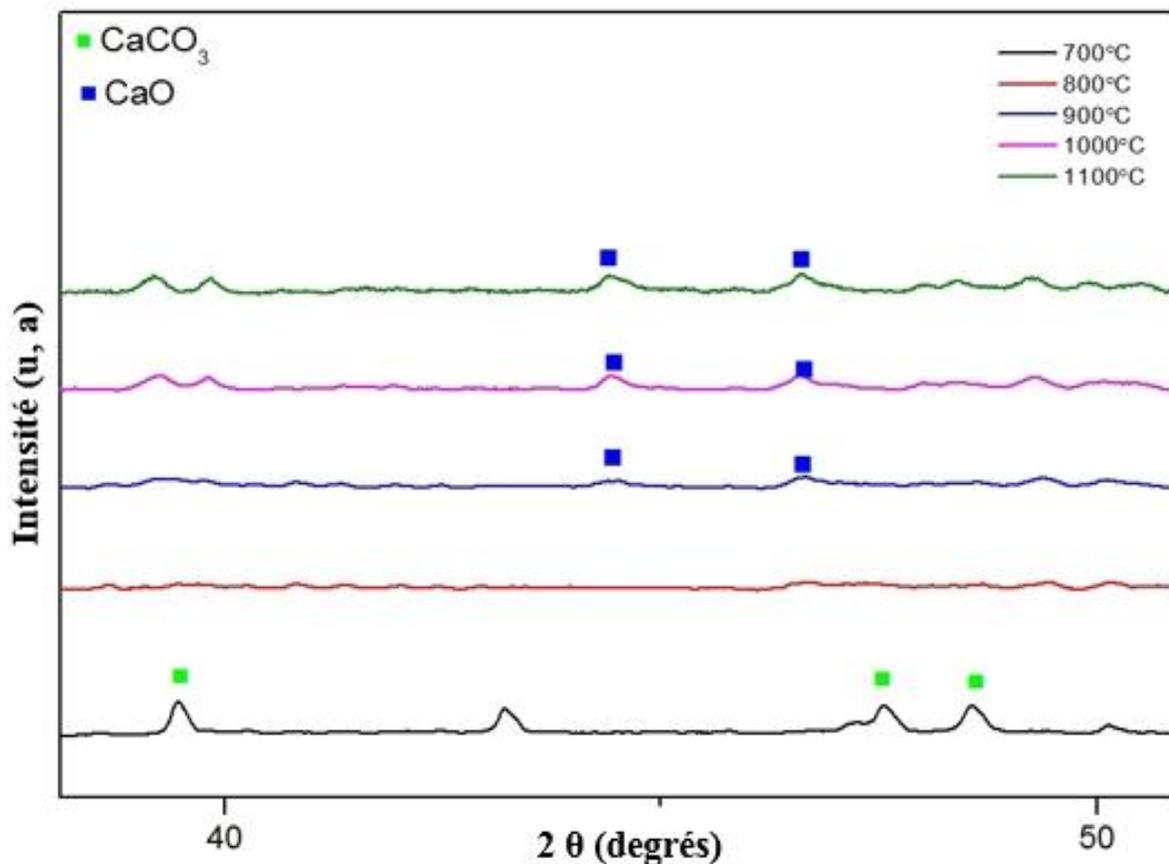


Figure IV.10. La transition de phase du CaCO₃.

- **3- Le dioxyde de silicium**

Le dioxyde de silicium sous sa forme quartz est l'un des oxydes les plus stable dans sa structure cristalline, les pics observé (le pic caractéristique a $2\theta = 26,6^\circ$) dans les diagrammes de diffraction jusqu'à 800 °C confirme cette stabilité, au de-là de cette température on remarque une diminution de l'intensité des pics caractéristiques du quartz accompagner avec l'apparition des nouveaux pics attribuer a la forme tridymite de SiO₂ se qui confirme les résultats obtenue dans la littérature qui indiquent que la transformation du quartz en tridymite commence au tours de 870 °C (figure IV.11) [98, 99].

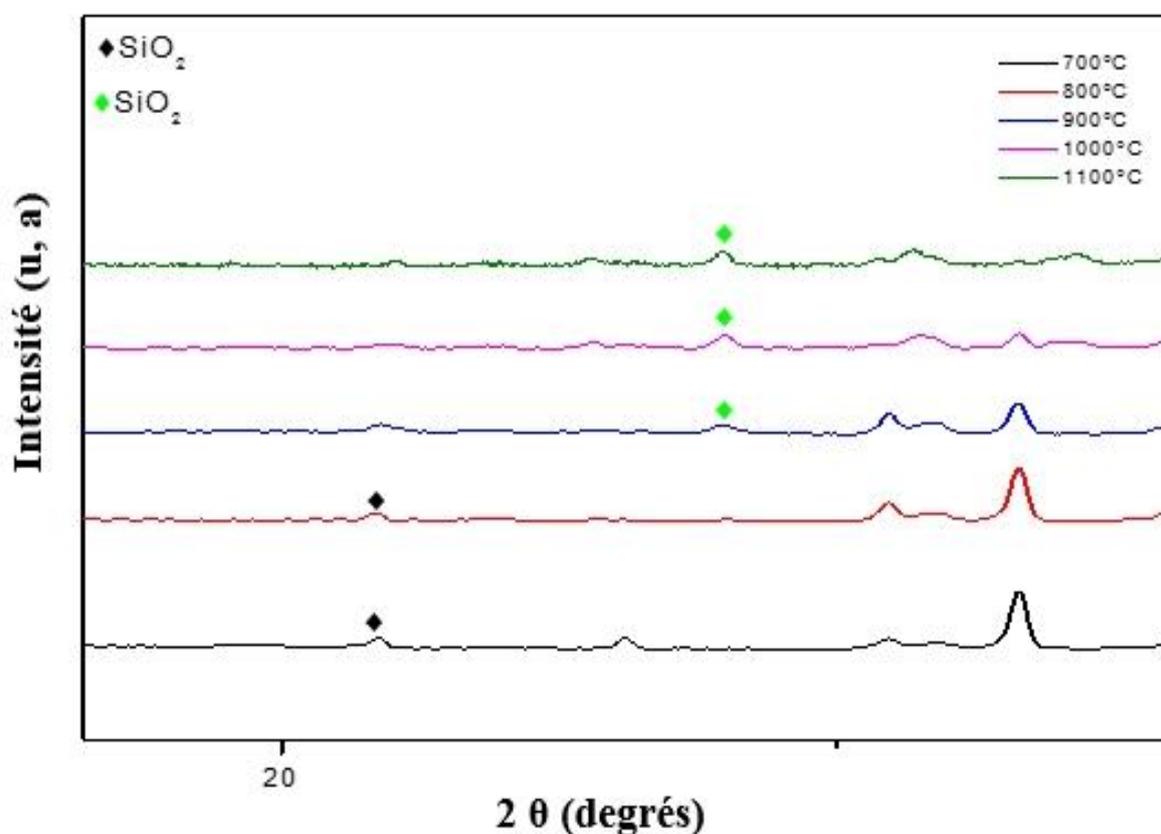


Figure IV.11. La transition de phase du SiO₂.

IV.2.5. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC)

Dans l'objectif de déterminer l'effet de la température sur le comportement de la boue (dégradation et transformation de la matière organique et inorganique), une étude thermique a été effectuée ATG, ATD, DSC sur les boues de la station d'El Eulma. Cette étude nous a permis de mieux comprendre les changements des éléments chimiques présents dans la boue. Les expériences ayant commencées à une température de 30 °C, pour une vitesse de montée en température à 10 °C/min.

IV.2.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La courbe ATG (figure VI.12) de la boue de la station de Sétif montre que pour une température inférieure à 300 °C, il y a une perte de masse de 8,24 % dans l'intervalle [40 °C-230 °C] qui est attribuée à l'évaporation de l'eau existante dans les échantillons. La perte de masse principale de 43,79% a été observé entre [230 °C - 700 °C], dans cet intervalle de température, il est bien connue que c'est le domaine d'évaporation des différentes substances

volatiles existants dans les boues tel que les protéines et les groupes carboxyles, ainsi que la décomposition de la matière organique non-volatile ce qui explique la forte perte en masse observée. Nous observons aussi une perte de masse de 13,77 % existe au-delà de 700 °C qui pourrait être attribuée à la décomposition de matières inorganiques, et principalement les carbonates de calcium [101, 102].

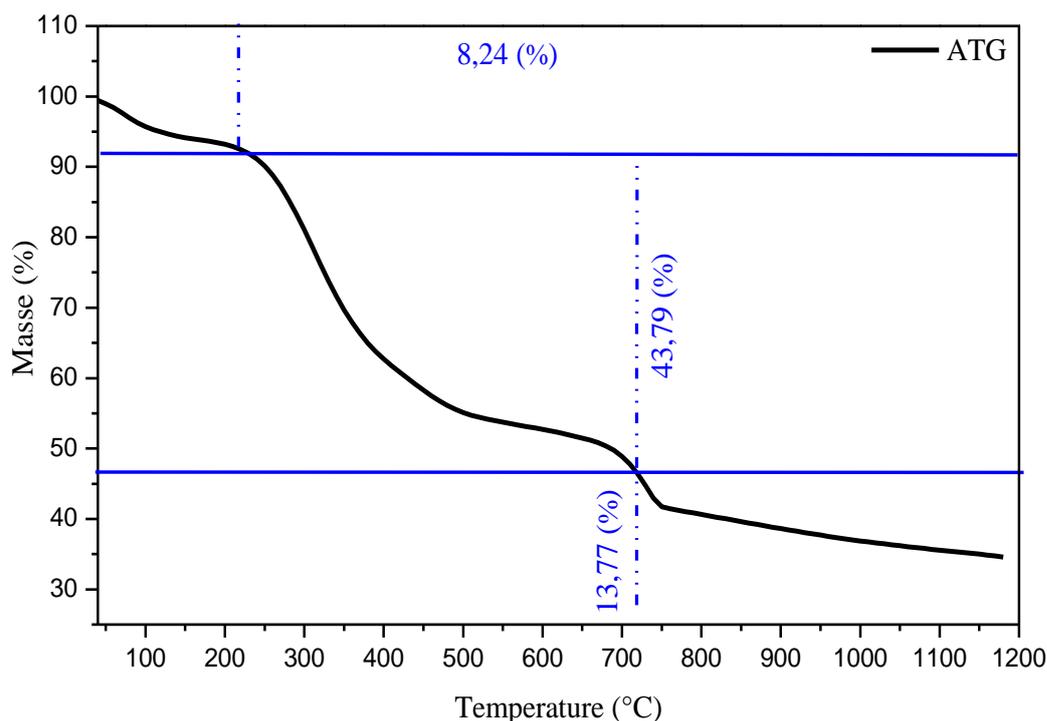


Figure VI.12. La Courbe ATG.

IV.2.5.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'observation de la courbe DSC (figure VI.13) montre l'existence de quatre principaux pics. Le premier pic entre [50 °C - 230 °C] correspond à la perte de masse de 8,24% avec une valeur d'enthalpie de 176,76 J/g. Un deuxième pic important étaler sur un large domaine de température entre [230 °C-700 °C] avec une perte dans la masse de 43,79 % et une valeur d'enthalpie de -365,47 J/g, un troisième petit pic entre [700 °C – 780 °C] avec une enthalpie de 593,28 J/g, et un dernier pic à partir de 780 jusqu'à la température maximale qui possède une enthalpie de -941,76 J/g.

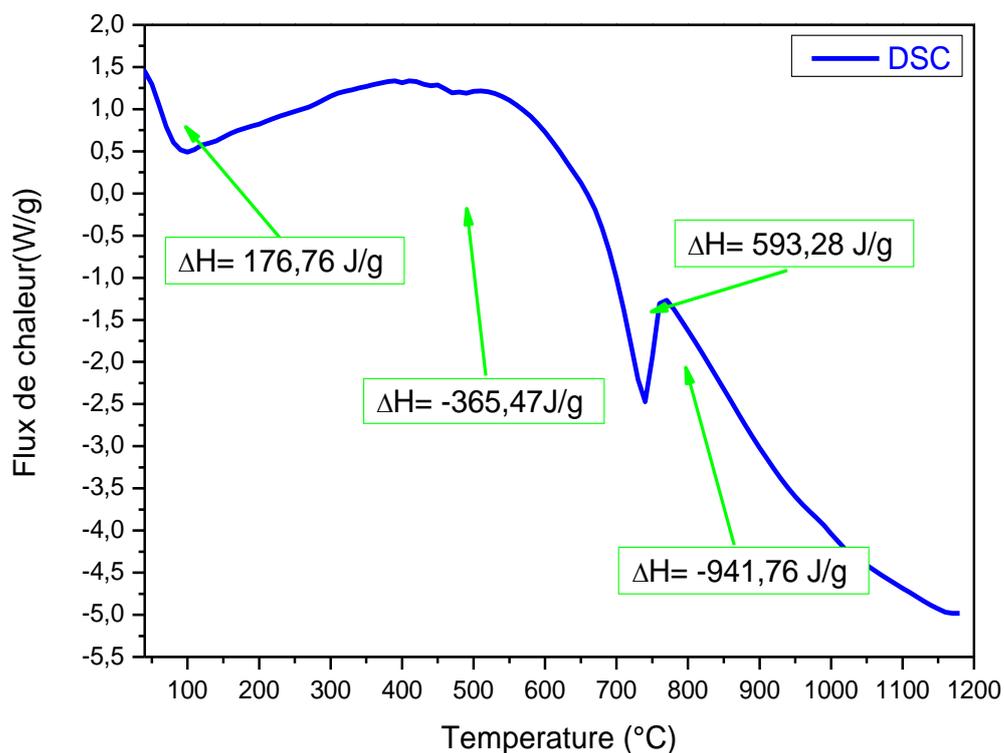


Figure VI.13. La Courbe DSC.

IV.2.5.3. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les résultats de la courbe ATD (figure VI.14) sont compatibles avec les résultats obtenus auparavant par les courbes ATG et DSC (figure VI.15). Ces résultats nous aident à compléter les informations avec plus de précision sur la nature des phénomènes qui se déroulent lors de la calcination. Deux principaux pics endothermiques observés à 100 °C et 740 °C, le premier est attribué à l'évaporation de l'eau, et le deuxième peut être attribué à la décomposition des carbonates. Deux autres pics exothermiques situés à 540 °C et 770 °C, le premier pourrait être dû à la décomposition de la matière inorganique qui possède des structures de chaîne carbonique longue et des chaînes aliphatiques saturées [103].

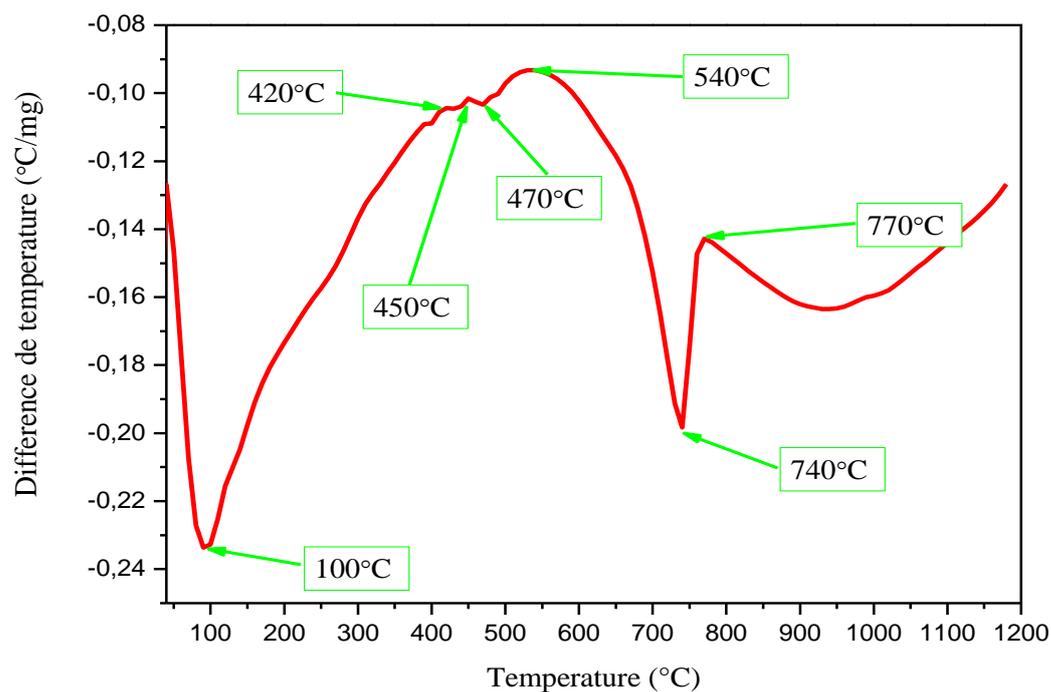


Figure VI.14. La Courbe ATD.

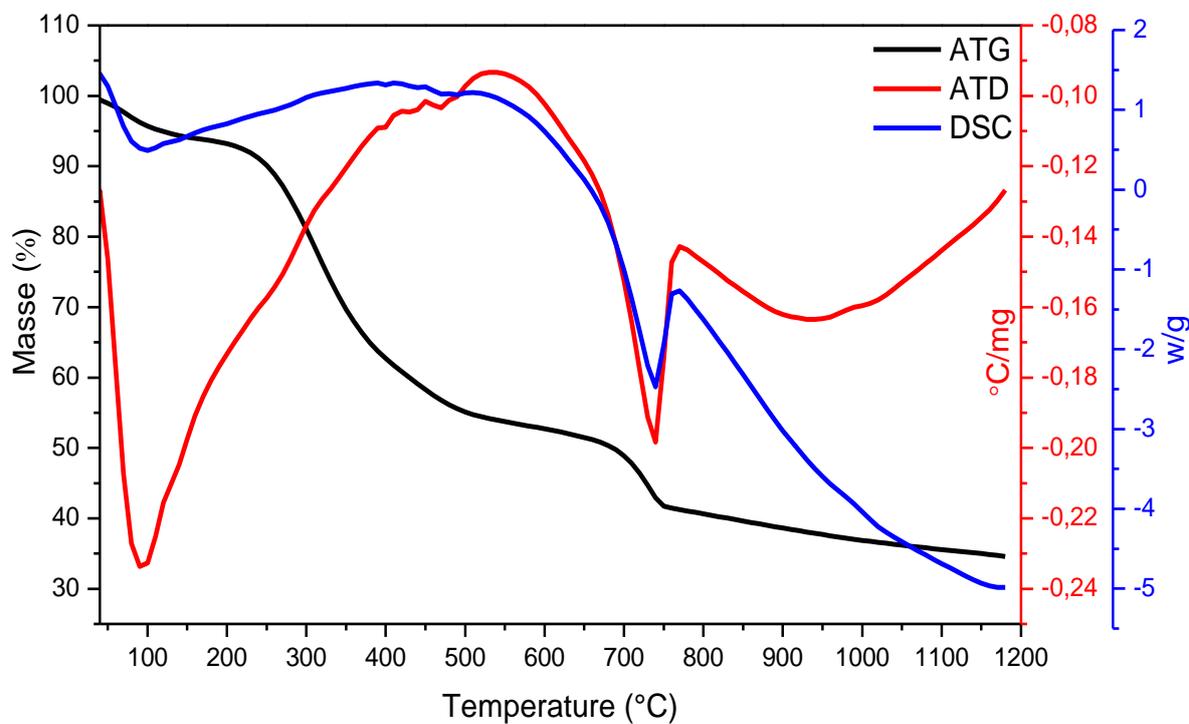


Figure VI.15. Les courbes ATG/ATD/DSC.

IV.2.6. Les paramètres cinétiques

L'énergie d'activation et les facteurs pré-exponentiels de l'analyse non isotherme de la combustion des boues d'épuration peuvent être calculés à partir des courbes de $\ln \frac{\alpha_{i+1}-\alpha_i}{(T_{i+1}-T_i)*(1-\alpha)^n}$ en fonction de $1/T_i$ pour diverses intervalles de température dans le domaine de la combustion entre 200 °C et 600 °C. Après l'interpolation et l'extraction des données de la déconvolution des pics (figure VI.16).

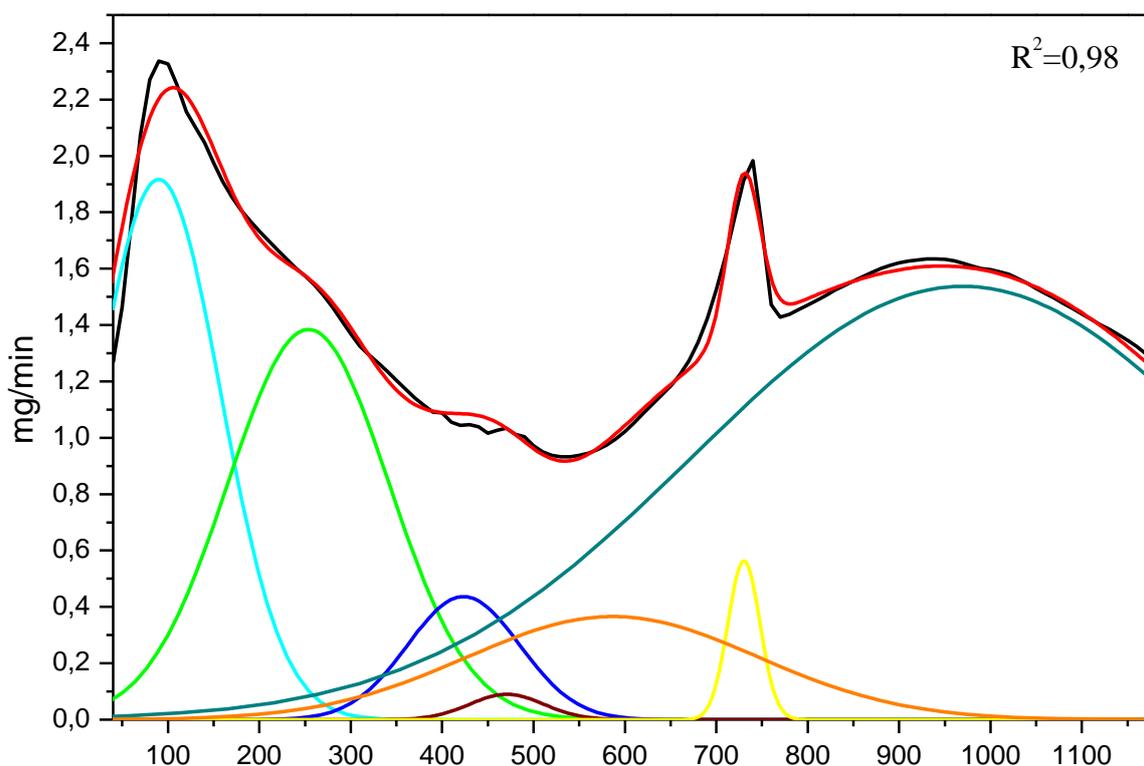


Figure VI.16. Déconvolution de la courbe ATD.

Les courbes doivent être des lignes droites dont la pente représente la valeur de « $-E/R$ » et l'ordonnée à l'origine la valeur « $\ln(A/\beta)$ » (Figure VI.17 (a-c)). La déconvolution du signal des pics de la combustion permet d'avoir des réactions d'ordre 1, La valeur de α et T à tout moment pourraient être obtenus à partir des courbes expérimentales de « ATG/ATD/DSC ».

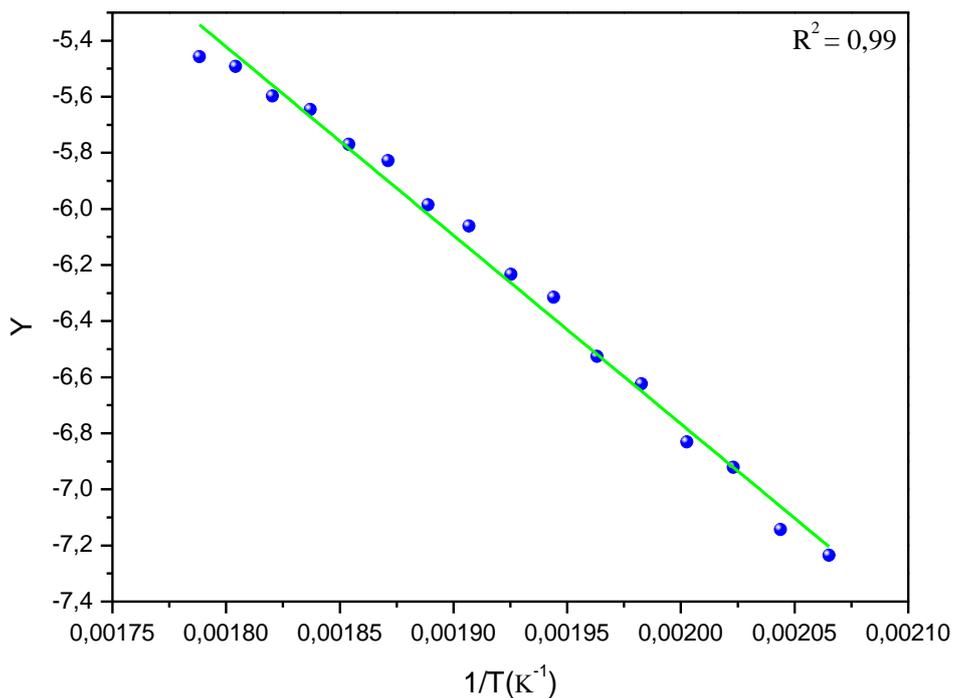


Figure VI.17a. Courbes du premier pic à 253,42 °C de la boue d'El Eulma.

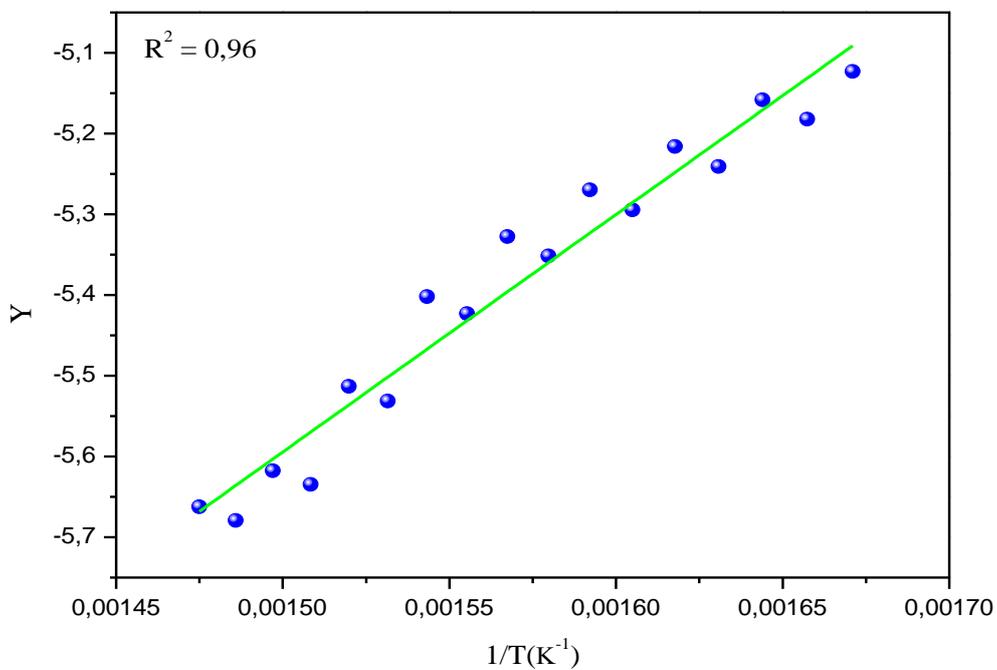


Figure VI.17b. Courbe du deuxième pic à 385,90 °C de la boue d'El Eulma.

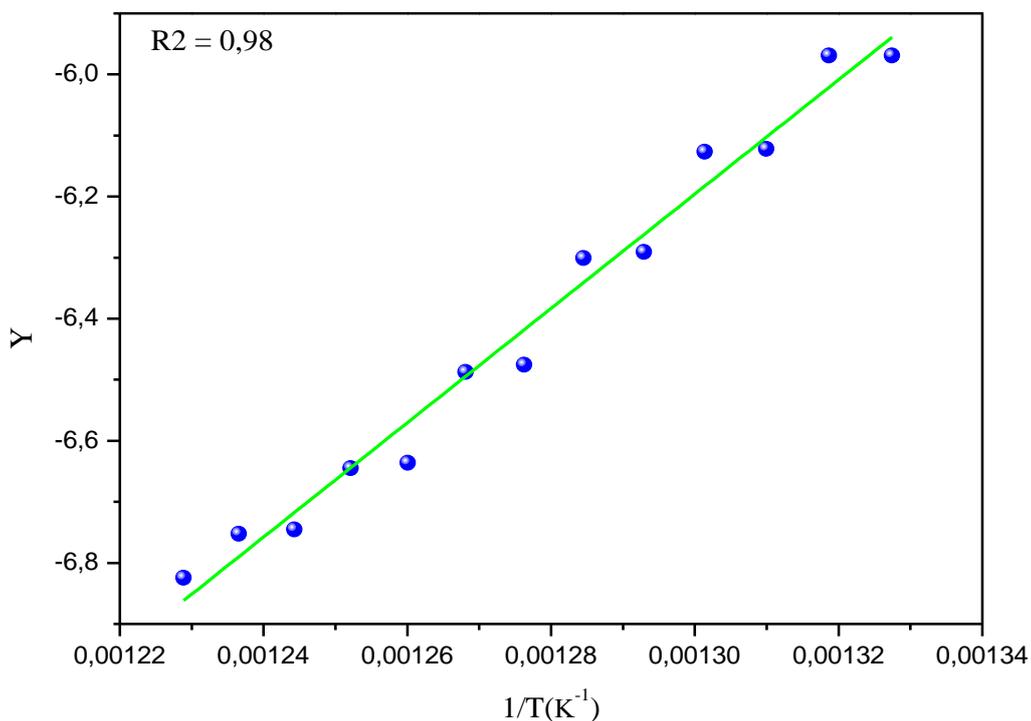


Figure VI.17b. Courbe du troisième pic à 525,88 °C de la boue d'El Eulma.

L'énergie d'activation apparente « E » et le facteur pré-exponentiel « A », pourrait être déterminé après les calculs nécessaires sachant que la vitesse de chauffage $\beta=10^\circ/\text{min}$. les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau IV-5.

Tableau IV.5. Les valeurs de l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la boue de Sétif.

PIC	Température (°C)	Ea ((Kj/mol))	A(min ⁻¹)	Le résidu (%)	R ²
1	253,42	251,95	9,27,10 ⁷	0,893	0,99
2	385,90	244,59	3,54,10 ⁷	0,634	0,96
3	525,88	233,51	9,41,10 ⁸	0,525	0,98

IV.2.7. pH

Les résultats du pH sont d'acide à neutre dans les températures comprises entre 200 °C et 400 °C, et basique dans l'intervalle de température de 500 °C à 1100 °C. L'augmentation du

caractère basique avec l'élévation de la température de calcination est due au développement de sites d'azote basique et à la formation d'oxydes métalliques à caractère basique. La présence de carbonates peut également contribuer à cette basicité [104, 105]. Les mesures du pH de la boue sans calcination et les boues calcinées sont reportées sur le Tableau IV.6.

Tableau IV.6. pH des boues sans recuit et calcinées.

T(°C)	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
pH	6,82	6,27	7,73	9,28	9,34	10,82	11,04	11,13	9,52	9,45

IV.3. Caractérisation et étude thermique de la boue de la station d'épuration d'El Rabta-Jijel

IV.3.1. La perte de masse

L'étude de la perte de masse des boues de la station de Jijel à différentes températures est représentée dans la figure IV.18. Dans l'intervalle de température ambiante à 500 °C, une grande perte remarquable de 42,46 % correspond à l'élimination de l'humidité, l'eau absorbées et structurale [87; 88]. De 500 °C à 800 °C, la perte continue avec un rythme plus faible, cette perte est attribuée à la combustion d'une faible quantité de la matière organique restante. Après on remarque que la perte arrive au maximum autour de 800 °C avec une valeur autour de 49 %.

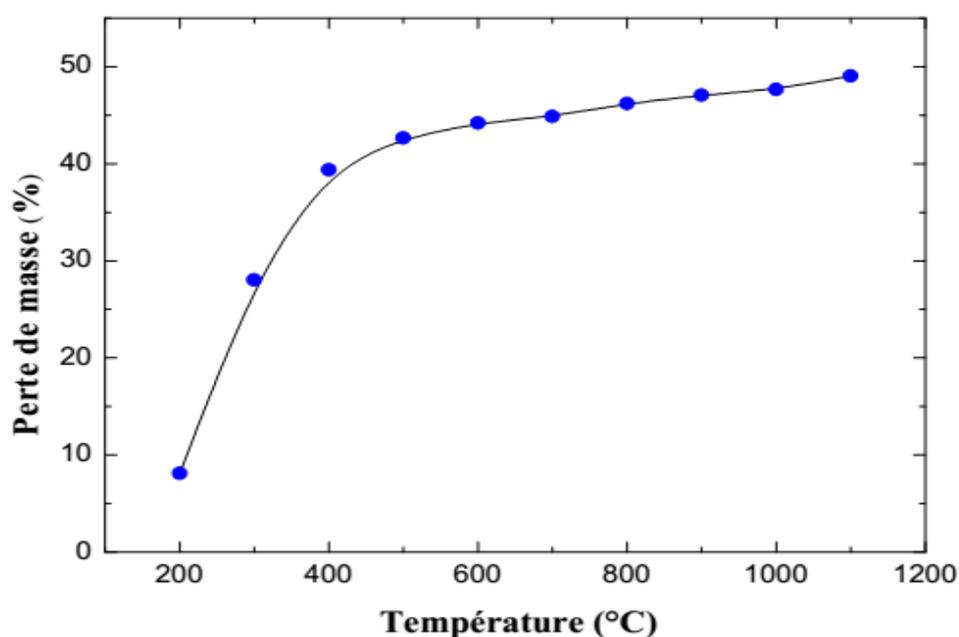


Figure IV.18. Evolution de la perte de masse en fonction de la température.

IV.3.2. Dosage des carbonates

Le tableau IV.7 rassemble les valeurs des teneurs en carbonates contenues dans les boues de la station de Jijel dans les différentes conditions de température et de pression. La figure IV.19 montre l'évolution de la teneur des carbonates en fonction de température.

Tableau IV.7. Teneur des carbonates en fonction de température.

Numéro d'échantillon	Température de calcination (°C)	La température (k)	Volume de CO ₂ dégagé (10 ³) L	La pression (atm)	Nombre de mole de CO ₂ , (10 ⁴) (mol/L)	La masse du CO ₃ ⁻ (g)	La masse en %
Calcaire	Pure	294	22.5	1,07146	0,1	0,1	100
2	200	294	7,3	1,07146	3,24	0,0324	22,9
3	300	294	11,2	1,07146	4,97	0,0497	26,8
4	400	294	12,3	1,07146	4,98	0,049	29,7
Calcaire	Pure	291	24,7	0,96607	0,1	0,1	100
5	500	291	10	0,96607	4,05	0,0405	21,1
6	600	291	11,2	0,96607	4,53	0,0453	18,3
7	700	291	6,8	0,96607	2,75	0,0275	16,1
Calcaire	Pure	293	24,7	0,97271	0,1	0,1	100
8	800	293	5,9	0,97271	2,965	0,0297	14,2
9	900	293	0	0,97271	0	0	0
10	1000	293	0	0,97271	0	0	0
11	1100	293	0	0,97271	0	0	0

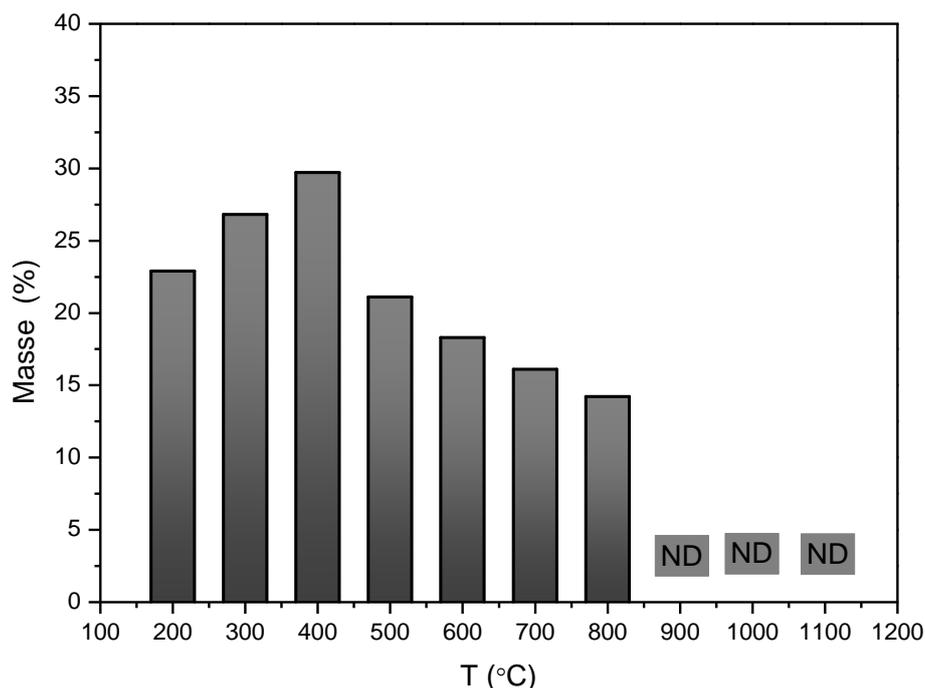


Figure IV.19. L'évolution de la teneur des carbonates en fonction de température.

Les pourcentages des carbonates dans les boues de Jijel varient de la même façon des carbonates existants dans la boue de la station d'épuration d'el Eulma. Les valeurs varient entre [0% et 29,9%]. Ces valeurs sont divisées aussi en trois intervalles, le premier intervalle révèle une augmentation en pourcentage [200°C-400°C] due à l'évaporation de l'eau existante dans les échantillons et la dégradation de la matière organique volatile. Le deuxième intervalle indique une diminution en pourcentage [500 °C – 800 °C] à cause du début de la décomposition des carbonates avec la dégradation de la matière organique qui arrive à son maximum à 800°C. Dans le troisième intervalle on remarque une disparition totale des carbonates [900 °C – 1100 °C] à cause de la décomposition et transformation totale des carbonates métalliques en oxydes [89].

IV.3.3. Analyse par fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X nous a permis de quantifier en pourcentage massique les principaux métaux existant dans les boues de la station de Jijel calcinées à différentes températures, l'analyse nous a confirmés la présence en pourcentage différent des éléments : Mg, Al, Fe, Si, Ca, P et k, Zn, Cu, Cr, Pb et Ni.

IV.3.3.1. Les principaux éléments présents

Les résultats d'analyse élémentaire par fluorescence X des boues calcinées des éléments présents en pourcentage important sont représentés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Pourcentage massique des éléments présent dans les boues traitées thermiquement.

	Ca	Si	Fe	Al	Mg
200°C	23,348	35,757	11,628	12,810	2,886
300°C	21,181	37,633	12,153	13,679	3,038
400°C	20,777	39,044	11,127	14,007	3,182
500°C	21,317	37,902	11,036	13,508	3,111
600°C	20,532	39,075	10,969	14,458	3,307
700°C	21,290	39,147	11,129	13,577	3,339
800°C	21,311	39,002	11,228	13,477	3,215
900°C	20,252	39,742	10,532	14,411	3,258
1000°C	21,684	39,127	11,119	14,509	3,303
1100°C	21,311	41,013	12,117	12,866	2,578

La présence des mêmes éléments de la boue d'El Eulma en pourcentage élevé tel que Ca, Si, Fe, Al et Mg est tout à fait normale à cause que les eaux traitées venues à travers les vallées porte avec eux une quantité importante des argiles, dont les éléments trouvé sont les principaux composant de ces derniers. La figure IV.20 montre l'évolution du pourcentage de ces éléments en fonction de la température.

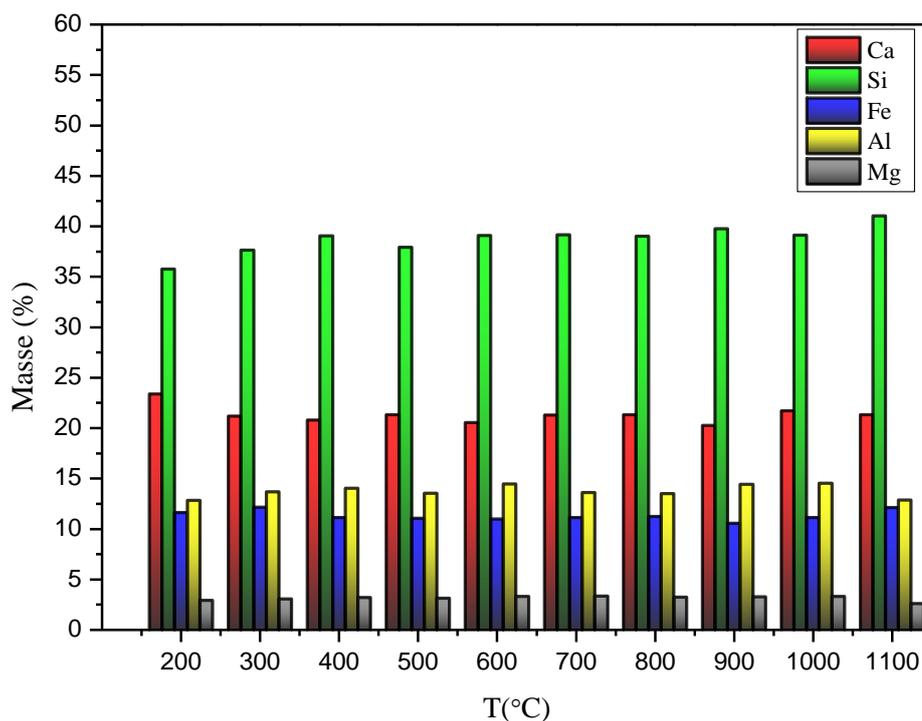


Figure IV.20. Evolution de taux des éléments en fonction de température.

A partir de cette figure on remarque que les pourcentages des différents métaux ne changent que légèrement et donc on peut constater que la plus grande quantité de ces métaux sont dans une forme minérale stable soit amorphe ou cristalline.

IV.3.3.2. Les éléments traces métalliques (ETM)

Le tableau IV.9 montre l'évolution des pourcentages des ETM en fonction de la température des boues et les cendres des boues de la station de Jijel. On peut considérer l'absence du cadmium (Cd) et de mercure (Hg) comme un bon signe pour la qualité des boues et des cendres obtenues après le traitement thermique. Les éléments : cuivre, le zinc, Plomb et le Nickel sont présent en pourcentage qui ne dépasse pas les normes, par contre la concentration du Chrome (Cr) est très élevé et elle dépasse les normes. Ces boues sont contaminées.

Tableau IV.9. Pourcentages des ETM en fonction de la température.

	Cr (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
200 °C	0,353	0,057	0,011	0,048	0,288
300 °C	0,418	0,052	0,012	0,043	0,244
400 °C	0,368	0,047	0,009	0,041	0,221
500 °C	0,380	0,046	0,010	0,040	0,218
600 °C	0,375	0,046	0,009	0,038	0,211
700 °C	0,459	0,044	0,013	0,037	0,205
800 °C	0,431	0,044	0,010	0,035	0,204
900 °C	0,371	0,044	0,010	0,018	0,169
1000 °C	0,389	0,046	0,010	0,004	0,024
1100 °C	0,460	0,052	0,013	0,006	0,018

La figureIV.17 représente la variation de la teneur des ETM dans les boues cendres des boues récupérées après leurs traitements thermiques, les résultats montrent que la teneur du cuivre diminue légèrement et progressivement dans l'intervalle de température de 200 °C à1100 °C, la teneur des deux métaux Chrome (Cr) et Nickel (Ni) est presque stable jusqu'à la température maximal, par contre la concentration du Zinc (Zn)et du Plomb (Pb) diminue fortement en augmentant la température, il perte 91 %, 98 % et 91 % de sa masse initial dans la température maximal les facteurs qui contrôle la variation de la concentration des ETM sont, la volatilisation des métaux et des complexes organométalliques, ainsi que les transitions de phase lors de la calcination.[90].

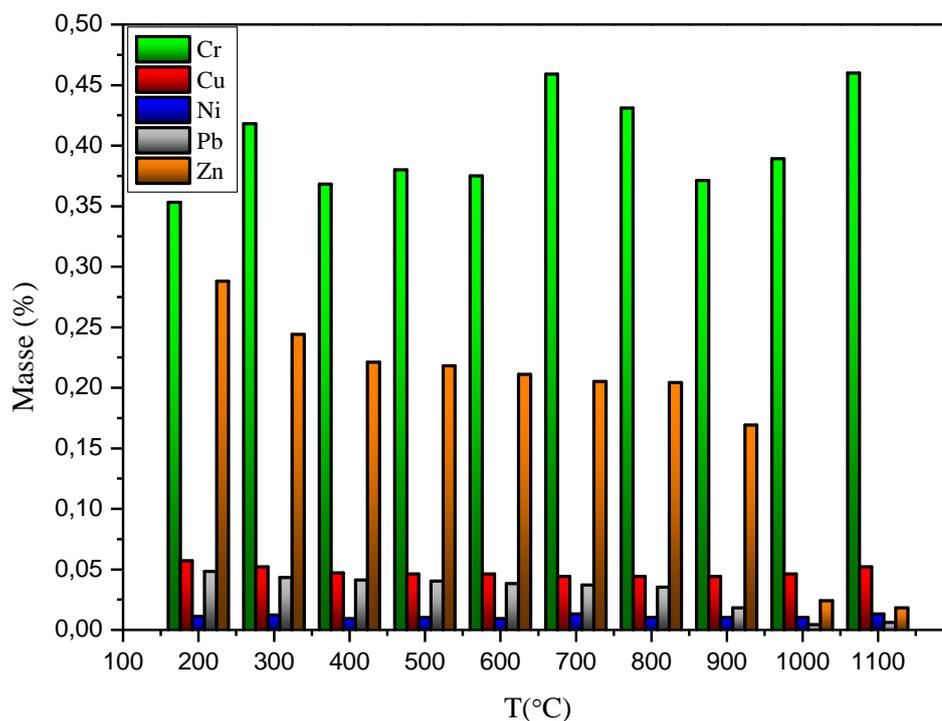


Figure IV.21. Evolution de taux des éléments en fonction de température.

Nous représentons la variation de la teneur des ETM en mg/Kg sur la figure IV.22. On remarque que la teneur des ETM change différemment l'un de l'autre, le Zinc (Zn) et le Plomb (Pb) diminuent légèrement et progressivement jusqu'à 900 °C, au-delà de cette température une chute remarquable dans les concentrations de ces deux éléments, le Zinc (Zn) passe entre 900 °C et 1000 °C de 1690 mg/Kg à 240 mg/Kg et le Plomb (Pb) dans les mêmes températures de 480 mg/Kg à 40 mg/Kg. La teneur en Cuivre (Cu) diminue légèrement jusqu'à 900°C et ré-augmente aussi légèrement à 1000°C et 1100°C, la concentration du Chrome (Cr) évolue de façon irrégulière, leur concentration arrive à son maximum à 700°C et 1100°C avec des valeurs de 4590 mg/Kg et 4600 mg/Kg respectivement, pour le Nickel on peut dire qu'il reste stable au cours de traitement thermique avec une teneur qui varie entre 90-130 mg/g.

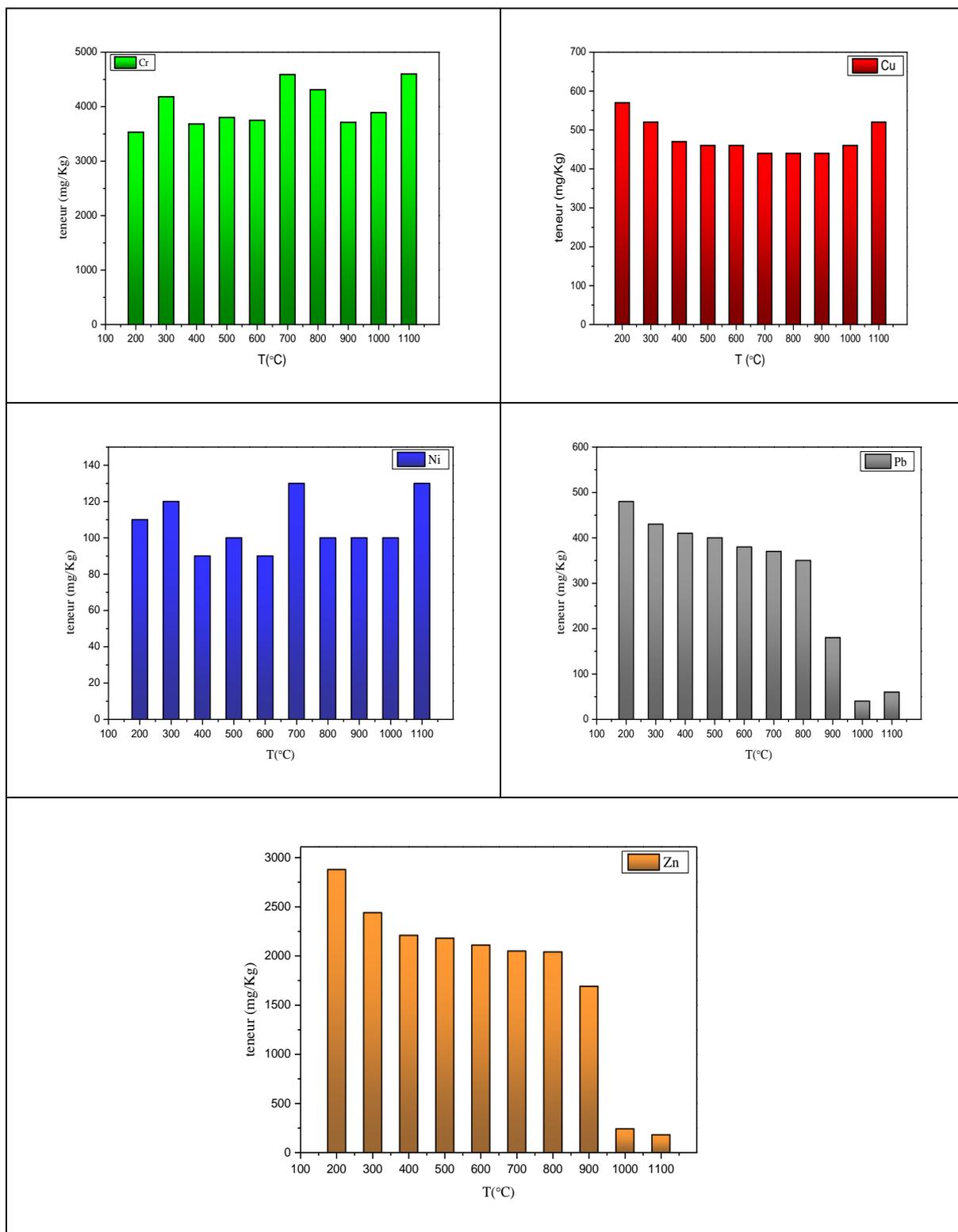


Figure IV.22. Evolution détaillé des taux des ETM en fonction de température.

IV.3.3.3. Les éléments nutritifs (phosphore et potassium)

Parlons de La qualité des boues, il est très important d'évalué le taux du phosphore (P) et de du potassium (K) à cause de leurs importances dans l'épandage agriculture, la figure IV.23 montre l'évolution de ces deux éléments en fonction de température. L'augmentation de la teneur est toujours du a la dégradation de la matière organique et l'évaporation d'autres éléments.

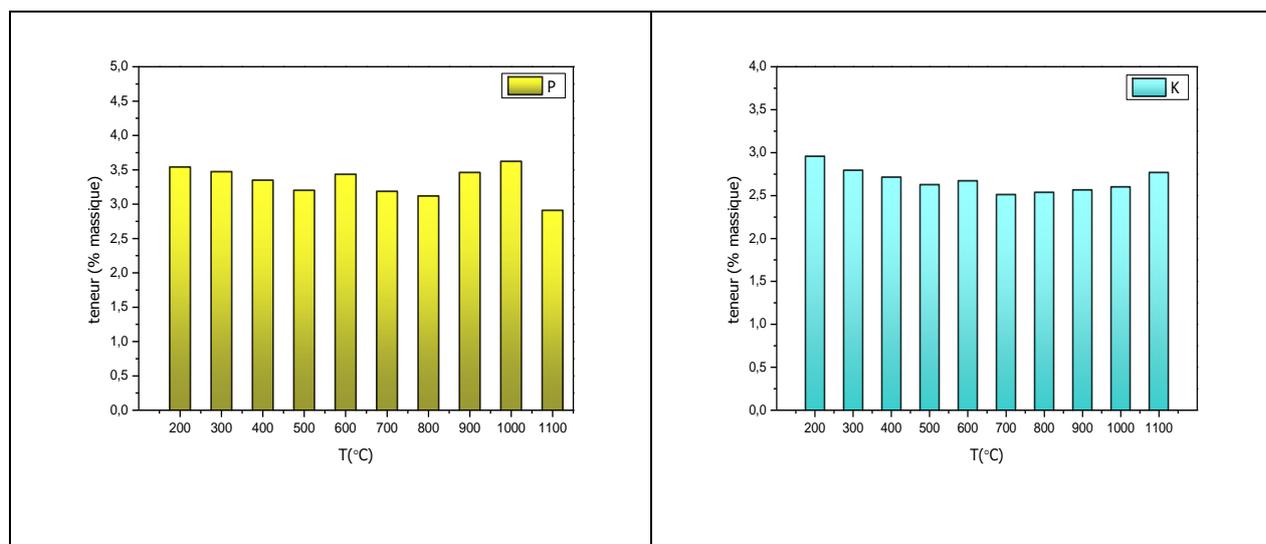


Figure IV.23. Evolution du P et K en fonction de température.

L'analyse des résultats du phosphore montrent qu'il y a une augmentation de pourcentage à 300 °C et, et après cette température la teneur reste quasi-constante dans l'intervalle de 300 à 700 °C, et dans le dernier intervalle de 800 °C à 1100 °C la teneur ré-augmente. La maintenance de quantité du phosphore par les boues lors de traitement thermique est dû à La stabilité des phosphates (PO_4) métalliques à haute température [91]. et presque de la même façon évolue le potassium diminue progressivement en fonction de la température à l'exception de 600 °C qui peut être attribué à l'évaporation d'une quantité importante de la matière organique et autres matières volatils, et après, la teneur est pratiquement stable jusqu'à la température maximale [92, 93].

IV.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des données extraites des diagrammes de diffraction des boues calcinée de la station d'épuration de Jijel (figure IV.24) montre principalement l'existence des trois phases cristallines $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 Quartz et $CaCO_3$ dans l'intervalle de températures de 200°C à 700°C, au-delà de 700°C des transformations des phases fait apparaître deux nouvelles phases de Al_2O_3

cubique, SiO₂ tridymite, la décomposition de CaCO₃ aussi donne une nouvelle phase de CaO
 Le tableau IV.10 montres les pics caractéristiques de ces phases cristallines avec leurs numéros extraits à partir de la base des données PDF2.

Tableau IV.10. Les pics caractéristiques des phases avec leurs modèles existants dans la base des données PDF2.

Composée	Pics caractéristiques (2θ °)				
α-Al₂O₃ 01-082-1467	25,6	35,3	43,3	67,9	68,2
SiO₂ (Quartz) 00-002-0458	20,8	26,7	36,7	39,6	50,4
CaCO₃ 01-085-1108	29,5	43,4	47,6	48,6	57,5
CaO 01-082-1691	31,4	54,1	-	-	-
SiO₂ (Tridymite) 01-0750638	21,7	22,1	29,9	35,9	-
Al₂O₃ (Cubique) 01-082-2424	31,3	36,9	59,3	64,2	-

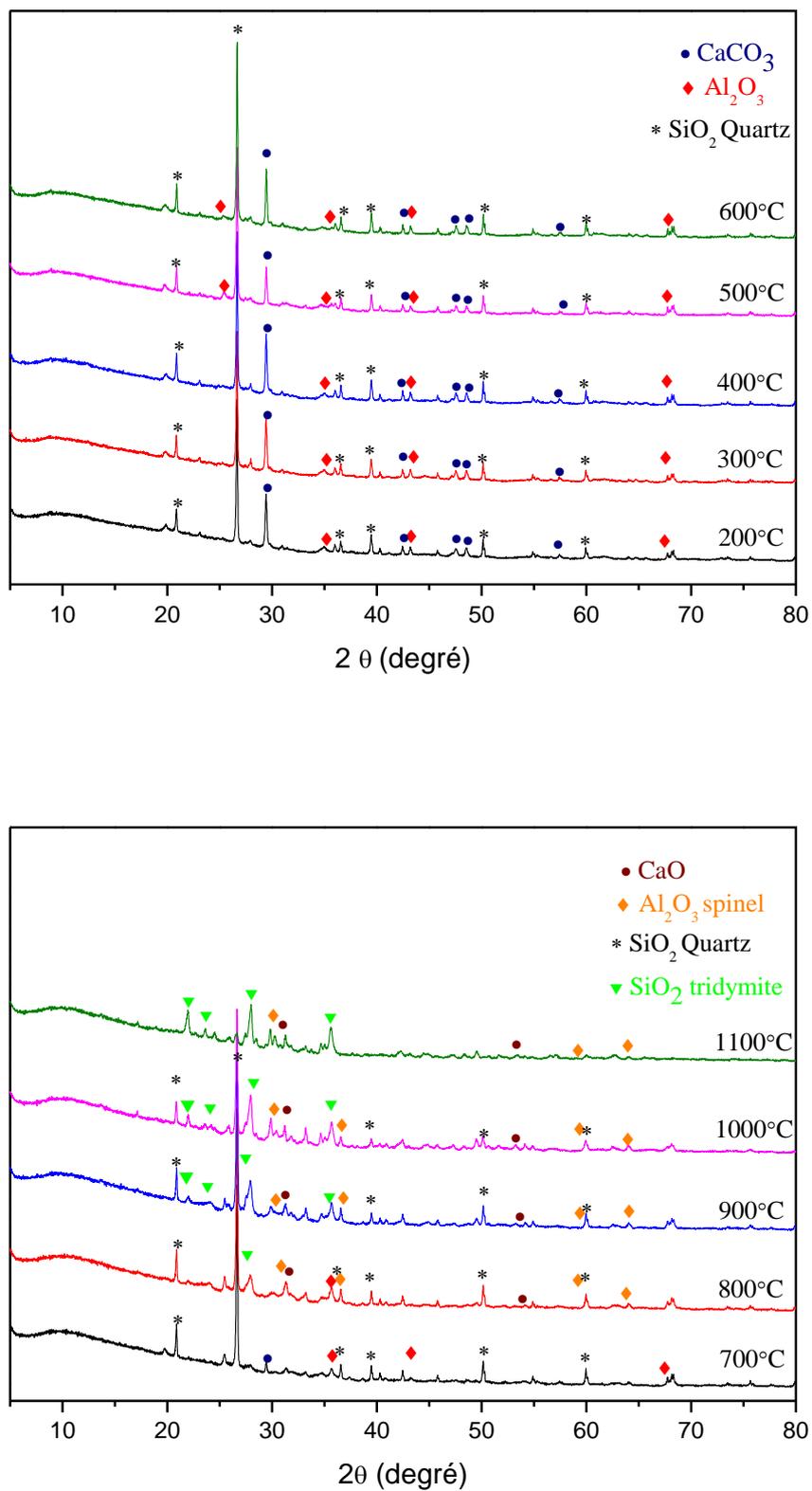


Figure IV.24. Les Spectre de diffraction des rayons X des boues calcinées de la station de Jijel.

- **L'oxyde d'aluminium**

L'analyse des données de diffraction des rayons X indiquent que l'aluminium existe sous forme d'oxyde dans les boues calcinées de la station d'épuration de Jijel, la comparaison des données avec la base des données PDF2 nous a conduit à distinguer que deux principales formes des phases cristallines de Al_2O_3 existent dans les boues calcinées, la première au-dessous de 700 °C qui possède une structure rhomboédrique R-3C connaît sous le nom de $\alpha-Al_2O_3$ caractérisé par les pics à $2\theta = 25,6^\circ, 35,3^\circ, 43,3^\circ, 67,9^\circ$ et $68,2^\circ$ comme indiqué dans la figure IV-18, à partir de 800 °C commence la disparition de ces pics accompagné avec l'apparition des nouveaux pics à $2\theta = 31,3^\circ, 36,9^\circ, 59,3^\circ$ et $64,2^\circ$ indiquant une transition de phase de $\alpha-Al_2O_3$ à une nouvelle solution solide de $MgAl_2O_4$ qui possède une structure cubique connaît sous le nom de spinelle [94, 95]. (Figure IV-25).

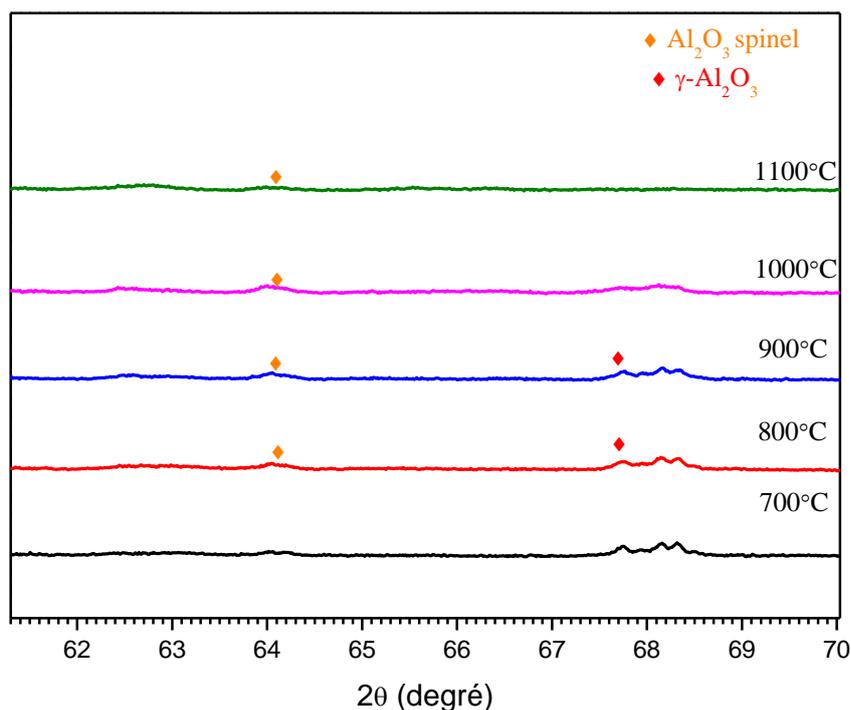


Figure IV.25. La transition de phase d' Al_2O_3 .

- **Le carbonate de calcium**

L'analyse des résultats de la diffraction des rayons X des boues calcinées de la station d'épuration de Jijel confirme que le calcium contenue dans ces boues calcinées est sous sa

forme de carbonate qui se transforme à haute température en oxyde de calcium. Cette transformation commence au tour de 700 °C ou il se transforme progressivement en CaO, confirmé par l'apparition des deux principaux pics à 800 °C dans les positions $2\theta=31,4^\circ$ et $54,1^\circ$ au même temps avec la disparition des pics de CaCO_3 des positions $2\theta= 29,5^\circ, 43,4^\circ, 47,6^\circ, 48,6^\circ$ et $57,5^\circ$, la figure IV-26 montre cette transformation dans la position 2θ entre 29° et 33° , le CaO reste stable jusqu'à la température maximale 1100 °C [97].

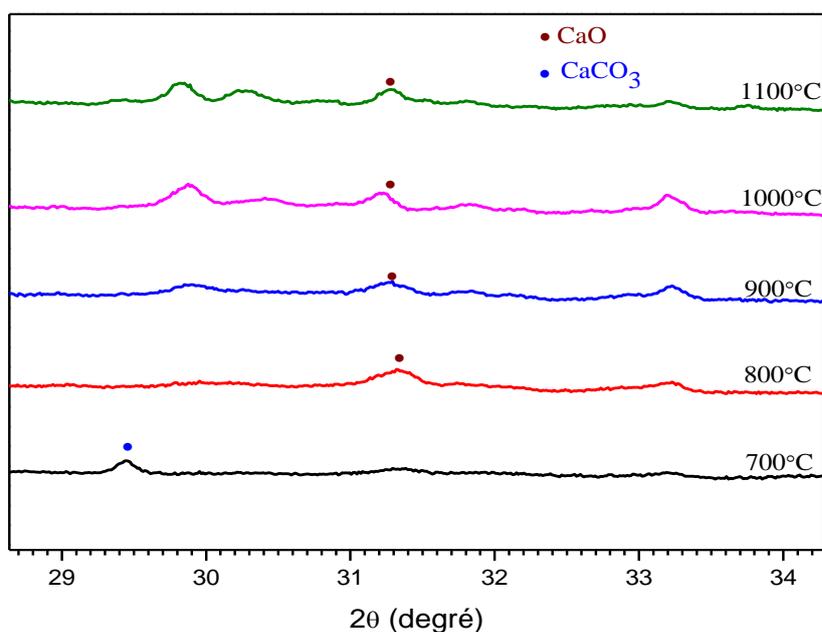


Figure IV.26. La décomposition de CaCO_3 .

- **Le dioxyde de silicium**

L'analyse des données de diffraction des rayons X indiquent que le silicium existe sous forme d'oxyde dans les boues calcinées de la station d'épuration de Jijel, la comparaison des données avec la base des données PDF2 nous a conduit à distinguer que le SiO_2 existe principalement sous deux formes cristallines dans les boues calcinées, la forme quartz dans les boues calcinée de 200 °C à 800 °C, cette phases est confirmé par la présence des pics dans les positions $2\theta = 20,8^\circ, 26,7^\circ, 36,7^\circ, 39,6^\circ$ et $50,4^\circ$, et à partir de 900°C une apparition des nouveaux pics a $2\theta = 21,7^\circ, 22,2^\circ, 29,9^\circ$ et $35,9^\circ$ attribuer a la forme tridymite de SiO_2 se qui confirme les résultats obtenue dans la littérature qui indiquent que la transformation du quartz en tridymite commence au tours de 870 °C [98, 99] (Figure IV-27).

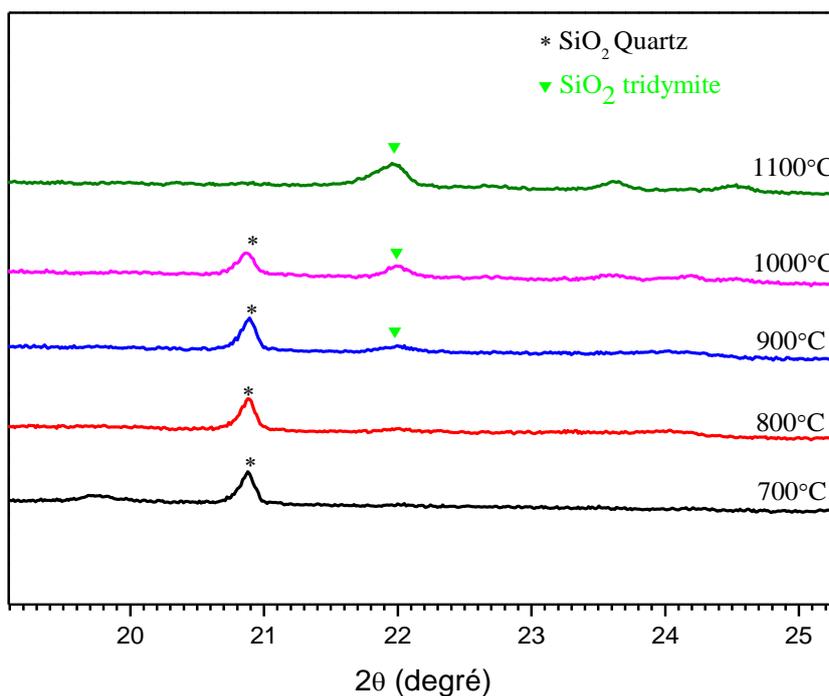


Figure IV.27. La transformation de SiO₂.

IV.3.5. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC)

Une étude thermique a été effectuée ATG, ATD, DSC sur la boue de la station d'épuration de Jijel. Cette étude nous a permis de mieux comprendre les transformations physiques et chimiques présents dans la boue. Les expériences ayant commencées à une température de 30°C, pour une vitesse de montée en température à 10 °C/min.

IV.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique thermique différentielle (ATG) de la boue de la station d'épurations de Jijel est représenté sur la figure IV-28. Les résultats montrent qu'à partir de la température ambiante à 240° C, une perte de masse de 7,69% observée, lié à l'évaporation de l'humidité restante et les composés volatils très légers. Entre 240 ° C et 720 ° C, la perte dans la masse était d'environ 24,54 % qui peut être lié à la décomposition de la matière organique [100]. Une fois que la température était supérieure à 720 ° C, la perte de masse diminue, c'est la fin de la décomposition thermique de toute la matière organique contenant dans la boue. La troisième perte avec une valeur de 14,77% est due à la décomposition des carbonates accompagnés avec dégagement du CO₂ [101, 102].

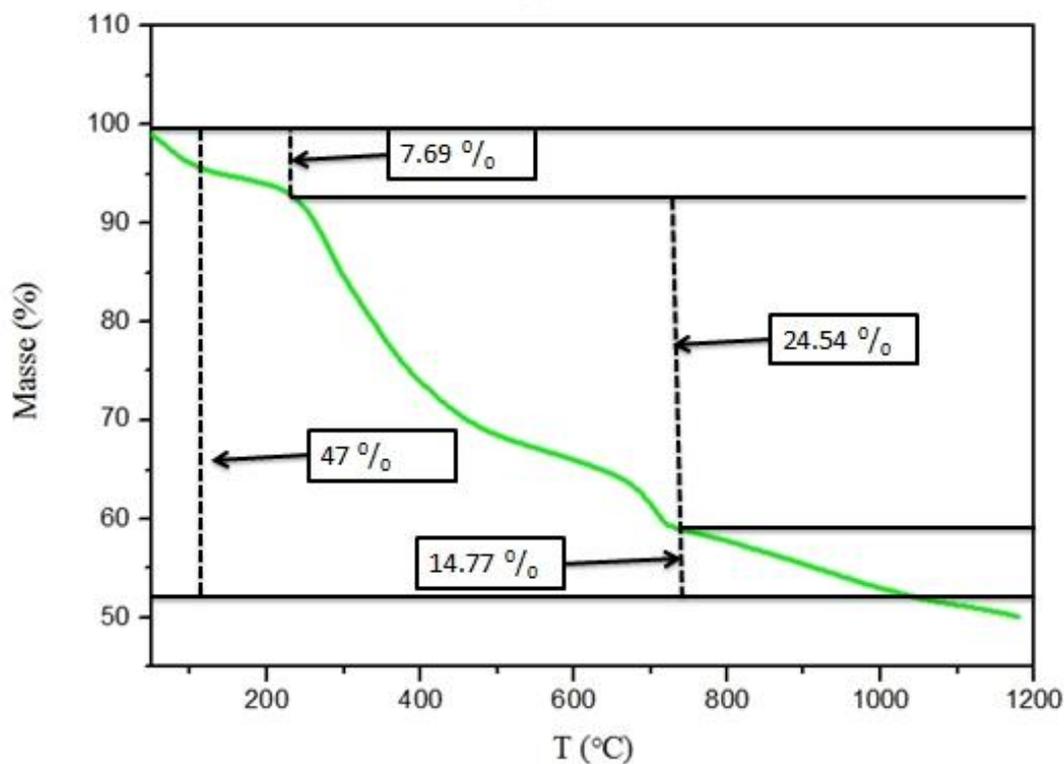


Figure VI.28, La Courbe ATG.

IV.3.5.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

À partir de la courbe DSC (Figure VI.29), un pic apparu entre 50°C et 240°C correspond à la première perte de masse de 7,69%, avec une enthalpie de 176,04 J/g due, la deuxième perte de masse de 24,54% dans la région de 240 °C à 720 °C est accompagnée avec pic important en terme d'énergie dégagé avec une enthalpie de 1333,8 J/g, cela pourrait être attribué à la décomposition de la matière organique existante dans la boue. Un petit pic remarquable observé entre 700 °C et 770 °C avec une valeur d'enthalpie de 24,48 J/g, la dernière perte de masse de 14,77% sur un large domaine allant de 770 °C à 1100 °C.

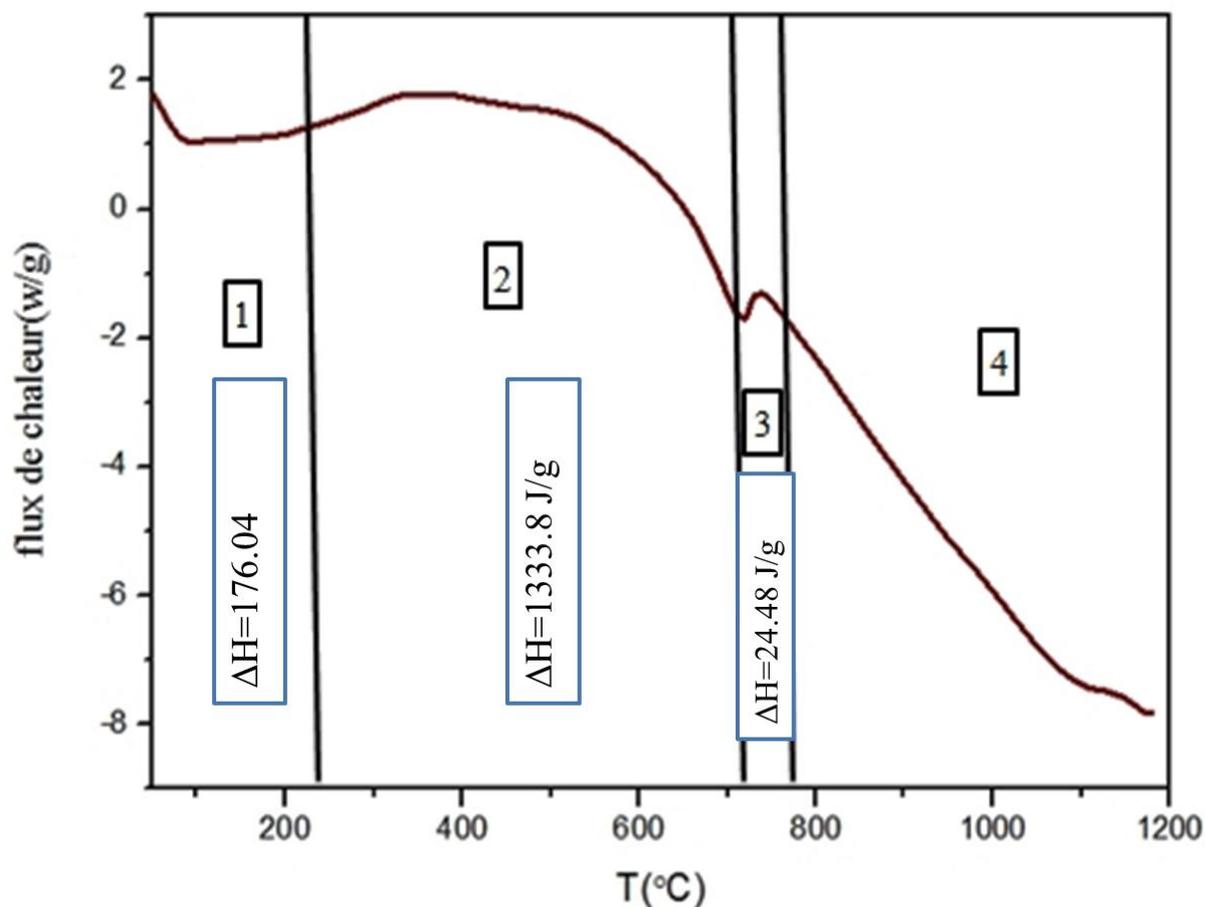


Figure VI.29. La courbe DSC.

IV.3.5.3. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les résultats de la courbe ATD (figure VI.30) sont compatibles avec les résultats obtenus auparavant par les courbes ATG et DSC comme illustré dans la figure VI.31. Un premier pic endothermique entre [50 °C – 230 °C] correspondant à la perte de masse de 7,69% trouvé à partir de la courbe ATG qui confirme que dans cet intervalle il y a une décomposition et fusion de la matière organique ainsi que l'évaporation de l'eau. Le deuxième pic exothermique entre [230°C -700°C] attribué à la perte de 24,54%, dans cette région c'est le début de l'oxydation de la matière organique et les transitions de phase. Un troisième pic endothermique entre [700 °C -770 °C] due à la décomposition des carbonates existant dans la boue, le dernier pic endothermique due probablement à l'évaporation de certains éléments ainsi que les transitions de phase des composées minérales [103].

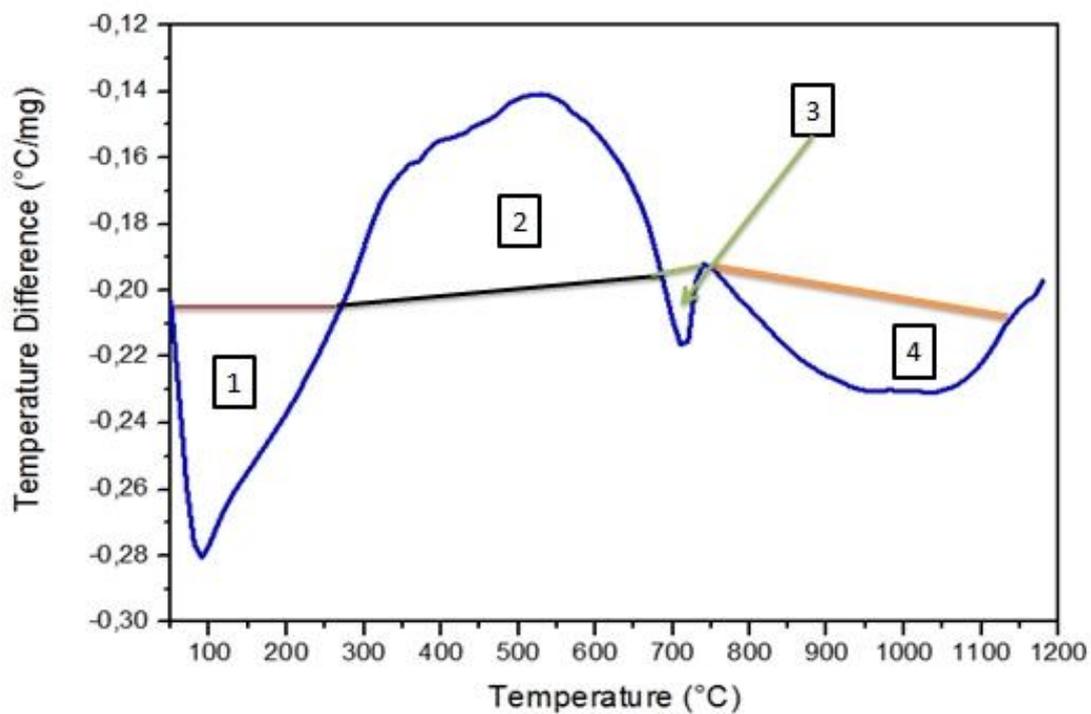


Figure VI.30. La Courbe ATD.

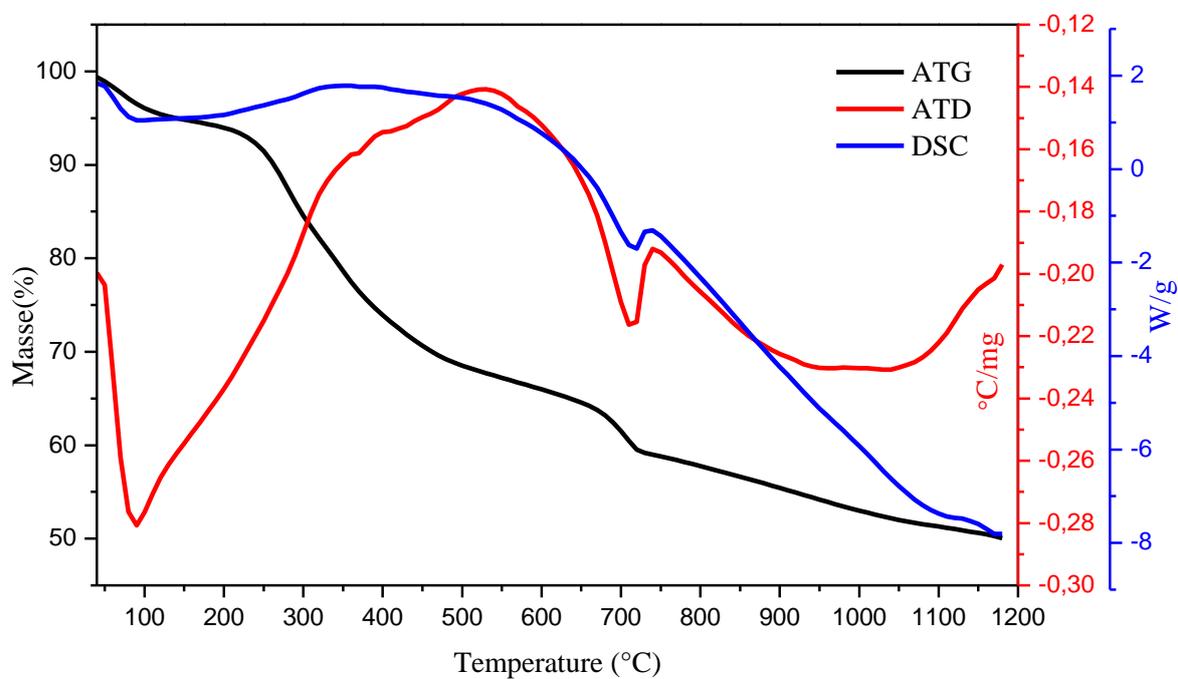


Figure VI.31. Les Courbes ATG, DSC, ATD.

IV.3.6. Les paramètres cinétiques

L'énergie d'activation et les facteurs pré-exponentiels de l'analyse non isotherme de la combustion des boues d'épuration peuvent être calculés à partir des courbes de $\ln \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{(T_{i+1} - T_i) * (1 - \alpha)^n}$ en fonction de $1/T_i$ pour diverses intervalles de température dans le domaine de la combustion entre 200 °C et 600 °C. Après l'interpolation et l'extraction des données de la déconvolution des pics (figure VI.32).

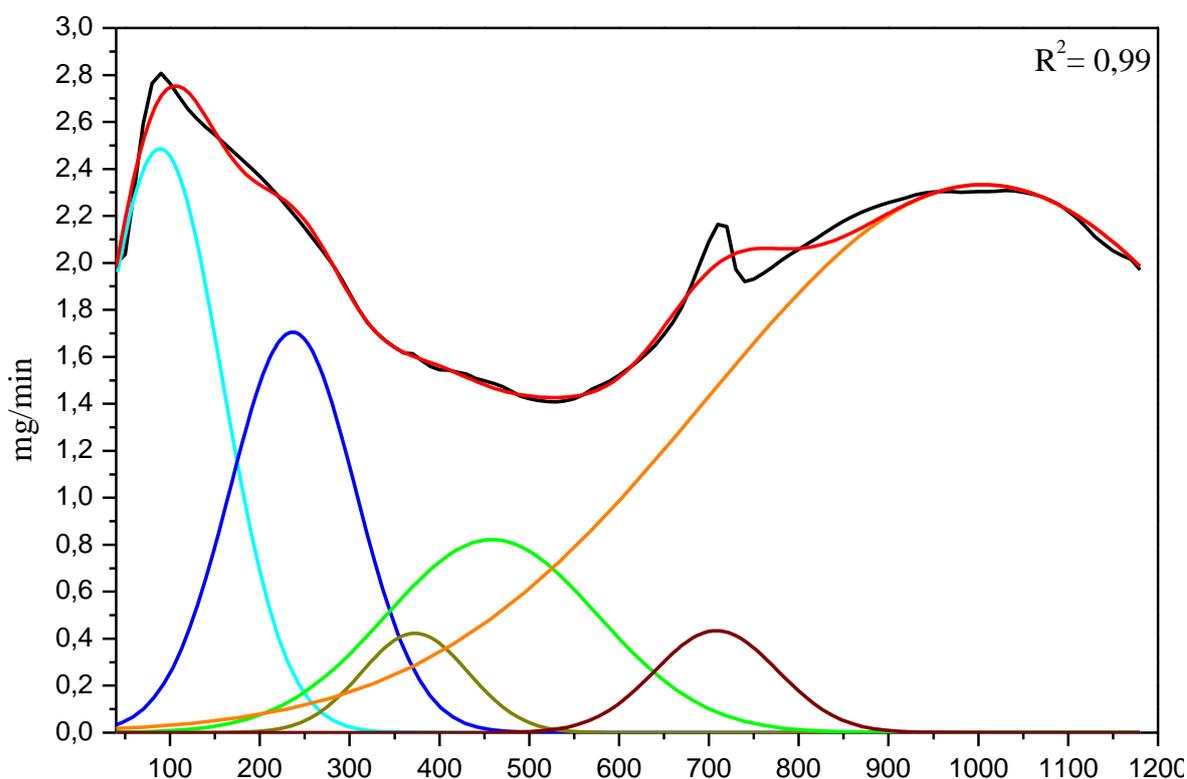


Figure VI.32. Déconvolution de la courbe ATD.

Les courbes doivent être des lignes droite dont la pente représente la valeur de « $-E / R$ » et l'ordonnée à l'origine la valeur « $\ln(A/\beta)$ » (Figure VI.33 (a-c)). La déconvolution du signal des pics de la combustion permet d'avoir des réactions d'ordre 1, La valeur de α et T à tout moment pourraient être obtenus à partir des courbes expérimentales de « ATG/ATD/DSC ».

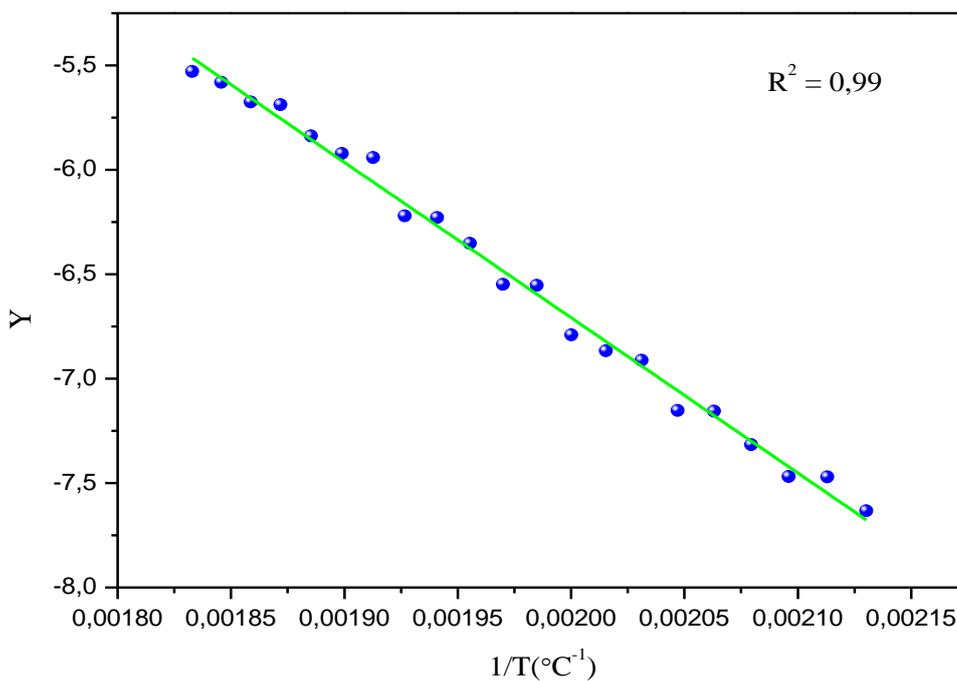


Figure VI.33a. Courbes du premier pic à $236,66^{\circ}\text{C}$ de la boue de Jijel.

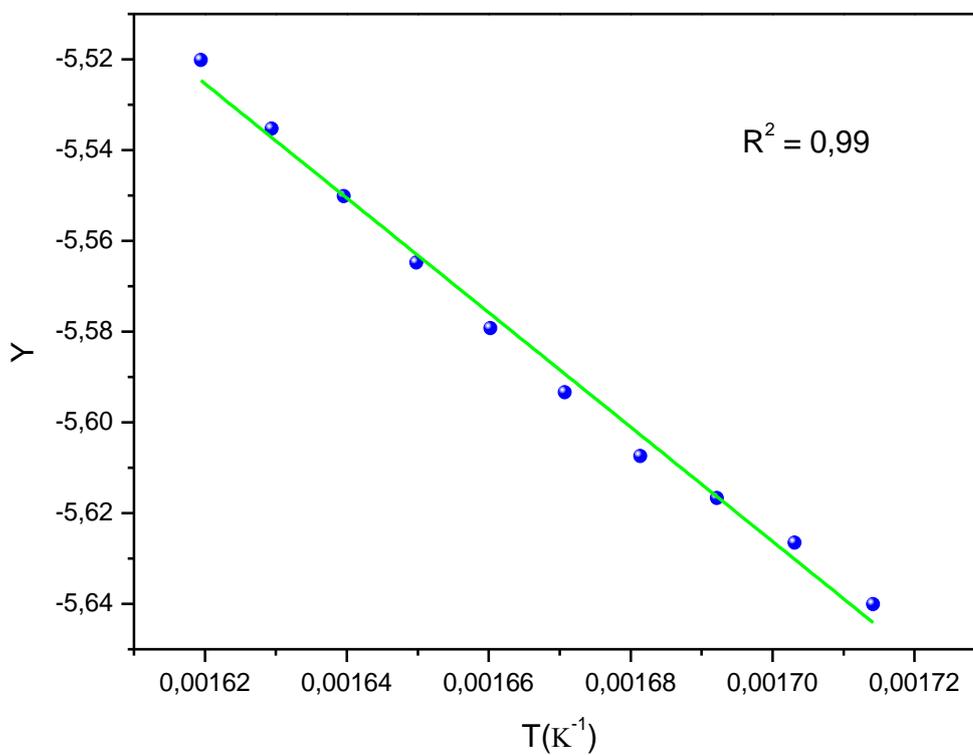


Figure VI.33b. Courbes du deuxième pic à $329,99^{\circ}\text{C}$ de la boue de Jijel.

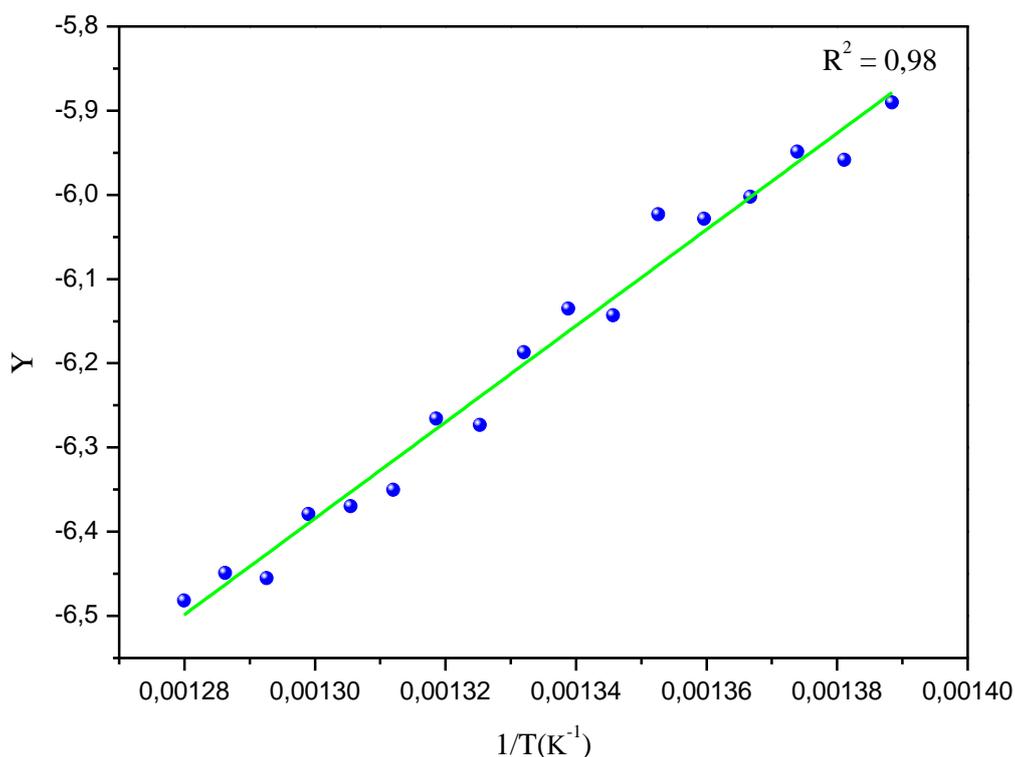


Figure VI.33c. Courbes du troisième pic à 472,50 °C de la boue de Jijel.

L'énergie d'activation « E » et le facteur pré-exponentiel « A », pourrait être déterminé après les calculs nécessaires sachant que la vitesse de chauffage $\beta=10^\circ/\text{min}$. les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau IV-11.

Tableau IV.11. Les valeurs de l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la boue de Sétif.

pics	T_{\max}	Energie (KJ/mol)	Facteur pré-exponentiel (min^{-1})	Les résidus (%)
1	236,66	247,42	$6,65 * 10^6$	93,67
2	329,12	93,98	$2,21 * 10^7$	84,06
3	472,50	285,23	$1,08 * 10^6$	68,22

IV.3.7. pH

Les résultats du pH de la boue de Jijel sont similaires à ceux obtenue dans la boue de Sétif, ils sont d'acide à neutre dans les températures comprises entre 200 °C et 400 °C, et basique dans l'intervalle de température de 500 °C à 1100 °C [104, 105]. Les mesures du pH des boues calcinées sont reportées sur le tableau IV.12.

Tableau IV.12. pH des boues sans recuit et calcinées.

T(°C)	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
PH	7,58	7,59	7,66	8,01	9,22	11,43	10,01	8,61	8,50	8,48

IV.4. Comparaison et discussion des analyses des deux boues

La caractérisation des deux boues calcinées dans différentes températures allant de 200°C à 1100 °C issues des deux stations d'épurations de Sétif et Jijel a été effectuée par FX, DRX, ATG, ATD et DSC, des mesures de la perte de masse, le taux des carbonates le pH ont été réalisées aussi, les paramètres cinétiques non isotherme et l'enthalpie ont été calculés.

IV.4.1. Analyses de Fluorescence X (FX)

L'analyse par fluorescence X des deux boues de Sétif et Jijel indiquent la présence en pourcentage important des éléments: Mg, Al, Fe, Si, Ca, P et K, et en faible pourcentage les éléments traces métalliques (ETM) : Zn, Cu, Cr, Pb et Ni. La présence de certains éléments dans les deux boues en pourcentage élevé tel que Ca, Si, Fe, Al et Mg est tout à fait normale à cause que les eaux traitées venues à travers les vallées porte avec eux une quantité importante des argiles dont les éléments trouvés sont les principaux composants de ces derniers. L'étude des teneurs de ces éléments en fonction de température nous a conduits à constater que la plus grande quantité de ces métaux sont dans une forme minérale stable soit amorphe ou cristalline.

La présence des ETM en pourcentage qui dépasse les normes peut causer des problèmes environnementaux, l'évolution de la concentration de ces éléments entre 200 °C et 300 °C peut nous informer sur leurs nature d'existence minérale ou liée à des molécules organiques volatils. Le Chrome (Cr) diminue à 300 °C dans la boue de Sétif de 3600 mg/Kg à 3070 mg/Kg ce qui fait qu'une partie du Chrome est liée à des molécules organiques volatils et 3530 mg/Kg à 4180 mg/Kg, par contre les analyses de la boue de Jijel montre que la concentration en chrome augmente de 3530 mg/Kg à 4180 mg/Kg est donc on peut conclure que la plus part du chrome dans la boue de Jijel est minérale. Les autres ETM diminuent en faible pourcentage dans les deux boues de Sétif et Jijel, le Cuivre de 1670 mg/Kg à 1450 et de 570 mg/Kg à 520 mg/Kg, le Pb de 730 mg/Kg à 660 mg/Kg, le Zinc de 5260 mg/Kg à 4620 mg/Kg et de 288 mg/Kg à 244 mg/Kg respectivement.

L'évolution des ETM dans les deux boues en fonction de la température montre que la teneur de certains éléments reste presque stable en termes de concentration tel que le Chrome, le Nickel et le cuivre, par contre, une diminution légère et progressive au cours de la calcination des deux autres éléments : le Plomb et le Zinc jusqu'à 800°C et au-delà de cette température, une perte remarquable dans la concentration de ces éléments jusqu'à la température maximale.

Les paramètres physico chimiques de vaporisation des composées des métaux lourds sont bien connus. La présence de ces métaux dans des matrices qui renferment des fractions organiques et inorganiques leur permet une vaporisation a des températures inferieurs. La température de fusion du plomb par exemple est de 327°C, celle d'ébullition est autour de 1750 °C. Cependant, certaines formes chimiques du plomb peuvent être présentes dans l'air à l'état de vapeur dans les conditions normales de température et de pression [106 - 107]. La présence du plomb dans l'air est essentiellement sous forme d'aérosols, $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Nous avons remarqué dans notre étude de calcination des boues que les pourcentages des métaux contenus dans les boues varient légèrement en fonction de température. Ceci est probablement due à la présence d'une fraction organique dans la boue responsable de la formation de complexes volatils avec ces métaux. L'irrégularité dans l'évolution du pourcentage en fonction de la température est due à la présence d'un grand nombre de métaux. La volatilisation d'un métal diminue leur concentration et augmente la concentration des autres métaux.

IV.4.2. Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons caractérisé les boues calcinées des deux stations d'épurations pour identifier les phases cristallisées et leurs évolutions en fonction de température. L'analyse des données obtenue à partir des spectres de diffraction des deux boues montres l'existence de trois phases cristallines : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui existe au-dessous de 700 °C sous forme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et à partir de 800 °C commence il commence à se transformer a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Le carbonate de calcium (CaCO_3) qui se décompose et se transforme en CaO à partir de 700 °C, ce dernier reste stable jusqu'à la température maximale 1100 °C. L'oxyde de silicium (SiO_2) qui est présent sous forme de quartz jusqu'à 800°C et se transforme en tridymite jusqu'à la température maximale. Les métaux lourds sont difficile a interprétés à partir des diagrammes de diffraction non seulement leurs présences en faible concentration mais aussi une partie de ces métaux est amorphe.

IV.4.3. La perte de masse

La détermination de la perte de masse en fonction de température nous informe sur deux paramètres importants, la teneur en matière organique à 500 °C, et le pourcentage des résidus après l'incinération à la température maximale [108]. Les résultats de la perte de masse obtenue lors de la calcination des deux boues de Sétif et Jijel montrent que les deux boues sont plus riches en matière organique, à 500 °C, la perte de masse dans les boues de Sétif et Jijel était de

58,6 % et 42,4 % respectivement, cette richesse en matière organique est très importante en termes de l'exploitation énergétique, plus qu'elles sont riches plus qu'on peut récupérer l'énergie [109], plusieurs recherches ont confirmées que différentes techniques existent pour produire l'énergie les dernières recherches se concentrent de plus en plus sur la récupération de l'énergie des boues sous forme de chaleur (vapeur) ou d'électricité [108].

IV.4.4. Les mesures pH

Le pH est un paramètre essentiel dont dépend la mobilité des métaux lourds dans la phase minérale. En effet les métaux lourds sont mieux retenus dans un pH élevé [111]. Les mesures du pH des deux boues calcinées issues des deux stations d'épurations de Sétif et Jijel sont similaires, les valeurs évoluent de neutre à basique en fonction de température, la calcination des boues conduit à la décomposition de la matière organique et la concentration des minéraux dans les boues, ce qui explique l'accroissement du caractère basique température au-delà de 500 °C.

IV.4.5. Le taux des carbonates

La détermination du pourcentage des carbonates dans les boues est importante, les carbonates sont l'un des paramètres responsables du pouvoir tampon dans les boues. Les mesures de l'évolution du pourcentage des carbonates en fonction de température indiquent que les boues et les cendres des boues de la station de Sétif sont plus riches en carbonates que les boues de la station de Jijel, l'évolution du taux de carbonate dans les deux boues est identique, on a observé une augmentation en pourcentage des carbonates jusqu'à 500 °C due à l'évaporation de l'eau existante dans les échantillons et la dégradation de la matière organique volatile, et de 500 °C à 800 °C le taux des carbonates commence à diminuer à cause du début de la décomposition du CaCO_3 , et au-delà de 800 °C on a remarqué la disparition de tous les carbonates due à la décomposition et la transformation totale des carbonates métalliques en oxydes.

IV.4.6. Analyses thermiques (ATG/ATD/DSC)

L'importance des analyses thermiques des boues par ATG/DSC attirent l'attention de plusieurs chercheurs ces dernières années [112 - 113]. Ces techniques peuvent nous fournir de nombreuses informations importantes sur la pyrolyse de la matière organique, l'énergie dégagée, et la nature des gaz produits lors de la calcination tel que H_2 , CO , CO_2 et CH_4 [114, 115]. Les analyses thermiques par ATG/ATD/DSC ont été effectuées sur les deux boues des stations de Sétif et Jijel, nous avons constaté que la perte de masse évolue dans les deux boues de façon presque

identique, à des températures inférieure à 300°C la perte de masses été de 8,24 % et 7,69 % accompagner avec un pic endothermique respectivement dans les boues de Sétif et Jijel, cette perte est due à l'évaporation de l'eau existante dans les échantillons, ce qui signifie que la boue de Sétif est légèrement plus humide que celle de Jijel. La deuxième perte de masse avec un pic exothermique, été à des températures inférieure à 720 °C avec des valeurs de 43,79 % et 24,54 % dans les boues de Sétif et Jijel respectivement, ces résultats montrent que les boues de Sétif sont plus riches en matière organique. Et à partir de 720°C, la perte de masse avec un pic endothermique est de 13,77 % et 14,77 % pour les deux boues de Sétif et Jijel respectivement. Ce qui signifie qu'au-delà de cette température les boues des deux stations contiennent presque les mêmes quantités et les mêmes espèces minérales chimiques.

IV.4.7. Les paramètres cinétiques de l'étude non-isothermes

La détermination de l'énergie d'activation nous aide à mieux comprendre la nature des réactions par la mesure de la valeur d'énergie et le facteur pré-exponentiel. Les paramètres cinétiques de la combustion des deux boues de Sétif et Jijel ont été calculés sur la base des données de l'ATG. De nombreuses réactions se produisant simultanément lors de la décomposition thermique des boues, il est impossible de connaître le processus détaillé de chaque réaction individuelle. Mais ces dernières années, des approches proposées par plusieurs chercheurs ont permis d'estimer et de faire une relation entre l'énergie d'activation et la combustion, ainsi que la nature des gaz produits. Les valeurs d'énergies d'activation trouvées pour les deux boues de Sétif et Jijel sont en bonne accord avec les résultats trouvés dans la littérature. La déconvolution des pics de la combustion de la matière organique contenant dans ces boues a permis de constater que trois principales réactions de combustion se font dans l'intervalle de 200 °C à 600 °C.

Les boues	PIC			Energie		
	T ₁	T ₂	T ₃	E ₁	E ₂	E ₃
STEP Sétif	253,42	385,90	525,88	251,95	244,59	233,51
STEP Jijel	236,66	329,12	525,88	247,42	93,98	285,23

Les principaux composants organiques responsables de la combustion dans les boues sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine comme indiqué dans le deuxième chapitre, leurs intervalles de combustion sont, de 220 °C à 315°C avec une température maximale du pic de combustion au tour de 260 °C pour l'hémicellulose maximale du pic de combustion au tour de

355 °C pour la cellulose et de 200 °C à 600 °C avec une température maximale du pic de combustion au tour de 400 °C pour la lignine [116, 117].

Les trois principaux pics de la combustion après la déconvolution pour les deux boues sont :

- Le premier pic entre 200 °C et 310 °C pour les boues de Sétif, et entre 200 °C et 280 °C pour les boues de Jijel, correspond majoritairement à la combustion de l'hémicellulose vue que l'intervalle de températures et la valeur d'énergie d'activation de l'hémicellulose sont proches des valeurs trouvées dans les deux boues.
- Le deuxième pic entre 325 °C et 374 °C pour les boues de Sétif, et entre 310 °C et 344 °C pour les boues de Jijel ces intervalles de températures comprennent la combustion en grande partie de la cellulose.
- Le troisième pic entre 480 °C et 545 °C pour les boues de Sétif, et entre 447 °C et 508 °C pour les boues de Jijel ces intervalles de températures comprennent principalement la combustion de la lignine.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de la composition des boues en fonction de la température. La caractérisation des deux boues calcinées dans différentes températures allant de 200 °C à 1100 °C issues des deux stations d'épurations de Sétif et Jijel a été effectuée par FX, DRX, ATG, ATD et DSC, des mesures de la perte de masse, le taux des carbonates le pH ont été réalisées aussi, les paramètres cinétiques non isotherme et l'enthalpie ont été calculés.

La fluorescence X et la diffraction des rayons X ont montré que la plus grande quantité des métaux sont dans une forme minérale stable soit amorphe ou cristalline. Les boues issues des deux station d'El Eulma et Jijel et leurs cendres sont contaminées.

Les mesures de l'évolution du pourcentage des carbonates en fonction de température des deux boues indiquent que les boues et les cendre des boues de la station de Sétif sont plus riches en carbonates que les boues de la station de Jijel. L'évolution du taux de carbonate dans les deux boues est identique, au-delà de 800 °C tous les carbonates se décompose et se transforment en oxydes.

Les analyses thermiques montrent que les boues des deux stations d'épurations renferment des quantités importantes de la matière organique. L'oxydation de cette matière organique peut être exploitée comme source d'énergie. Les boues des deux stations contiennent presque les mêmes quantités et les mêmes espèces minérales chimiques.

Les mesures du pH des deux boues calcinées issues des deux stations d'épurations d'El Eulma et Jijel sont similaires, les valeurs évoluent de neutre à basique.

Références

Références

- [1] B. Aoun-Sebaiti, A. Hani, L. Djabri, H. Chaffai, I. Aichouri, N. Boughrira, J. Desalination and Water Treatment, 52 : 10-12 (2014) 2114-2119.
- [2] A. Kadi, J. Hydrological Sciences Journal. 42:2 (1997)191-197.
- [3] A.M. Hamiche, A. Boudghene Stambouli, S. Flazi, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 41 (2015) 261-276.
- [4] A. Hannachi, R. Gharzouli, Y. Djellouli Tabet, A. Daoud. J. Fundamental and Applied Sciences, 8: 3 (2016) 919-944.
- [5] A. Hamlat, M. Errih, A. Guidoum, J. Arabian Journal of Geosciences, 6 (2013) 2225–2236.
- [6] M. Irandoust, A.S. Tabriz, K.S. Tabriz, M.R. Forghani, J. Fundamental and Applied Sciences, 8: 2S (2016) 337-358.
- [7] R. Harder, G.M. Peters, S. Molander, N.J. Ashbolt, M. Svanstrom, J. Journal of life cycle assessment, 21: 1 (2016) 60-69.
- [8] Bouchaala. L, Charchar. N, Gherib. A. E, Algerian journal of arid environment, 7: 1 (2017) 84-95.
- [9] Zhentong Wang, Zhiqiang Gong, ZhenboWang, Peiwen Fang, Dong Han, Thermochemica Acta, 663 (2018), 137-144.
- [10] Xiangguo Li, Wenjuan Miao, YangLv, Yingbin Wang, Changsheng Gao, Dongbing Jiang, Thermochemica Acta, 666 (2018) 1-9.
- [11] Junnan Wu, Yanfen Liao, Yan Lin, Yunlong Tian,Xiaoqian Ma, Energy 185 (2019) 795-803.
- [12] Szymon Sobek, Sebastian Werle, Renewable Energy, 153 (2020) 962-974.
- [13] K. Bibby, J. Peccia, J. Environmental science & technology, 47: 4 (2013) 45-51.
- [14] L. Sahlstrom, A. Aspan, E. Bagge, M.L. DanielssonTham, A. Albihn, J. water research, 38: 8 (2004) 89-94.
- [15] K.L. Nelson, B.J. Cisneros, G. Tchobanoglous, J.L. Darby, J. water research. 38 (2004) 111-127.

- [16] R.D. Lumsden, J.A. Lewis, P.D. Millner, J. Phytopathology, 73 (1983) 1543–1548.
- [17] S. Lahsaini, M. Chatoui, A. Aguelmous, L. El Fels, L. Idrissi, S. Souabi, M. Zamama, M. Hafidi, J. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 17: 2 (2016) 139 – 149.
- [18] M.A. AbdEl-Mongy, M.S. Shukor, S. Hussein, A.P.K. Ling, N.A. Shamaan, M.Y. Shukor, J. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 16 : 4 (2015) 353 – 369.
- [19] S. Lahsaini, L. Idrissi, S. Souabi, L. El Fels, A. Aguelmous, J. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 17 : 1 (2016) 001 – 011.
- [20] P.S. Hooda, D. McNulty, B.J. Alloway, M. Aitken, J. Sci. Food Agric, 73 (1997) 446–454.
- [21] H. Sahraoui, R. Attia, H. Hamrouni, M. Hachicha, J. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8 : 1 (2016) 101-114.
- [22] O. Mokhtari, B. Nedjimi, M. Toumi, J. Roum. Chim.61 (2016) 11-12.
- [23] E. Paul, P. Camacho, M. Sperandio, P. Ginestet, J. Process Safety and Environmental Protection, B4 (2006) 247-252.
- [24] N. Benkhoubi, S. Saber, A. Lebkiri, E. I Rifi, E. Fahime, J. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8: 2 (2016) 438-451.
- [25] S.M. Pyle, J.M. Nocerino, S.N. Deming, J.A. Palasota, J.M. Palasota, E.L. Miller, D.C. Hillman, C.A. Kuharic, W.H. Cole, P.M. Fitzpatrick, J. Environmental science & technology. 30: 1 (1995) 204-213.
- [26] <https://ona-dz.org/L-ONA-en-chiffres.html>.
- [27] Rahman, M.S., Parreno, M., Bosi, R., Paya-Perez, A.B. & Larsen, B, Fresenius, Journal of Analytical Chemistry, 360 (1998) 556-563.
- [28] Sulkowski, W. & Rosinka, A, Journal of Chromatography A, 845 (1999) 349-355.
- [29] Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S. & Quinn, J.G, Environment Science and Technology, 18 (1984) 580-587.

- [30] Jauzein, M., Feix, I. & Wiart, J. Les micropolluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épurations urbaines, pp. 222, Rapport de L'ademe-IRH environnement, (1995).
- [31] O. Georgaud V., Particules magnétiques et métaux lourds dans l'environnement : le système de l'étang de Berre - DEA « Géosciences de l'Environnement », Université d'Aix-Marseille III, (1993).
- [32] Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M., Mocquot B, Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épurations. Angers, agence de transition écologique (Ademe), (1995) p 209.
- [33] Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C, Chemosphere, 53 (2003) 1201–1210.
- [34] Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Keirsbulck, M., Mouchel, J.-M, Phys. Chem. Earth Parts ABC, 36 (2011) 500–505.
- [35] Algerian national sanitation office, <https://ona-dz.org/IMG/pdf/-120.pdf>.
- [36] T. Bridle; L. Molinari; D.S. Skrypsi-Mantele, P. Ye. J. Mills, Water Science and Technology, 41 (2000) 31-36.
- [37] Smit H, Pollution prevention policies for agricultural soils in the Netherlands (Ministry of Agriculture Nature Management and Fisheries), Ede (Pays Bas), (1997).
- [38] Cabinet A. Andersen, Situation du recyclage des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde, agence de transition écologique (Ademe), (1999).
- [39] Tremel-Schaub, A. et I. Feix. Contamination des sols. Transferts des sols vers les plantes. Paris : EDP Sciences/ agence de transition écologique (Ademe), (2005).
- [40] Foy C.D, Chaney R.L, White M.C, The Annual Review of Plant Biology, 29 (1978) 511–566.
- [41] G.Ranjan Rout, P Das, EDP Sciences, 23 (2003) 3-11.
- [42] H. Kassaoui, M. Lebkiri, A. Lebki, H. Rif, A. Badoc, A. Douira, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 148 (2009) 77-92.
- [43] Bjerre G.K, Schierup H.H, Uptake, Plant and Soil, 88 (1985) 57–69.
- [44] Z.H, Baker A.J.M, Wong M.H, Willis A.J, The new phytologist, 136 (1997) 469–480.

-
- [45] Bergkvist P, Jarvis N, Berggren D, Carlgren K, *Agric Ecosyst Environ*, 97 (2003) 167–179.
- [46] Rui Li, Han Wu, Jing Ding, Weimin Fu, Lijun Gan & Yi Li1, *Mercury Scientific Reports nature*, 7 (2017) 46545 DOI:10.1038/srep46545(2017).
- [47] Brown, P.H, Welch, R.M, Cary, E.E, Nickel, *Plant Physiology*, 85 (1987) 801–803.
- [48] Marie Rue, *Hyper accumulation du nickel sur des substrats élaborés pour l’agronomie*, thèse doctorat, Université de Lorraine juin 2017.
- [49] ES. Wintergerst, Silvia Maggini, Dietrich H Hornig, *Annals of Nutrition and Metabolism*, 51 (2007) 301-23.
- [50] Gyana Rout, Premananda Das. *Effect*, *EDP Sciences*, 23 (2003) 3-11.
- [51] Ambroise MARTIN, *Apports nutritionnels conseillés pour la population française*. Ed Lavoisier, Tec & Doc. 2001.
- [52] B.E. Kim, T. Nevitt and D.J. Thiele, *Nat. Chem. Biol*, 4 (2008) 176-185.
- [53] K. Gerak, M.J. Farquharson, D.A. Bradley, *Phys. Med .Biol*. 47: 13 (2002) 2327–2339.
- [54] Ningbo Gao, Juanjuan Li, Benyu Qi, Aimin Li, Yue Duan, Ze Wang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 43–48.
- [55] L. Shen, D. k. Zhang, *Fuel* 84 (2005) 809-815.
- [56] M. Munoz, M.F. Gomez-rico, R. Font, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 (2013) 261-267.
- [57] G. Yildiz, M. Pronk, M. Djokic, K.M. van Geem, F. Ronsse, R. van Duren, W. Prins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 (2013) 343-351.
- [58] Werther. J, Ogada. T, *Prog. Energy Combust. Sci*, 25 (1999) 55–116.
- [59] Spliethoff. H, *Power Generation from Solid Fuels* (2010). Springer, Germany.
- [60] Garcia. G, Aruazo. J., Gonzalo. A, Sanchez. J.L, Abrego. J, *Chem. Eng. J*, 222 (2013) 345–352,
- [61] A. Magdziarz, S. Werle, *Waste Management*, 34 (2014) 174–179.

-
- [62] Viana. M.M, Melchert. M.B.M, Morais. L.C, Buchler. P.M, Dweck. J, J. Thermal Anal. Calorim, 106 (2011) 437–443.
- [63] Varol. M, Atimtay. A.T, Bay. B, Olgun, Thermochim. Acta, 510 (2010) 195–201.
- [64] Magdziarz. A, Wilk. M, Energy Convers. Manage, 75 (2013) 425–430.
- [65] Wu. H, Hanna, M.A. Jones, D.D, Waste Manage. Res. 30 (2012) 1066–1071.
- [66] Scott. S.A, Dennis. J.S, Davidson. J.F, Hayhurst. A.N, Fuel, 85 (2006) 1248–1253.
- [67] Lee. H.S, Bae. S.K, J. Mater. Cycles Waste Manage, 11 (2009) 203–207.
- [68] Ana Belén Hernández, Felix Okonta, Ntuli Freeman, Journal of Environmental Management 196 (2017) 560-568.
- [69] Kwon, E.E, Yi, H., Kwon, H.-H, J. Environ. Manag, 128 (2013) 435-440.
- [70] Magdziarz, A, Werle, S, Waste Manag, 34 (2014) 174-179.
- [71] Nowicki. L, Ledakowicz. S, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 110 (2014) 220-228.
- [72] Aimin Ji, Shuting Zhang, Xuebin Lu, Yong Liu, Waste Management, 30: 7 (2010) 1225–1229
- [73] Jonas Wielinski, Christoph .R. Müller, Andreas Voegelin, Eberhard Morgenroth, and Ralf Kaegi, Energy Fuels,32 (2018)10656-10667.
- [74] Yang. H, Yan. R, Chen. H, Ho. Lee. D, Zheng. C, Fuel, 86 (2007) 1781-1788.
- [75] Benjamin Batiot, Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d’incendie, these doctorat, 19 septembre 2014, université Poitiers, France.
- [76] W. Cheurfi, H. Bougherara, B. Kebabi, J. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 17 (2016) 27-34.
- [77] N.T. Hieu, B.K. Lee, J. Atmospheric Research, 98 (2010) 2-4.
- [78] R. Fernández-Camacho, S. Rodríguez, J. De la Rosa, A.M. Sánchez de la Campa, A. Alastuey, X. Querol, Y. González-Castanedo, I. Garcia-Orellana, S. Nava, J. Atmospheric Environment, 61 (2012) 507-517.

-
- [79] A.S. Oliveira, A. Bocio, T.M. Beltramini Trevilato, A.M. Magosso Takayanagui, J.L. Domingo, S.I. Segura-Muñoz, J. Environmental Science and Pollution Research-International, 14: 7 (2007) 1614-7499.
- [80] M.E.A. Bendaha, B. Meddah, H.A. Belaouni, M.Mokhtar, A. Tirtouil, J. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8 (2016) 1146-1165.
- [81] H.W. Mielke, J. Environmental geochemistry and health, 38 (2016) 987-999.
- [82] L.J. Kristensen, J. Atmospheric environment, 111 (2015) 195-201.
- [83] S. Marref, thèse Doctorat en sciences, Hygiène et Sécurité Industrielle Option: Gestion des Risques, Université Hadj Lakhdar de Batna. (2013).
- [84] I.A. Stefanescu, J. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 16: 1 (2015) 093 – 097.
- [85] Joo-HwaTay et al, Utilization, Resources conservation and recycling, 6 (1992) 191-204.
- [86] Jingtao Han et al, Advanced Materials Research, 156 (2010) 939-942.
- [87] Françoise Pierrisnard et Jean-Paul Ambrosi, Déchets Sciences et Techniques, 4 (1996) 31-34.
- [88] Lynn. C.J, Dhir. R.K, Ghataora. G.S, West. R.P, Construction and Building Materials, 98 (2015) 767-779.
- [89] Tamer Karayildirim, Jale Yanik, Mithat Yuksel, Henning Bockhorn, Fuel, 85 (2006) 1498–1508.
- [90] Vincent Bouineau. “Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme et isobare des solides. Application au sulfate de lithium monohydrate et au carbonate de calcium”. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Thèse doctorat (1998).
- [91] Schwarz-S.U, Herzig P.M, Springer, Heidelberg, Germany, 11 (2002) 170-171.
- [92] K. Souhila, « Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse (2005).
- [93] Tack F. M et al, Environmental Pollution, 91 (1996) 199-208.

-
- [94] Tack F. M., et al, *Talanta*, 44 (1997) 2185-2192.
- [95] C.K. Loong et al, *Structural, J of Alloys Compounds*, 250 (1997) 356–359.
- [96] S. Cava et al, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 102–108.
- [97] Igor Levin, and David Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*,81(8), (1998), 1995–2012.
- [98] Rodriguez-navarro et al, *American Mineralogist*, 94, (2009), 578–593.
- [99] F.M, Wahle, R.E, Grim, R.B, *Grab: Phase The American Mineralogist*, 46 (1961) 196-208.
- [100]Munasir., Zainul Arifin Imam Supardi., Mashadi., Zumrotun Nisa., Diah Hari Kusumawati., Nugrahani Primary Putri., Ahmad Taufiq., Sunaryono., Nurul Hidayat., Darminto,*J. Phys.: Conf. Ser.*1093 (2018) 12-25.
- [101]Durand C, *Caractérisation physico-chimique des produits de l’assainissement pluvial origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques*, Université de Poitiers, Thèse (2003).
- [102]Bagreev A et al, *Pore structure, Carbon*, 39 (2001), 1971-1979.
- [103]Zhang F. S et al, *The Science of the Total Environment*, 264 (2001) 205-214.
- [104]P. Stasta, J. Boran, B. Ladislav, S. Petr, O. Jaroslav, *Applied Thermal Engineering*, 28 (2006) 1420–1426.
- [105]J. Werther, T. Ogada, *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1999) 55–116.
- [106]Daniel Gauthier, Souhila Kribi, Blandine Bournonville, Sandrine Bailliez, Stéphane Abanades, et al..*Vaporisation et/ou stabilisation de métaux lourds au cours du traitement thermique de déchet : cas des déchets ménagers solides et des boues de dragage. DECHETS : SCIENCES ET TECHNIQUES*, 2007, p. 20-29.
- [107]RECORD, *Etat de l’art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées. Cas du cadmium, du mercure et du plomb*, 2002, 214 p, n°00-0220/1A.
- [108]R. Wim, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 9–15.
- [109]Leguan Zhang, Bo Xiao, Zhiquan Hu, Shiming Liu, Gong Cheng, Piwen He, Lei Sun,

Waste Management 34 (2014) 180–184.

[110] Aneta Magdziarz, Sebastian Werle, Waste Management, 34 (2014) 174–179.

[111] Y.W. Huang et al, Chemical Engineering Journal, 298 (2016) 154–161.

[112] O. Francioso, M.T. Rodriguez-Estrada, D. Montecchio, C. Salomoni, A. Caputo, D. Palenzona, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 740-746.

[114] S.A. Scott, J.S. Dennis, J.F. Davidson, A.N. Hayhurst, Fuel, 85 (2006) 1248-1253.

[115] C. Casajus, J. Abrego, F. Marias, J. Vaxelaire, J.L. Sánchez, A. Gonzalo, Chemical Engineering Journal, 145 (2009) 412-419.

[116] J. de Oliveira Silva, G.R. Filho, C. da Silva Meireles, S.D. Ribeiro, J.G. Vieira, C.V. da Silva, D.A. Cerqueira, Thermochimica Acta, 528 (2012) 72-75.

[117] L. Nowicki, S. Ledakowicz, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 110 (2014) 220–228.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de caractériser les boues issues de quelques stations d'épurations de l'est Algérien en vue de les valoriser. Nous avons travaillé sur trois boues issues des trois stations d'épurations des trois villes de Batna El Eulma et Jijel.

En premier lieu, nous avons caractérisé les trois boues en vue de les valoriser à l'épandage agricole. Les boues ne peuvent pas être épandues si elles contiennent des pourcentages élevés des micropolluants. Les éléments traces métalliques sont les principaux micropolluants dans la composition des boues. Les résultats d'analyses par fluorescence X ont montré que les trois boues contiennent des pourcentages élevés des éléments traces métalliques. La boue de la station de Batna est contaminée par le cadmium, le chrome, le plomb et le zinc. La boue de la station d'El Eulma est contaminée par le chrome, le cuivre et le zinc. La boue de la station de Jijel est contaminée par le chrome. La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer quelques phases cristallines présentes dans les trois boues. Principalement le carbonate de calcium, le dioxyde de silicium et l'oxyde d'aluminium sont présents dans les trois boues. Ces boues ne peuvent pas être épandues directement sur les sols.

En deuxième lieu, nous avons effectué une étude de l'évolution de la composition des boues en fonction de la température. Cette étude a été effectuée sur les boues issues des deux stations d'épurations des villes d'El Eulma et Jijel. La calcination des deux boues a été réalisée dans l'intervalle de température allant de 200 °C à 1100 °C avec un pas de 100 °C. L'évolution de la composition des boues a été caractérisée par la fluorescence X et la diffraction des rayons X. Des analyses thermiques (ATG/ATD/DSC) ont été effectuées aussi. Ces dernières nous ont permis de calculer les paramètres cinétiques de la combustion des deux boues. L'analyse par fluorescence X des deux boues a montré que l'évolution de la concentration des ETM en fonction de la température reste presque stable jusqu'à 800°C. L'analyse des données obtenues à partir des spectres de diffraction des rayons X des deux boues montre l'existence de trois phases cristallines : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), le carbonate de calcium ($CaCO_3$) et l'oxyde de silicium (SiO_2). Ces phases ont subi des transitions en fonction de la température au-delà de 700 °C. Les analyses thermiques par ATG/ATD/DSC nous ont permis de déterminer la perte de masse en fonction de la température de calcination des deux boues. Cette perte dans la masse nous a aidé à mieux comprendre l'intervalle de température responsable de l'évaporation et la combustion des différents constituants. Ces analyses nous ont permis aussi de calculer l'énergie d'activation des deux boues, les valeurs trouvées, sont en bon accord avec les résultats

trouvées dans la littérature. L'évolution du pourcentage des carbonates en fonction de température indiquent que les boues et les boues calcinée renferment une quantité importante des carbonates jusqu'à 800 °C. au-delà de cette température tous les carbonates se transforme en en oxydes. L'évolution du pH dans les deux boues en fonction de la température est similaire, les valeurs évoluent de neutre à basique en fonction de la température. La calcination des boues conduit à la décomposition de la matière organique et la concentration des minéraux dans les boues, ce qui explique l'accroissement du caractère basique dans les températures au-delà de 500 °C.

L'ensemble des résultats obtenus peuvent être considérés comme une voie de caractérisation avant choisir le domaine adéquat pour la valorisation des boues

En perspective, nous envisagerons d'étudier la possibilité de minimiser le taux des micropolluants dans les boues. Ainsi que l'extraction des composants bénéfiques à partir des boues tel que le phosphore.

Résumé

Le traitement des eaux usées dans les stations d'épuration permet de séparer une eau épurée d'un résidu secondaire appelé les boues. Ces résidus sont riches en matière organique, azote, phosphore ainsi qu'en oligo-éléments. Une saine réutilisation de ces boues dans l'épandage ou autres domaines nécessite une bonne caractérisation.

L'objectif de cette thèse de doctorat est la caractérisation des boues issues des stations d'épuration des eaux usées de l'est Algérien.

La première partie a été consacrée à l'étude et la caractérisation des boues issues des trois stations d'épurations de Batna, Jijel et Sétif pour prévoir leur valorisation dans l'épandage agricole.

La deuxième partie de cette thèse a été portée sur l'évaluation de l'influence de la température de calcination sur la composition des boues ainsi que la détermination des paramètres cinétiques non-isotherme, deux boues ont été choisies pour cette étude, celles des stations des villes de Sétif et de Jijel.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont prometteurs pour choisir une bonne voie de valorisation des boues selon leurs compositions dans les domaines adéquats tels que, l'agriculture ou l'industrie des matériaux de construction.

Mots clés : *Station d'épuration, boues, diffraction des rayons X, caractérisation, calcination.*

Abstract

The treatment of wastewater in wastewater treatment plants separates purified water from a secondary residue called sludge. These residues are rich in organic matter, nitrogen, phosphorus and trace elements. A healthy reuse of this sludge as fertilizer or in other areas requires good characterization.

The objective of this doctoral thesis is the characterization of sewage sludge issues from some wastewater treatment plants in eastern Algeria.

The first part was devoted to analyze and characterization of sewage sludge issues from three wastewater treatment plants of Batna, Jijel and Sétif, in order to study the reuse of those sludge as fertilizer.

The second part of this thesis was focused on the evaluation of the influence of the calcination temperature on the composition of sludge as well as the determination of non-isothermal kinetic parameters, two sludge were chosen for this study, and those are from wastewater treatment plants of Sétif and Jijel.

The results obtained during this study are promising for choosing a good way of recycling sludge according to their compositions in the appropriate fields such as agriculture or the construction materials industry.

Keywords: *wastewater treatment plant, sewage sludge, characterization, X-ray diffraction, calcination*

ملخص

تفصل معالجة المياه المستعملة في محطات معالجة مياه الصرف الصحي المياه النقية عن المخلفات الثانوية التي تسمى الحمأة. هذه المخلفات غنية بالمواد العضوية والنيتروجين والفوسفور وكذلك اثار المعادن. تتطلب إعادة الاستخدام الصحي لهذه الحمأة في الزراعة أو ميادين أخرى توصيفاً جيداً..

الهدف من رسالة الدكتوراه هذه هو توصيف الحمأة الناتجة عن محطات معالجة مياه الصرف الصحي في بعض محطات شرق الجزائر..

خصص الجزء الأول لدراسة وتوصيف الحمأة من محطات التنقية الثلاث باتنة وجيجل وسطيف من أجل التخطيط لاعادة استعمالها في تطبيقات الأراضي الزراعية..

ركز الجزء الثاني من هذه الرسالة على تقييم تأثير درجة حرارة التكليس على تكوين الحمأة، وتم اختيار حمأة لهذه الدراسة ، تلك الخاصة بمحطات مدينتي سطيف وجيجل..

النتائج التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة واعدة لاختيار طريقة جيدة لإعادة تدوير الحمأة وفقاً لتركيباتها في المجالات المناسبة مثل الزراعة أو صناعة مواد البناء..

الكلمات المفتاحية :

محطات معالجة المياه, الحمأة, تحديد و دراسة الخصائص, حيود الاشعة السينية, كلسنة.